**ВІЛЕНСЬКИЙ В. О.**

# ПОЛІМЕРИ: СИНТЕЗ, МОДИФІКАЦІЯ, ДОСЛІДЖЕННЯ

*за матеріалами лекцій на природничому факультеті*
Житомирського державного університету імені Івана Франка

УДК 544.777(075.8)
П 50

*Рекомендовано до друку вченою радою Житомирського державного університету імені Івана Франка (протокол № 8 від 26 квітня 2024 р.)*

**Рецензенти:**
**Демченко В.Л. –** доктор хімічних наук, старший дослідник, провідний науковий співробітник відділу зварювання пластмас Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України.
**Стухляк П.Д. –** доктор технічних наук, професор, заслужений винахідник України, академік інженерної Академії наук України, професор кафедри комп'ютерно-інтегрованих технологій Тернопільського національного технічного університету імені Івана Пулюя.
**Свердліковська О.С.** – доктор хімічних наук, професор, в.о. декана факультету економіко-гуманітарних наук та права ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», професор кафедри технології палив, полімерних та поліграфічних матеріалів.
**Листван В.В.** – кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії Житомирського державного університету імені Івана Франка.

П 50 Віленський В.О. Полімери: синтез, модифікація, дослідження : навчальний посібник. Житомир: Вид-во ЖДУ ім. І. Франка, 2024. – 348 с. : іл.

ISBN 978-966-485-296-5

УДК 544.777(075.8)
П 50

© Віленський Володимир, 2024
© Житомирський державний університет імені Івана Франка, 2024

ISBN 978-966-485-296-5

*Присвячується*
*мої дружині* ***Людмилі***
*без допомоги та віри якої в те, що я можу виконати цю роботу, вона навряд мала б місце,*
*генію і людині Ліпатову Юрію Сергійовичу та*
*Інституту Хімії Високомолекулярних Сполук*
*Національної Академії Наук України*

Моя вдячність за запрошення в часи між наукою і невизначеністю до Житомирського державного університету імені Івана Франка кандидату хімічних наук Чумаку Володимиру Валентиновичу, кандидату педагогічних наук Анічкіній Олені Василівні, кандидату хімічних наук Листвану Віталію Володимировичу, кандидату хімічних наук Кусяк Наталії Володимирівні, кандидату хімічних наук Камінському Олександру Миколайовичу та всім співробітникам кафедри хімії природничого факультету за сприятливі умови для праці над посібником.

Вдячний співробітникам Інституту хімії високомолекулярних сполук Національної академії наук України: доктору хімічних наук Демченку Валерію Леонідовичу, член-кореспонденту, доктору хімічних наук Файнлейбу Олександру Марковичу, кандидату хімічних наук Григорьєвій Ользі Петрівні, кандидату хімічних наук Старостенко Ользі Миколаївні, які своїми знаннями і добротою сприяли виконанню цієї праці.

**ЗМІСТ**

ЗМІСТ ..... 4
ДО ЧИТАЧІВ ..... 8
ВСТУП. ІСТОРИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ГЕНЕЗИСУ НАУКИ ПРО ПОЛІМЕРИ ..... 10
РОЗДІЛ 1. ХІМІЯ ПОЛІМЕРІВ ..... 15
Підрозділ 1. КЛАСИФІКАЦІЯ ПОЛІМЕРІВ ..... 15
Підрозділ 2. МЕТОДИ СИНТЕЗУ ПОЛІМЕРІВ ..... 18
Підрозділ 3. ПОЛІКОНДЕНСАЦІЯ ..... 19
Підрозділ 4. РАДИКАЛЬНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ..... 26
Підрозділ 5. ІОННА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ..... 33
Підрозділ 6. СТЕРЕО-СПЕЦІФІЧНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ЦИГЛЕР-НАТТА ..... 37
Підрозділ 7. ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПОЛІМЕРІВ ..... 42
Підрозділ 8. ДЕСТРУКЦІЯ ТА СТАБІЛІЗАЦІЯ ПОЛІМЕРІВ ..... 48
Підрозділ 9. ПРИРОДНІ ПОЛІМЕРИ ТА ОЛІГОМЕРИ І ЇХ ПОХІДНІ ..... 53
РОЗДІЛ 2. ФІЗИКО-ХІМІЯ ПОЛІМЕРІВ ..... 62
Підрозділ 10. ОСНОВИ ФІЗИКО-ХІМІЇ ПОЛІМЕРІВ ..... 62
Підрозділ 10. КОНФІГУРАЦІЯ ТА КОНФОРМАЦІЯ МАКРОМОЛЕКУЛ ..... 64
Підрозділ 11. РЕЛАКСАЦІЙНІ ПЕРЕХОДИ У МАКРОМОЛЕКУЛАХ ..... 75
Підрозділ 12. АГРЕГАТНІ ТА ФАЗОВІ СТАНИ ПОЛІМЕРІВ ..... 83
Підрозділ 13. РОЗЧИНИ ПОЛІМЕРІВ ..... 91
Підрозділ 14. РЕОЛОГІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК ..... 96
Підрозділ 15. ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНИХ МАС (ММ) ПОЛІМЕРІВ ..... 99
15.1. Вимірювання в’язкості розведених розчинів полімерів ..... 102
15.2. Капілярні віскозиметри для вимірювання в’язкості ..... 103
15.3. Загальна теорія хроматографії ..... 107
Підрозділ 16. ТЕРМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРІВ ..... 111
16.1. Термогравіметрія ..... 112

16.2. Методи диференційно термічного аналізу ..... 115
Підрозділ 17. ТЕРМОМЕХАНІЧНИЙ АНАЛІЗ ПОЛІМЕРІВ ..... 118
Підрозділ 18. ЗАСАДИ ІНФРАЧЕРВОНОЇ ФУРЬЄ-СПЕКТРОСКОПІЇ ПОЛІМЕРІВ ..... 124
Підрозділ 19. РЕНТГЕНОГРАФІЯ ТА РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІМЕРІВ ..... 128
Підрозділ. 20. ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРІВ ..... 132
Підрозділ. 21. МЕТОДИ ПОПЕРЕДНЬОГО ВИЗНАЧЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРІВ ..... 136
Підрозділ 22. ПЕРЕДБАЧЕННЯ НОВИХ МАТЕРІАЛІВ – СУЧАСНИЙ ТРЕНД ПОЛІМЕРНОЇ НАУКИ ..... 151
Підрозділ 23. КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ МОЛЕКУЛЯРНИХ ТА ПОЛІМЕРНИХ СПОЛУК ТА ВИЗНАЧЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ..... 158
23.1. Хімічні та фізичні складові формування квантової хімії ..... 158
23.2. Моделі хімічних сполук як складова комп'ютерної хімії та квантового синтезу в загальному розумінні ... 161
РОЗДІЛ 3. ТЕХНОЛОГІЯ МОДИФІКАЦІЇ І ПЕРЕРОБКИ ПОЛІМЕРІВ ..... 170
Підрозділ 24. ОСНОВНІ МЕТОДИ ПЕРЕРОБКИ, ЛИТТЯ ТА УТИЛІЗАЦІЇ ПОЛІМЕРІВ У 21-У СТОРІЧЧІ ..... 170
24.1 Історичні перспективи у розвитку науки та технології полімерних сумішей ..... 170
24.2. Нові принципи створення полімерних композитів ..... 173
Підрозділ 25. ЗАСТЕРЕЖЕННЯ, ЩОДО РОЗВИТКУ НАУКОВОГО, НАУКОВО-ТЕХНІЧНОГО ТА ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСІВ З ЗАЛУЧЕННЯМ СИНТЕТИЧНИХ ПОЛІМЕРІВ, З ЯКИМИ АВТОР ЗВЕРТАЄТЬСЯ ДО КОЛЕГ ..... 186
СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ..... 193
ПРАКТИЧНИЙ ДОДАТОК АКАДЕМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ПОЛІМЕРІВ ..... 202

Практичний додаток 1: Особливості структурування сітчастих поліуретанів, зшитих іонами міді та їх комплексами з краун-етерів. ..... 202
Практичний додаток 2. Структура та діелектричні властивості металовмісних природовідновлюваних кополімерів, підданих дії магнітного поля. ..... 206
Практичний додаток 3. Структура та теплоємність поліметакрилової кислоти, синтезованої в постійних магнітних полях. ..... 211
Практичний додаток 4. Вплив поліуретанової матриці на структуру та властивості поліанілінових композитів ..... 215
Практичний додаток 5. Isotactic polymerization of α-olefinfs: sterioregulation for different reactive chain ends ..... 219
Практичний додаток 6. Дослідження методом Фур'є-ІЧ спектрів хімічної взаємодії між реакційноздатними полімерами при синтезі термоеластопластів ..... 222
Практичний додаток 7. Дослідження реакційноздатних напівпродуктів поліепоксидів і поліуретанів на основі ріпакової олії. ..... 225
Практичний додаток 8. Синтез кополіуретанів на основі похідних целюлози. ..... 230
Практичний додаток 9. Про роль іонних центрів в процесі сегрегації в сегментованих поліуретанах. ..... 234
Практичний додаток 10. Релаксаційні явища в сумішах на основі поліетилентерефталату. ..... 238
Практичний додаток 11. Композиції поліанілін кристалізуючийся поліуретан: синтез, структура та деякі властивості. ..... 243
Практичний додаток 12. Дослідження впливу природи розчинника на структуру та властивості поліаніліну. ..... 249
Практичний додаток 13. Властивості композицій на основі вторинного поліетилену, що містять додатки кополімерів етилену з вінілацетатом. ..... 255

Практичний додаток 14. Структура, властивості та особливості старіння поліметилметакрилату, синтезованого у постійному магнітному полі. ..... 262
Практичний додаток 15. Дослідження термічних та в'язкопружних властивостей еластомерів етилену та БМС- каучуків. ..... 269
Практичний додаток 16. Вплив постійних електричного та магнітного полів на структуру і термомеханічні властивості композитів на основі епоксидного полімеру і оксиду Fe (III) або Al(III). ..... 275
Практичний додаток 17. ІЧ-спектроскопічне дослідження особливостей хімічного модифікування кополімеру стирол-малеїновий ангідрид 3,5-біс(трифторметил)аніліном. ..... 286
Практичний додаток 18. Кореляції кристалічної структури та динамічних механічних властивостей нанокомпозитів ЕП-3%CdO, ЕП-3% (CdO + ПАНі). ..... 294
Практичний додаток 19. Діелектричні та електропровідні властивості композитів ЕП-$ME_2O_3$ та ЕП-$ME_2O_3$+ПАНі, сформованих у постійному магнітному полі. ..... 303
Практичний додаток 20. A criterion for microphase separation in segmented polyurethane and polyurethane ureas. ..... 312
Практичний додаток 21. Quantum molecular modelling for efficient chemical synthesis. ..... 322
Практичний додаток 22. Вплив магнітного та електричного полів на структуру та властивості наповнених полімерів. ..... 325
НАУКОВЦІ, РОБОТИ ЯКИХ ВИКОРИСТАНІ ДЛЯ УКЛАДАННЯ ПРАКТИЧНОГО ДОДАТКУ АКАДЕМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ПОЛІМЕРІВ ..... 344
ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА З ДОСЛІДЖЕННЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК ТА КОМПОЗИТІВ, НА ЯКІ АВТОР ЗВЕРТАЄ УВАГУ ЧИТАЧІВ ..... 345
СКОРОЧЕННЯ, ABBRAVIATIONS * ..... 346

## ДО ЧИТАЧІВ

Навчальний посібник «ПОЛІМЕРИ: СИНТЕЗ, МОДИФІКАЦІЯ, ДОСЛІДЖЕННЯ» не має собі подібних за структурою друкованих видань. Перша частина: «Хімія полімерів», «Фізико-хімія полімерів» та «Сучасні методи комп'ютерного моделювання олігомерних сполук» розраховані на студентів старших курсів університетів та закладів вищої освіти, зорієнтованих на засвоєння курсів: «Високомолекулярні сполуки», «Модифікація полімерів», «Механізми органічних реакцій та молекулярний дизайн». В основу цієї частини покладено Програму для вступу до аспірантури провідного інституту в визначеній галузі знань ІХВС АН України. Автор багато років присвятив науковій діяльності у галузі хімії, фізико-хімії, хімії та фізики полімерів в цій науковій установі, при тому, що час від часу приділяв увагу педагогічній практиці з викладання окремих частин курсу «Високомолекулярні сполуки» та «Фізичні основи теплових і релаксаційних явищ в полімерах».

Знайомство зі студентами, які запрошувались для виконання дипломних робіт у відділі Модифікації полімерів ІХВС та з такими, що поступали до автора в аспірантуру, показало, наскільки мало молоді фахівці знайомі зі специфікою повсякденної праці в академічних, в загальному розумінні, наукових лабораторіях. Тому іншою метою було бажання познайомити студентів з алгоритмом виконання певного наукового дослідження, і саме вирішенню цієї проблеми слугує Практичний додаток «Академічних досліджень високомолекулярних сполук» до розділів першої частини навчального посібника. В додатку представлені адаптовані наукові статті визначних вчених України та Світу, що були опубліковані у поважних журналах з хімії, фізико-хімії та фізики полімерів в Україні та за кордоном.

В процесі роботи над рукописом стало зрозумілим, що стандартна Програма університетського підручника застаріла. На теперішний час позитивний вплив розвитку суспільства вимагає проникнення Комп'ютерної хімії та Програмного забезпечення у науковий процес. Моделювання хімічних реакцій, створення мономерів і полімерів та дослідження з

передбачення їх властивостей стало можливим унаслідок доступності сучасного Програмного Забезпечення (ПЗ). Відповіддю на це стала поява у навчальному посібнику підрозділи 21 та 22, де викладено «Методи попереднього визначення властивостей полімерів» та «Передбачення нових матеріалів». Підрозділ 23 (1 та 2) – «Комп'ютерне моделювання молекулярних та полімерних сполук та визначення їх властивостей» є напрямком для зелених технологій 21 століття. Відповіддю на стрімко зростаючі загрози нашій цивілізації внаслідок зміни клімату та забрудненню оточуючого середовища, основними джерелами якого є хімічні технології і відходи полімерів, стали Підрозділ 24 «Основні методи переробки та лиття полімерів та їх утилізація у 21-у столітті» та Підрозділ 25 – «Застереження щодо розвитку наукового, науково-технічного та технологічного процесів із залученням синтетичних полімерів».

На думку автора, ці теми будуть сприяти зростанню розуміння студентів, аспірантів, а в майбутньому вчених та практиків з використання полімерів та їх композитів, до нашої відповідальності за те, що ми створюємо в освітньому, науковому та виробничому процесах, і це, на думку автора, сприятиме зростанню толерантного відношення до нашої цивілізації.

Автор з вдячністю прийме зауваження та пропозиції з покращення певних розділів або введення нових, щоб зробити навчальний посібник корисним студентам старших курсів та іншим фахівцям, які цікавляться дослідженнями в галузі Високомолекулярних сполук.

*Володимир Віленський*

*...and the experience is*
*the son of difficult mistakes,*
*...and the genius the friend, of paradox.*
V.Vilensky from A. Pushkin

## ВСТУП. ІСТОРИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ГЕНЕЗИСУ НАУКИ ПРО ПОЛІМЕРИ

Полімери: високомолекулярні сполуки (ВМС) – продукти хімічних технологій, рослинного та штучного походження, які складаються з багато чисельних ($10^3$-$10^6$) молекул або їх блоків (мономерів), що з'єднані хімічними зв'язками. На теперішній час полімери, окрім продуктів харчування, є найбільш поширеними речами, затребуваними постіндустріальним суспільством.

Дослідження Коліна Рассела та Геррилиін Робертс [1] з історії полімерної науки свідчать, що першим зразком у сучасному розумінні полімерного дослідження була робота Генрі Браконнот у 1830-х, коли він одночасно з Крістіан Шенбейн та іншими хіміками відкрили похідні натурального полімеру целюлози, наслідком чого вони і зараз виробляються, як частково кристалічні матеріали (мова їде про целулоїд та ацетат целюлози). У 1840-х роках Фрідріх Людерсдорф та Натанієль Хайворд незалежно відкрили, що додавання сірки до сирої натуральної гуми ( відомої ще з 1490 року як молоко дерев Гевея Бразиліїська) допомагає прибрати її липкість і надає твердість. Зараз багатьом водіям відомі шини Гудіїр для авто. Ця назва пов'язана з Чарльзом Гудіїром та Томасом Хенкоком, які у 1844р отримали патент США на вулканізацію натуральної гуми залученням сірки, чорного пігменту та тепла, внаслідок чого матеріал ставав твердим пружним і не плавким. У 1907 році Лео Бекеланд винайшов перший синтетичний пластик, який отримувався взаємодією термореактивного фенолу та формальдегіду і був названий Бакелітом.

Термін «polymer» був уведений в науку Джон-Якоб Берцеліусом в 1833 р, який був вражений спостереженнями Фарадея, який встановив, що етен та бутен відрізняються густиною, але мають подібний елементарний склад. Це

спонукало Берцеліуса поширити термін полімер на бензен ($C_6H_6$) що є тримером етену ($C_2H_2$) у його визначенні. Цікаво, для нас теперішніх, слова Штаудінгера, що він погоджується з визначенням Берцеліуса дефініції (визначення) *полімери* до вказаних сполук, і для нього полістирен є полімером стирену, але він заперечує використання цього терміну до продуктів реакції поліконденсації. Тим більше, що саме Штаудінгер був певен: продуктами поліконденсації є *макромолекули,* за що він через 30 років був визнаний Нобелевським лауреатом.

Залучення рентгенівських променів Г. Марком (1926-28роки) до дослідження макромолекул показало, що молекула може бути більша за кристалографічну ґратку. У 1929 року Корозерс дав загальне визначення дефініції полімер: це сполуки, «структура яких може бути представлена як R–R–R, де –R– є бівалентними радикалом, які *загалом нездатні до незалежного існування.*

Пізніше визначення зазнало певної модифікації [1-3]. Полімерна наука є достатньо новою дисципліною, яка має справу з еластомерами, термопластами, пластмасами, натуральними та синтетичними волокнами, гумою, покриттями, клеями, герметиками тощо. Всі ці матеріали і багато інших в наш час стали дуже поширеними, і наші знання про полімери свідчать, як динамічно розвинулась наука ВМС, зумовлена запитами індустріального суспільства за період з першої третини XIX століття до другої половини XX-го.

Синтетичні полімери на початок 30-х років XIX сторіччя ще не були ідентифіковані як полімери, хоча стирен був вперше отриманий Бонастре у 1831 ($–CH_2–CH(C_6H_5)$) як продукт перегонки рослинного бальзаму-storax і також не мав застосування. У 1839 Сімоном повторений синтез стирену показав, що зберігання цього продукту (рідини) протягом декількох місяців приводить до його твердднення [2]. І це узгоджується з терміном resin (смола), який тепер застосовують до полімерних напівпродуктів.

Генрі Регналт, який у 1835 році отримав сполуку ($–(CH_2–CHCl)_n–$ (*вініліденхлорид*), білий твердий продукт, який хіміки не знали, як використати. Але зміни стану стирену від рідини до її твердднення не пройшли повз уваги хіміків і

були застосовані перші фізико-хімічні методи впливу температури, додавання реакційно здатних речовин і тиску на продукти синтезу. У 1939 році у США докт. Семон використав пластифікатор і отримав один з найбільш вживаних на теперішній час еластичний ПВХ.

Існує думка, що деякі полімери одержували ще в першій половині XIX ст. Це були побічні та небажані, на той час, продукти «осмолення» основної хімічної реакції. Реакції подібні до тих, що зараз називають поліконденсацією та полімеризацією, що вели до утворення продуктів-смол, на той час, намагалися подавляти. Тому для полімерів ще іноді використовують термін resin – «смола». Як наука, хімія полімерів виникла лише після створення в 60-х роках XIX ст. хіміками А. Кекуле, Дж. Ван Хоффом та О. Бутлеровим як співавторами теорії хімічної будови органічних сполук, що і донині вважається науковою основою органічної хімії. Основу теорії становить ідея, відповідно до якої результати дослідження в ряду хімічних перетворень, характерних для тієї чи іншої сполуки, відкривають можливість встановити будову нової.

***Основні положення Теорії хімічної будови органічних сполук такі***:

• у хімічних сполуках атоми з'єднуються між собою у певному порядку відповідно до їх валентності, що визначає хімічну будову молекул;

• хімічні і фізичні властивості органічних сполук залежать як від природи і кількості атомів, що входять до їх складу, так і від структурної (конфігурації) будови молекул;

• до кожної емпіричної формули можна вивести певну кількість теоретично можливих структур (ізомерів);

• кожна органічна речовина має лише одну формулу хімічної будови, яка дає уявлення про властивості даної сполуки;

• у молекулах існує взаємний вплив атомів, як безпосередньо зв'язаних, так і безпосередньо незв'язаних один з одним [20]. Без сумніву, що викладений алгоритм ідентифікації і визначення властивостей органічної сполуки на той час був дійсно революційним.

В першій чверті XX-століття наука про високомолекулярні сполуки змінювалась головним чином під трендом пошуку методів синтезу каучуку, який повинен був замінити поліізопрен (продукт природнього походження). Очолювали ці дослідження хіміки Г. Бушард, У. Тилден, С. Лебедєв та інші. Незважаючи на успіхи у полімерному синтезі, молекулярна природа полімерів ще не усвідомлювалась хіміками. Процес зрушив завдяки успіхам Х . Штаудінгеру у поліконденсаційній полімеризації, яку він з самого початку трактував у термінах асоціативної теорії Т. Грехема, яку останній запропонував у1868р.

Т. Грехем вважав, що полімери є колоїдними агрегатами на зразок целюлози. Їх молекули мають невелику молекулярну масу і між собою пов'язані *міжмолекулярними* зв'язками. Х. Штаудінгер з самого початку своїх синтетичних досліджень в галузі поліконденсації був певен, що продукти синтезу – це довгі ланцюги атомів, що поєднані *ковалентними* зв'язками. Така ідея не зустріла сприйняття більшістю хіміків, в тому числі і тих, хто вже був нагороджений Нобелівською премією. Поєднання досліджень, в тому числі, результатів рентгеноструктурних досліджень продуктів полімеризації, про що сказано вище, перемогли нерозуміння колег, і в 1953р відбулось входження Х. Штаудінгера у коло Нобелівських лауреатів.

Зусилля хіміків в пошуку синтетичного прототипу природному поліізопрену почали приносити здобутки у розвитку теорії та практики високомолекулярних сполук. Роботи У. Корозерса розвинули представлення хіміків про поліконденсацію, а саме поняття про функціональність мономерів, знання і відмінності лінійної та тривимірної поліконденсації. Ці здобутки обумовили визначні результати, у синтезі хлоропренового каучуку разом з Дж. Ньюландом (1931р) та розробка метода синтезу поліаміду і формування з нього волокна «Найлон» (1937р).

Видатна роль розробці теорії принципово нових високомолекулярних сполук як речовин, що побудовані з макромолекул, належить Х. Штаудінгеру. А їх обґрунтування та розвиток у працях європейських та американських вчених

призвело до того, що високомолекулярні сполуки набули визнання, як *оригінальний окремий об'єкт* до досліджень науковим співтовариством хіміків та фізиків [9].

На теперішній час намагання визначити місце *високомолекулярних сполук* серед інших напрямків хімії, на нашу думку, є невдячним, оскільки органічна хімія є генезисом хімії високомолекулярних сполук, фізична та колоїдна хімії високомолекулярних сполук є відгалуженням класичної фізико-хімії. Неорганічну – можна напряму вважати з'єднуючим містком до органічної та елементоорганічної хімії, оскільки відомі високомолекулярні сполуки на основі Силіцію (Si), Сульфуру (S) та Карбону (C). В доповнення слід звернути увагу на дисперсні сполуки (оксиди металів, карбонанотрубки, волокна, сажі різної природи і таке інше), які виконують роль не лише наповнювачів високомолекулярних сполук, але є носіями функціональних властивостей на своїй поверхні, що є завданням *хімії поверхні*. Цей новий напрямок хімії, який бурхливо розвивається в останні два десятиліття, захоплюючи нові застосування від медицини до космічного матеріалознавства.

# РОЗДІЛ 1. ХІМІЯ ПОЛІМЕРІВ

## Підрозділ 1. КЛАСИФІКАЦІЯ ПОЛІМЕРІВ

Макромолекула як продукт синтезу (поєднання) мономерних одиниць є головною дефініцією хімії високомолекулярних сполук. Це дійсно так, адже макромолекулі як континууму молекул полімеру, притаманні такі феноменальні властивості, як еластичність, набухання, здатність до розчинності, кристалізації, переробки і на сам кінець піролізу.

***За походженням полімери поділяються на***: *природні* або натуральні, до яких відноситься, наприклад, білки, крохмаль, целюлоза, натуральний каучук, смоли природні, ненасичені масла рослин, як то сої, рапсу, коноплі, бавовни, неорганічні – графіт та сірка; *синтетичні* – утворені синтезом з низькомолекулярних речовин (мономерів), поліетилен з етилену, поліпропілен з пропену, полістирен із стирену, поліізопрен з ізопрену, полівінілхлорид з вінілхлориду. Це провідна група полімерів з застосування зараз у Світі. Їх синтез і технології дозволяють цілеспрямовано регулювати склад і властивості багатьох нових сполук; *штучні* – створюються з природних полімерів шляхом хімічних технологій та модифікації, як приклад, при взаємодії целюлози з нітратною кислотою утворюється *нітроцелюлоза, або* шляхом додавання Сульфуру при певній температурі до сирої натуральної гуми отримують поліізопреновий каучук.

Необхідно вже зараз на початку вивчення хімії полімерів прийняти, відповідно до номенклатури IUPAC [63], що реакційноздатна сполука з молекулярною масою (ММ) від ~ 100 до ~ 1000 г/моль, це *мономер*; від ~ 1000 до ~ 10000 г/моль – *олігомер*; і відповідно ~$10^4$ до $10^6$ це *полімер*. Всі інші назви цих сполук є відхиленням від номенклатури IUPAC.

Різке зростання виробництва та споживання органічних та елементоорганічнічних полімерних матеріалів відбулося за рахунок синтетичних полімерів — матеріалів, отриманих шляхом органічного синтезу продуктів крекінгу вуглеводнів, які є низькомолекулярними речовинами (мономери) більшість,

з яких не мають природних аналогів. Без полімерів вже не може обійтися постіндустріальне суспільство. За хімічною структурою полімери поділяються на: *лінійні полімери*, це такі, в яких макромолекули є довгими ланцюгами з мономерів однієї будови. Якщо мономери є послідовністю карбонію: лінійні карболанцюгові –C–C–C–C–C–C–C–C–, якщо в будові мономеру присутні молекули іншої природи (C–O, –N, –S–Si–O >P–) це лінійні *гетероланцюгові полімери*, як приклад –C–C–O–C–N–C–O···>COOH.

Полімери, в яких від ланцюга головних валентностей відходять бічні (рис. 1.1) ланцюги, при тому, що їх молекулярна маса і кількість не обмежується, мають назву *розгалужених*:

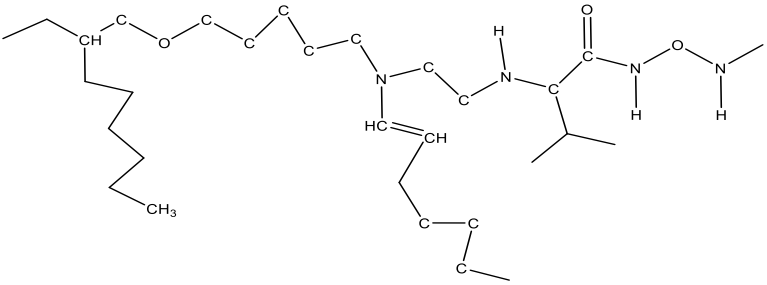
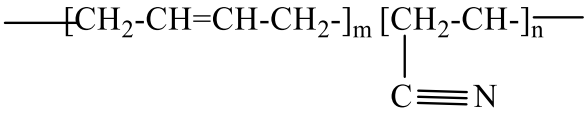


*Рис. 1.1. Модель розгалуженого полімеру*

*Лінійні змішані полімери*, в яких ланцюги кожного типу утворюють неперервні послідовності (блоки) молекулярної маси від~1000 до ≥ 10000 г/моль, мають назву *блок-кополімери*. Як приклад, наведено хімічну структуру синтетичного нітрильного каучуку з молекулярною масою блоків *m* та *n*:



*Сітчастими* або просторово зшитими називаються полімери, макроланцюги яких з'єднані з оточуючими сусідами хімічними зв'язками. Ступінь зшивки (густина сітки) визначається співвідношенням матричного полімеру до зшиваючого агенту та його функціональності, як це представлено на його моделі (рис. 1.2).

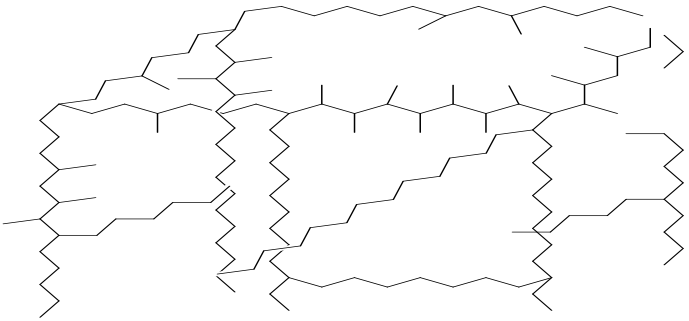


*Рис. 1.2. Модель сітчастого полімеру*

Подальшим розвитком сітчастих полімерів *є прищеплені кополімери*, макромолекули яких складаються з послідовностей декількох хімічно зв'язаних мономерних ланок як в ланцюгу головних валентностей, так і в бічних відгалуженнях. При цьому послідовності мономерів можуть відрізнятись (рис. 1.3), як за складом ($A_1$), будовою ($B_2$), так і функціональністю ($C_3$). Метою подібного багатостадійного синтезу високомолекулярних сполук є не лише їх хімічна модифікація, але й надання нових функціональних властивостей таким гетероланцюговим сполукам, запити на які висувають нові технології.

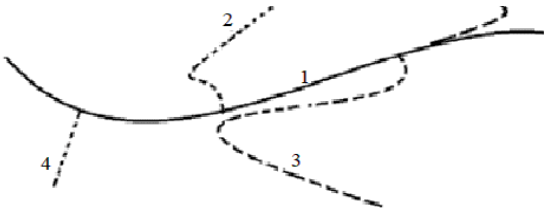



*Рис. 1.3. Модель прищепленого кополімеру: 1 – ланцюг головних валентностей; 2 – $A_1$; 3 – $B_2$ та 4 – $C_3$ прищеплені-функціональні сполуки*

Молекули полімерів, що з'єднані **хімічними (ковалентними)** зв'язками мають енергію руйнації **50-100 ккал/моль.** *Полярні молекули у складі ланцюгів* взаємодіють з сусідніми молекулами і *утворюють міжмолекулярні водневі зв'язки (на зразок >N–H···O–C<),* **енергія їх руйнації становить 5-6 ккал/моль**; *нейтральні молекули полімерних*

*ланцюгів*, як приклад $>CH_2–CH=CH_2–O$, $–CH–(CH_2)–C_6H_5–$ *поляризують сусідні атоми,* і це зумовлює утворення наведених дипольних моментів. Взаємодія цих дипольних моментів зумовлює появу Ван-дер-Вальсових сил, **енергія Ван-дер-Вальсових зв'язків становить 0,1—2,4 ккал/моль**. Ці знання є визначальними при виконанні синтезів полімерів, їх переробки та модифікації в умовах дії температури та середовища. При нагріванні в'язкість таких полімерів зменшується, і тоді вони здатні зворотно переходити спочатку у високоеластичний, а потім й у в'язкоплинний стан. Не менш важливим є знання про здатність синтезованих полімерів до розчинності і в'язкоплинності. Але ці питання будуть розглянуті в свій час.

## Підрозділ 2. МЕТОДИ СИНТЕЗУ ПОЛІМЕРІВ

Синтез – це процес створення високомолекулярної сполуки залученням відповідних мономерів органічного, елементоорганічного та природнього походження шляхом хімічного з'єднання, обраним певним механізмом полімеризації. Існують два основних механізми полімеризації: поліприєднання (послідовний ріст ланцюгу) та поліконденсація (покрокове зростання) полімеризації.

У механізмі поліприєднання макромолекула утворюється шляхом послідовного приєднання однакових молекул (мономерів) в одному напрямку декількох низькомолекулярних сполук (мономерів) до зростаючого активного центру. По кількості відмінних за хімічною будовою мономерів, що приймають участь у ***полімеризації,*** визначають гомополімеризацію (один мономер) або кополімеризацію (два або більше мономерів). Відповідно отриманий продукт є полімером або кополімером. В останньому випадку продукт буде статистичним за чередуванням мономерів у макроланцюгу. Якщо ж застосувати спеціальні методи регулювання порядку підходу

мономерів до реакційного центру, можна отримати продукт певної впорядкованості, а саме сіндіо- або ізотактичний кополімер.

Необхідно зазначити, що *від природи активного центру* та механізму акту приєднання мономеру до зростаючого макроланцюгу процеси ділять на: **1** – *радикальну полімеризацію*, в якій активним центром є вільний радикал і акт росту ланцюга є гемолітичною реакцією; **2** – *іонну полімеризацією*, при якій активні центри є іонами або поляризованими молекулами, а розкриття подвійного зв'язку (або циклу) відбувається гетеролітично. В свою чергу зрозуміло, що від знаку заряду реакційного центру вирізняють полімеризацію ***аніонну***: кінцевий атом ланцюгу несе повний або частковий від'ємний заряд; або ***катіонну***, якщо цей атом є позитивно зарядженим; **3** – *координаційну* або *стереорегулярну полімеризацію*, коли процесом відбудови макромолекули є певна орієнтація мономерів системою каталізатор-кокаталізатор. Цей метод синтезу має іменну назву хіміків Карл Циглер та Джуліо Натта, що одночасно започаткували таку технологію синтезу на початку 50-х років XX сторіччя. Система каталізаторів Циглера-Натта створила вибухове прискорення індустрії поліолефінів, забезпечивши зростання виробництва поліолефінів більше як до 50 млн. т/рік. Цей винахід спонукав Нобелевський комітет визнати їх пріоритетними здобувачами Нобелевської премії з хімії у 1963р.

Наступним видом полімеризації є **поліконденсація**. Ріст ланцюгу відбувається не спонтанно і в часі повільно, оскільки спочатку мономер переростає в димер, тример і…олігомер. Молекулярна маса полімеру визначається часом полімеризації.

## Підрозділ 3. ПОЛІКОНДЕНСАЦІЯ

Таку полімеризацію за участю біфункціональних мономерів описують як поступово (однонаправлену)

конверсію мономерів з різною реакційною здатністю кінцевих груп у високомолекулярні гомологи, яка супроводжується виділенням побічної низькомолекулярної речовини (води, спирту, галагеноводню). Реакцію поліконденсації, в залежності від термодинамічного стану, вирізняють на обернену та необернену. У першому випадку, одночасно з ростом молекулярної маси макромолекул полімеру відбувається процес їх деструкції. Деструкція може утворюватися як під впливом функціональних груп вихідних мономерів, так і внаслідок їх взаємодії з побічними продуктами конденсації, як то $H_2O$, HCI та інших.

Типовим прикладом є синтез складного поліестеру в реакції дигликоля з дикарбонової кислотою:

$$n\ HOROH + n\ HOOCR'COOH \rightarrow [–OROOCR'CO–]_n + 2_nH_2O$$

Цей процес має назву поліетерифікації; потрібно пам'ятати, що при синтезі складних поліетеірів дуже часто застосовують каталізатори (кислоти, луги або солі.)

Процес є *гомополіконденсаційним*, якщо участь приймає мінімальна кількість різних мономерів у перебігу реакції. Як правило їх число **2.** Проте, якщо у протіканні поліконденсаційного процесу приймає участь ще хоча б один мономер, то це вже кополіконденсація. За такою схемою відбувається синтез змішаних поліамідів:

$$2n\ HOOCRCOOH + nH_2NR'NH_2 + nH_2NR''NH_2 \leftrightarrow$$
$$[–HNR'NHCORCONHR''\ NHCORCO–]_n + 4nH_2O$$

Полімеризація, в якій приймають участь біфункціональні мономери, приводить до формування лінійних макромолекул, і сам процес має назву лінійної поліконденсації. Якщо в поліконденсаціях приймають участь мономери з числом функціональності $n \geq 3$ формуються сітки (зшиті високомолекулярні сполуки), відповідно, такий процес називається тривимірною поліконденсацією.

Константи рівноваги ***K*** поліконденсаційного процесу, що відбувається без *виділення або з виділенням побічних продуктів*, записуються таким чином:

$$K = [X] / [A] \cdot [B]\ л/моль$$

***K=[X]·[Z] / [A]· [B]*, *K безрозмірна величина***

де ***[A] та [B]*** – рівноважні концентрації функціональних груп, що не вступили в реакцію; ***[X]*** – рівноважна концентрація утворених у результаті взаємодії зв'язків; ***[Z]***– концентрація побічного продукту в реакційному середовищі.

Внаслідок оберненості процесу поліконденсації при певних умовах встановлюється рівновага, якій відповідають утворення полімерного продукту певної молекулярної маси. Відомо, що продукти поліконденсації мають меншу молекулярну масу (ММ~ 20000-50000) в порівнянні з продуктами полімеризації. Для можливості отримання більш високомолекулярних продуктів необхідно видаляти з реакційного середовища побічні продукти, це по перше, а по-друге, чітко виконувати мольне співвідношення реагуючих функціональних груп. Здається цілком зрозумілим, що перевищення одного з інтермономерів у реакційній суміші є запорукою присутності у вихідному продукті низькомолекулярних складових, яких важко видалити з отриманого полімеру. Це доказово показано в роботі [84] про вплив порушення співвідношення інтермономерів на молекулярну масу вихідного ПУ. Наведемо кінетичне рівняння поліконденсації мономерів (рис. 3.1), взятих у еквімольних співвідношеннях, для нескладних випадків:

$$\vec{n} \cong k[A_0]t,$$

де k – константа швидкості реакції; $\vec{n}$ – середньочислова ступінь поліконденсації (полімеризації), тобто усереднене число ланцюгів в макромолекулі; $A_0$ – початкова концентрація функціональних груп.

Важливо запам'ятати, що кінетичні та інші характеристики оберненої та не оберненої поліконденсації значно відрізняються: для оберненої процес протікає з малими швидкостями ($k= 10^{-3}–10^{-5}$ л/моль·сек), відповідні значення енергії активації {$E_a$= 84-168 kJ/mol}. Для більшості випадків не оберненої поліконденсації характерні великі швидкості процесів (k досягає $10^5$ л/моль·сек) і відповідно низькі значення порогу $E_a$ ~{8,4-42kJ/mol} ці процеси, як правило, є екзотермічними і потребують уваги і регулювання.

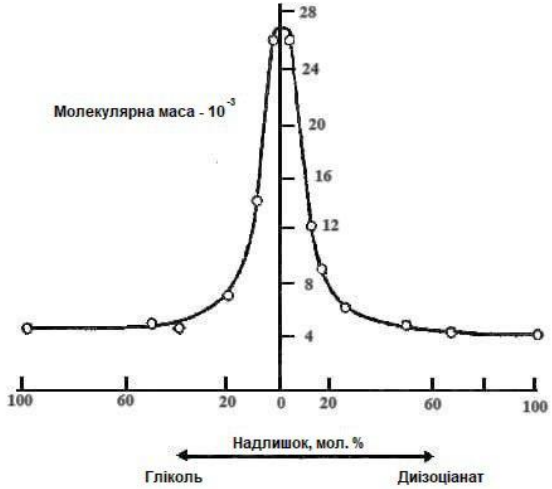



*Рис. 3.1. Закономірність зміни молекулярної маси поліуретану від надлишку інтермономерів у реакційному середовищі [64].*

На думку автора, дуже важливим для синтетиків є усвідомлення **принципу Флорі**, який стверджує незалежність реакційної здатності макромолекул від їх довжини. З термодинамічної точки зору цей принцип означає енергетичну та ентропійну рівноцінність мономерних одиниць в макромолекулах різної довжини. Він важливий ще й тим, що свідчить про постійну реакційну здатність інтермономерів на початковому етапі поліконденсації, в серединному та кінцевому, коли учасниками процесу є мономери як в макроланцюгу, так і реакційному середовищі.

Хімічні реакції за механізмом поліконденсації та поліприєднання відбуваються з залученням широкого кола мономерів, функціональні групи яких відносяться до ізоціанатів, кислот, амінів, амідів спиртів, альдегідів, ангідридів і багато інших реакційноздатних угрупувань. Є цілком очевидним, що ці функціональні групи відрізняються реакційноздатністю до контрагентів, і для початку і підтримання синтезу та його завершення потрібна присутність каталізатору. Вивченню ролі каталізаторів в реакціях етерифікації та уретаноутворення присвятили Саундерс і Фріш [64 ] та Оудіан [65]. При цьому виявилось, що великий вплив

на прояв реакційної здатності функціональної групи має її ізоляція по відношенню до іншої групи для створення умов для завершення реакції. Такий стан виникає, коли поряд з групами, здатними до реакційної активності, присутні ізольовані одиничні функціональні групи. В такому випадку виникає неврівноважений стан реакції.

З іншого боку, автор відзначає прояв *ефекту* сусідньої групи, який полягає в тому, що реакційну здатність певної функціональної групи може вплинути акт реакції двох інтермономерів, внаслідок якого відбувся перерозподіл зарядової спряженості в ланцюгу. Такі ефекти обумовлені стерничими і/або електростатичними взаємодіями між функціональними групами і можуть викликати як прискорення реакції, так і її вповільнення. В цьому зв'язку важливо знати про певні узагальнення, які були зроблені Саундерсом та Фрішом про вплив каталізаторів на реакції, які зараз розглядаються. Встановлено, що стеричні перешкоди, що виникають внаслідок реагентів або каталізатору і можуть інгібувати ефективність останнього. Як приклад: діалкіланіліни не каналізують реакцію ізоціанатів з спиртами.

Є певні результати в тому, що вплив каталізатору при низьких температурах більш ефективний, ніж при високих. Як приклад: енергія активації взаємодії ізаціанату з первинною –ОН у відсутності каталізатору дорівнює ~10 ккал/моль тоді як у присутності триетаноламіну 3-4ккал/моль. Таким чином, температурний коефіцієнт некаталізованої реакції більше і з зростанням температури. Відношення швидкостей каталізованої та некаталізованої реакцій буде наближатись до 1. З наведених прикладів можна зробити висновок, що залучення каталізаторів до реакцій поліконденсації та поліприєднання не має простого і однозначного вирішення і потребує додаткових досліджень у кожному окремому випадку. Тому нижче запропоновані таблиці 3.1., 3.2. та 3.3 даних для усвідомлення умов використання найбільш поширених каталізаторів:

*Таблиця 3.1*

*Вплив каталізаторів на взаємодію фенілізоціаната з сполуками, що мають активний Гідроген, у діоксані при 70°С [63]*

| Каталізатор* | Відносна активність при взаємодії | | |
|---|---|---|---|
| | З *н*-бутилом | З $H_2O$ | З дефінілсечевиною |
| Без каталізатору | 1,0 | 1,1 | 2,2 |
| N-метилморфолін | 40 | 25 | 10 |
| Триетиламін | 86 | 47 | 4 |
| Триетилдіамін | 1200 | 380 | 90 |
| Ацетат трибутилолова | 80000 | 14000 | 8000 |
| Діацетат дибутилолова | 600000 | 100000 | 12000 |
| *Концентрація каталізатора 10 моль % | | | |

*Таблиця 3.2*

*Вплив металовмісних каталізаторів на константу взаємодії ізоціанату з сполуками, що мають активний Гідроген. [63]*

| Йон металу в каталізаторі | $k \cdot 10^4$, л/(моль·сек) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | ОН- ємні (100°С) | $H_2O$ (100°С) | Амін (130°С) | Уретан (130°С) | Сечовина (100°С) |
| Без каталізатору | 36 | 8 | 45 | 30 | 51 |
| Zn | 53 | 20 | 230 | - | 90 |
| Mn | 64 | - | - | - | - |
| Ce | 110 | - | - | - | - |
| Fe | 300 | - | - | 80 | - |
| V | 400 | - | - | - | - |

*Таблиця 3.3*

*Відносна активність каталізаторів [64]*

| Каталізатор | Час максим. підйому піни,* (сек) | Час висихання,** хв | Час желатинізації, доба*** |
|---|---|---|---|
| Триетиламін | 255 | 76 | 7,5 |
| Диетилциклогексіламін | 315 | 90 | 12 |
| Диметилетаноламін | 570 | 105 | 27 |
| Метилморфолін | 930 | 245 | 30 |
| Нафтенат кобальту | 3600 | 35 | 0,67 |

**Піна з форполімеру на основі ТДІ та касторової олії;*
***Розчин форполімеру з МДІ та касторової олії (каталіз 0,001моль на 100г форполімеру;*
****Форполімер з МДІ та касторової (10г у бензолі 5г та каталіз.0,002моль)*

Наведені вище таблиці (табл. 3.1., 3.2., 3.3.) мають важливе значення, адже читачеві спрощується завдання залучення каталізаторів за ефективністю для вирішення умов і часу проведення синтезу. Відкривається можливість залученням певної кількості каталізаторів і визначити їх персональну структуру на характеристики. І, ще одне в таблицях наведені кількісні характеристики досліджуваних полімерних сполук.

На даному етапі зазначу, що поліконденсація, як метод синтезу полімерів мабуть одна з найпоширених. Саме цим визначається кількість засобів її проведення: *поліконденсація у розтопі*, визначає відсутність розчинника або розріджувача. *Поліконденсація у розчині* – коли мономери, що залучені до реакції поліприєднання, знаходяться у рідкій фазі. Тут треба вирізняти, що мономери та полімер знаходяться *у реакційному середовищі*, це по-перше. По-друге, *мономери і полімер частково розчинені* у реакційному середовищі. По-третє, *мономери повністю розчинені у реакційному середовищі, а полімер, набуває певної ММ і випадає в осад*. І, четверте, мономери і полімер повністю розчинені у реакційному середовищі. До речі, саме останній метод синтезу є найбільш придатний для отримання високомолекулярних продуктів.

На противагу реакціям *поліконденсаційним* реакції *поліприєднання* протікають допоки всі мономери не будуть залучені до формування полімерного продукту, якщо після стадій ініціювання та росту макрорадикалу реакція полімеризації не буде зупинена з причин, кількість, якіх і особливості перебігу полімеризації ми розглянемо нижче. Хоча є і достатньо прості синтези з позитивним кінцевим результатом, як то типові реакції поліприєднання при синтезі поліуретанів з діізоціанатів та олігогліколів:

(n+1)OCN–R'–NCO + nHO–R"OH→[OCN–R'–NHCOO–R"–OH +NCO–R'–NCO] (сформовано димер) → [–OCN–R'–NHCOO–R"–NHCOO–R'–NHCOO–]$_{n-1}$–R"OH

утворено поліуретан, або синтез поліамідокислот з діангідридів карбонових кислот та діамінів (рис. 3.2.):

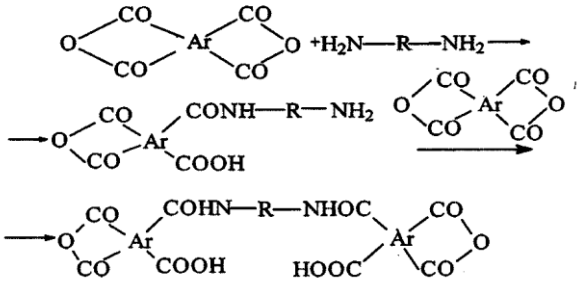


*Рис. 3.2. Схема синтезу поліуретану реакцією поліприєднання карбонових кислот та діамінів*

Ще один приклад синтезу методом поліприєднання є арамід (ароматичний поліамід) Кевлар, який утворений реакцією 1,4-бензендікарбонової кислоти та 1,4-бензендіаміду:

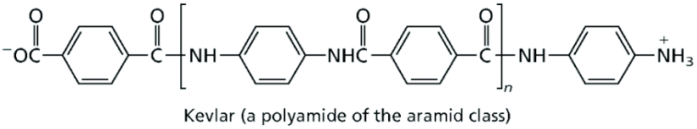



*Рис.3.3. Структурна ланка араміду «Kevlar», який відомий захистом людини від летальной зброї.*

Особливість якою характеризується синтезований продукт – «арамід», дуже високе значення модулю пружності, завдяки якому одяг з плівки Кевлар здатен захистити людину від кулевого враження рис. 3.3.

## Підрозділ 4. РАДИКАЛЬНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ

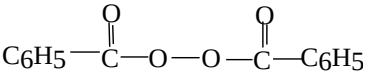
Радикальна полімеризація – це скорчена назва процесу одного з найпоширених способів отримання полімерів, який ініціюється завдяки утворенню в середовищі мономерів вільних радикалів, тому коректна назва його *вільна радикальна полімеризація.* Перші повідомлення про роботи в даній царині синтезу датуються сороковими-п’ятдесятими роками 20-го

століття. Залучення терміну царина пов'язано з багаточисельними методами утворення вільних радикалів – ініціаторів синтезу полімерів, в межах від лабораторних досліджень отриманих продуктів до індустріальних виробництв на потреби суспільства.

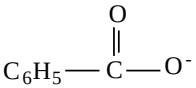
Найбільш поширена у середовищі хіміків-синтетиків схема кінетики вільної радикальної полімеризації (ВРП) складається з кінетично різних реакцій: *ініціювання*, *поширення* та **припинення** (обриву) – мають бути зрозумілими.

За домовленістю, ініціація складається з двох елементарних реакцій:

1.Первинна генерація радикалу – це початок виробництва, дисоціація (розпад), як приклад, перекису дибензоілу (4.1.) на радикали (4.2.) відбувається при температурах 60-100°.

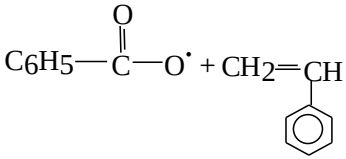


4.1

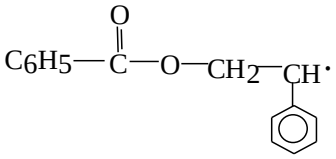


4.2

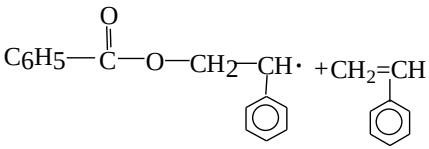
2. Комбінація цих первинних радикалів з поодинокими молекулами мономерами у подібні формації змінного складу, в яких почергово мономери стирену підходять до активуючого центру, під його впливом.



4.3



4.4



4.5

Молекули ініціатору (даному разі пероксиду дибензоілу) будуть генерувати радикали внаслідок гемолітичного розпаду ковалентних ненасичених зв'язків, абсорбуючи енергію, яка з'являється від тепла, світла, чи високоенергетичної радіації. Цілком зрозуміло, що накладаючи на вільні радикали та ростучі макроланцюги джерела енергії різної природи виявляє їх залежність від комбінаційного процесу створення полімеру. З комерційної (економічної) складової, температуро-чутливі ініціатори (як приклад азо- та пероксі-сполуки) є більш прийнятними. В цій темі буде сфокусовано увагу на термочутливих ініціаторах, перш за все, через їх масове використання у хімічній індустрії.

Гомолітичну декомпозицію молекули ініціатора схематично можна презентувати як (4.6.):

$$I_2 \xrightarrow{k_1} 2I \qquad 4.6$$

Відповідно до рівняння схеми **$I_2$** – це молекула-ініціатор (бензоілпероксид) а **I –** первинний радикал; $k_I$ – константа швидкості цієї реакції. Швидкість утворення первинних радикалів **r'** можемо представити як**:**

$$r_1' = 2k_1[I_2], \qquad 4.7$$

де [**$I_2$**] – концентрація ініціатору в системі в будь-який довільний час, k – ми визначили раніше. Формацію де $P_1$ – ростучий полімер, M – мономер та ініціатор представлено (4.8.),

$$1 + M \xrightarrow{k} P_1 \qquad 4.8$$

у рівнянні **$k_1$** (1b) є константою швидкості цієї реакції.

Швидкість створення r' полімер-радикалів $P_1$ можна записати як:

$$r_1' = k_1[I][M] \qquad 4.9$$

зв'язує всі кінетичні параметри, перелічені вище, зі швидкістю $r_I$ –продукування первинних радикалів. Але цей вираз не є

справедливим, оскільки ефективність ініціатора визначається його зношуваністю (кількість разів використання) при актах росту полімер ініціатора.

З метою полегшення сприйняття на даному етапі ВРП важливо запропонувати характеристику первинних радикалів – *ефективність* $f$, яка є співвідношенням радикалів, які приймають участь у ініціюванні молекул мономеру до загального їх числа, що утворені у реакції 4.6. Реальна величина $f$ становить 0,6-0,8.

Частка радикалів, продукованих реакцією (4.6), які залучаються до генерації полімерних радикалів (4.8), є швидкістю руйнування ініціатор-радикалів і записується виразом:

$$r_i = -2fk_1[I_2] \qquad 4.10$$

Ознайомитись з впливом природи реакційного середовища на ефективність ініціатору ($\boldsymbol{fk_1}$, **сек$^{-1}$**), дозволяють дані табл. 4.1., які представленні в термінах «теорії клітки»(див. нижче). Після вкину енергії до реакційного середовища молекули ініціатора розщеплюють ненасичені ковалентні зв'язки, як це показано (4.4) (див. вище).

*Таблиця. 4.1*

*Типові константи швидкостей ($f_{k1}$) радикальної полімеризації*

| Ініціатор | Ініціювання констант швидкостей | | |
|---|---|---|---|
| | Середовище реакції | T, °C | $f_{k1}$(сек$^{-1}$) |
| Пероксид бензоіла | бензен | 70,0 | 1,18x10$^{-5}$ |
| | толуол | 70,3 | 1,10x10$^{-5}$ |
| | стирен | 61,0 | 2,58x10$^{-6}$ |
| | полістерен | 64,6 | 1,47x10$^{-6}$ |
| | | 56,4 | 3,80x10$^{-7}$ |
| | полівінілхлорид | 64,6 | 6,30x10$^{-7}$ |
| Азобісдібутіл-ко-нітріл | бензен | 69,5 | 3,78x10$^{-5}$ |
| | толуол | 70,0 | 4,00x10$^{-5}$ |
| | стирен | 50,0 | 2,79x10$^{-6}$ |
| 2-етен-гексилперокси-дікарбонат (використовують для формування ПВХ | полівінілхлорид | 50,0 | 4,05x10$^{-5}$ |

*Таблиця 4.2*

*Вихідні константи швидкостей kp та kI*

| Мономер | Темп °C | $k_p$ L/mol sec | $k_I x10^{-6}$ L/mol sec |
|---|---|---|---|
| Акрилова кислота | 25 | 13,0 | 0,018 |
| (n-бутен естер) | 35 | 14,5 | 0,018 |
| Метакрилова кислота | 30 | 369,0 | 10,2 |
| (n-бутен естер) | - | - | - |
| Стирен | 60 | 176,0 | 72,0 |
| | 30 | 55,0 | 50,5 |
| Віниацетат | 25 | 1012,0 | 58,8 |
| Вінилхлорид | 50 | 1717,9 | 1477 |
| Вініліден хлорид | 35 | 36,8 | 1,80 |
| | 25 | 8,6 | 0,175 |

В табл. 4.2 наведено поширені мономери, що застосовуються для синтезу шляхом радикальної полімеризації. Вказані вихідні швидкості ініціації ($kIx10^{-6}$) та рекомбінації ($k_p$). Відповідно до цієї теорії два дисоціюючі фрагменти, що знаходяться в оточуючому середовищі реакційної маси, які утворюють форму клітки довкола них. Два фрагменти, знаходячись всередині клітки, за певну кількість часу, впродовж якого вони можуть рекомбінувати та повернути в реакційне середовище молекули ініціатори. Ті ж фрагменти не рекомбінують дифундують та розділяються на фрагменти, які називають первинними радикалами. Інші реакції можуть початись знову, якщо мономер молекули є дуже реакційноздатним. Він може вступити в реакцію з фрагментом в середині комірки.

Бажано звернути увагу та запам'ятати деякі з мономерів, що здатні до цього виду синтезу полімерних сполук, а саме це **$CH_2$=CHX (X – H, галоген), COOH, COOR, OCOR, CN, $CONH_2$, $C_6H_5$, $C_6H_4$Y (Y** – вуглеводневий замісник або полярна група), **$CH_2$=CXY (X – алкіл, Y – COOH, COOR, CN)** та інші.

Тепер зупинимось на стадії поширення процесу радикальної полімеризації. Вважаємо, що $P_1$ – це полімерний радикал, що має поодинокий мономер, генерування ініціаторів

реакції представлених вище. Реакція розвитку є сумою полімер-радикалів різної маси і загалом може бути позначена як $P_n$ (n – число мономерів, зв'язаних ковалентними зв'язками в ланцюговий радикал), тоді цей стан можна представити таким виразом:

$$P_n + M \xrightarrow{k_{pn}} P_{n+1}, \quad n= 1,2,... \qquad 4.11$$

де $k_{pn}$ – константа швидкості реакції між $P_n$ та пономерною одиницею n. Але треба розуміти, що в цілому константа залежить від розмірів ланцюгових радикалів. І ми розуміємо, що не важко передбачити зростаючу складність математичного відображення багатозначного стану швидкостей реакції радикальної полімеризації. Оскільки всі макрорадикали n-мери однієї природи, тому вважається, що гарним математичним наближенням буде вважати $k_{pn}$ величини еквіподібними і прийняти, що і ми повертаємось до

$$k_{p1}= k_{p2}= k_{p3}=\dots k_{pn} \qquad 4.12$$

загального виду радикальної полімеризації у вигляді:

$$P_n + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1}, \quad n=1,2,3\dots x \qquad 4.13$$

Раніше ми вивчили, що принцип рівності реакційного захоплення – це добре для молекул, що мають реакційноздатні групи. Незважаючи на відмінність у природі зростаючого центру в полімеризації приєднання, сегментальна дифузія є прогнозованою для виконання подібної ролі, задовольняючи використання рівної реакційності всіх випадків загалом. Запропонований результат (4.13) добре узгоджується з експериментальними даними, далі це буде ще раз доведено.

Останньою стадією ВРП є завершення, зупинка реакції або ще кажуть обрив ланцюга. Це відбувається, коли полімер-радикал (I) взаємодіє з полімер-радикалом (II) або з первинним радикалом, і цей стан називають взаємною зупинкою (обрив реакції) . Ці реакції можна представити в наступному вигляді:

$$P_m + P_n \xrightarrow{k_r} M_{n+m} \qquad 4.14$$

$$P_m + I \xrightarrow{k_{r,I}} M_m, \qquad m, n=1,2,3,.. \qquad 4.15$$

Значення $M_{n+m}$ визначає смерть полімерного ланцюгу, тобто такий стан означає завершення росту $MM_i$ – полімерного ланцюгу.

У випадку взаємного вбивання (обриву) реакції неактивні полімерні ланцюги можуть брати участь у рекомбінації або в диспропропорціонувані. У стані рекомбінації обидва радикал-ланцюги перебирають і приєднують неактивні ланцюги. Тоді як у диспропропорціонувані один радикал-ланцюг віддає електрон іншому і разом ланцюги втрачають активність. Ці два типи зупинки реакції символічно представлені 4.16 та 4.17, де макрорадикали $P_m$ та $P_n$ обмінюються мономерами (рекомбінація), або втрачають мономер (внаслідок диспропорціонування), що обумовлює обрив ланцюгу і завершення реакції.

$$P_m + P_n \xrightarrow{k_{tc}} M_{n+m} \quad \text{(combination)} \quad a \qquad 4.16$$

$$P_m + P_n \xrightarrow{k_{td}} M_m + M_n \quad \text{(disproportionation)} \quad b \qquad 4.17$$

На завершення цього ознайомлювального матеріалу з методом радикальної полімеризації треба додати, що полімерам цього засобу синтезу притамане широке молекулярно-масове розподілення (ММР), детальний характер якого в умовах гомогенних процесів визначається механізмом реакції обриву ланцюга.

$$\overline{M_w}/\overline{M_n} = 2 \qquad 4.18$$

$$\overline{M_w}/\overline{M_n} = 1{,}5 \qquad 4.19$$

При диспропорціюванні ростучих ланцюгів відношення середньомасового $MM_w$ до середньочислового $MM_n$ дорівнює **2**; тоді, як при рекомбінації відношення таких молекулярних мас має величину **1,5.**

У випадку паралельного існування цих механізмів у радикальній полімеризації значення цього відношення дорівнює проміжній величині. В цілому треба зазначити, що ці висновки відносяться *до академічних даних*, що отримуються

в спеціальних дослідженнях вивчення закономірностей радикальної полімеризації. Тоді, як в реальних умовах проведення певного дослідження виконується синтез, отримується продукт, проводиться очистка його, оцінюється його розчинність, вимірюється в'язкість, виконуються препаративні роботи з дослідження продукту методом рідинної хроматографії ММР, визначаються значення $M_W$, $M_{n,}$. І нарешті, ці співвідношення не є визначальними, оскільки, як ви розумієте, щоб результат був прийнятий, необхідно провести не менше 3-х незалежних синтезів і відповідно виконати всі вище зазначені дії.

## Підрозділ 5. ІОННА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ

Головна відмінність вільнорадикальної полімеризації від іонної це те, що зростаючий кінець ланцюга – атом карбону несе негативний заряд (карбоаніон) або позитивний заряд (карбокатіон). Тому перший акт росту ланцюгу є гетеролітичним. Ці реакції, відбуваються між відмінними полярними сполуками і супроводжуються руйнуванням ненасичених зв'язків або розкриттям гетероциклів. В залежності від знаку заряду на карбоіону розрізняють: негативний заряд карбоіону – аніонна полімеризація, у разі карбокатіону має місце катіонна полімеризація.

Іонна полімеризація, загалом, може бути ініційована кислотними або лужними сполуками. Для катіонної полімеризації використовують комплекси $BF_3$, $AlCl_3$, $TiCl_4$ та $SnCl_4$ з водою, або спиртами, або четвертними оксонієвими солями, які є дуже активними ініціаторами позитивних іонів в їх активації ланцюгів. Ініціаторами аніонної полімеризації важливими є HCl, $H_2SO_4$ та $KHSO_4$. Дуже важливими ініціаторами аніонною полімеризації є луги металів та їх органічні сполуки, такі як літій-феніл, літій-бутил, натрій-феніл, натрій-нафталан та калій-трифенілметил.

Потрібно висвітлити ще декілька особливостей іонної полімеризації и. Іонна полімеризація є дуже вибіркова (це не відноситься до всіх олефінових мономерів, які приймають участь в аніонній/ катіоннії полімеризації), і вимагає жорстких умов реакції, включаючи високу чистоту мономерів, тоді як більшість мономерів для РВП є менш вимогливими до умов. Катіонна полімеризація з самого початку обмежується мономерами є електродонорами, тоді як аніонна полімеризація використовує мономери з електроакцепторними групами. В полімеризації на вільних радикалах, де характеристики активних центрів залежать лише від природи мономера і в цілому не критично залежні від реакційного середовища; в іонній полярність розчину жорстко впливає на механізм та швидкість іонної полімеризації. Це можна проілюструвати наступним: іонна полімеризація підводить мономерні молекули послідовно іонним кінцем ланцюгу (позитивним в катіонній та негативним у аніонній полімеризації) та протиіоном протилежного заряду. Макроіон та протиіон, який може бути органічною сіллю і в той час існує в декількох формах, що впливають на природу та ступінь взаємодії між катіоном та аніоном солі та реакційним середовищем (розчин/мономер). Розглянемо для прикладу органічну сіль $A^+B^-$, подовжену іонітами, які можуть бути представлені так:

| $AB$ | $\leftrightarrow$ | $A^+B^-$ | $\leftrightarrow$ | $A^+/B^-$ | $\leftrightarrow$ | $A^+\|\|B^-$ | $\leftrightarrow$ | $A^+ + B^-$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ковалентний зв'язок (I) | | Щільний контакт іонної пари (II) | | Розчинний розділ іонної пари (III) | | Сольватна втрата іонної пари (IV) | | Вільно сольватні іони (VI) |

*Ініціація катіонної полімеризації*

Катіонна полімеризація може бути започаткована ініціаторами, які вивільняють катіони в реакційну масу. Представимо різні класи ініційних систем, які загалом використовуються:

1. Протонні кислоти: HCl, $H_2SO_4$, $Cl_3CCOOH$, $HClO_4$, and so forth (і таке інш.).

2. Апротонні кислоти: $BF_3$, $AlC_{l3}$, $TiCl_4$, $SnBr_4$,$SbCl_3$, $SnCl_4$, $ZnCl_4$, $BiCl_3$ та інш. з ко ініціаторами подібними $H_2O$ та органічних кислот.

3. Карбонієві солі: $Al(Et)_3$, $Al(Et)_2Cl$ або $Al(Et)Cl_2$ з алкіл- або арілхлоридами або мінеральними солями коініціаторів.

4. Катіоногенетичними сполуками: t-$BuClO_4$, $I_2$, $Ph_3CCl$, що іонізуються радіацією.

Після такого інформаційного навантаженні розглянемо, в якості прикладу, протонні кислоти в якості ініціаторів. Кислота має вперше іонізуватись в реакційному середовищі перед тим вона має протонувати мономер молекули . Загалом реакція ініціації для HCl, як приклад, з складається наступних трьох елементарних реакцій:

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^- \qquad (e_1) \qquad 5.1$$

$$H^+ + C{=}C \longrightarrow H{+}\ C^+ \qquad (-e_2) \qquad 5.2$$

$$HC{-}\ C^+{-}Cl^- \longrightarrow HC\ -\ C^+ -\ Cl^- \qquad (-e_3) \qquad 5.3$$

Реакція 5.1 є гетеролітичною шляхом руйнування простого зв’язку в молекулі ініціатора, і $+e_1$ як завжди енергія дисоціації є позитивною. Атака вільного протону молекули мономеру показана на схемі 5.2., енергія такої реакції $–e_2$ співмірна персональному протону в мономері. Оскільки, в цілому, електрична нейтральність має зберігатись, тому негативний $Cl^–$ іон мусить рухатись поблизу генерованого катіону. Оскільки збереження енергії вимагає негативний та позитивний заряди знаходитись на далекій відстані, тому мінімальна конфігураційна відстань між ними двома встановлюється на певній дистанції r. Потенційна енергія рівноважної взаємодії цих іонів задається законом Кулона:

$$-e_3 = \frac{e^2}{rD} \qquad 5.4$$

де D – діелектрична константа середовища, e – електричний заряд іона, r – відстань, що розділяє заряди.

Рівняння 5.4 треба вивчати дуже уважно. Відстань між двома іонами r залежить від їх відносних розмірів. Також величина D зменшує електростатичну енергію, збільшуючи взаємодію. Це мовчазно свідчить, що енергія вимагає розділення взаємодіючих пар іонів, внаслідок чого діелектрична константа середовища буде зростати. Оскільки середовище з малою діелектричною константою позитивно впливає на формування ковалентних зв'язків поміж іоном атому вуглецю та противоіоном. З іншого боку, висока величина діелектричної константи середовища реакції благодійно зменшує асоціацію між іоном вуглецю та противоіонами (що має назву сольватні розділення іонних пар) і провокує розвиток катіонної полімеризації.

Для загального усвідомлення про енергетичні рівні катіонної полімеризації наведемо декілька кроків зміни енергії ініціювання: по-перше це сума окремих індивідуальностей

$$\Delta H_i = e_1 - e_2 - e_3 \qquad 5.5$$

вільну енергію ініціювання представим рівнянням:

$$\Delta G_i = \Delta H_i - T\Delta S_i = e_i - e_2 - e^2/ rD - T\Delta S_i \qquad 5.6$$

*Невеликий коментар*: ентропія, що змінюється при ініціюванні полімеризації, завжди зменшується, оскільки реакція рухається від слабкої впорядкованості стану до більшої впорядкованості. Тому величина $e_1 - T\Delta S_i$ в рівнянні 5.6 є позитивна.

Коротко підсумуємо процеси: Розвиток → Передача → Завершення катіонної полімеризації.

Розвиток реакції – це приєднання мономеру до зростаючого центру, і це залежить від:

- ✓ розміру та природи противоіону;
- ✓ стабільності ростучого центру, яка визначається здатністю приєднувати молекулу мономеру;
- ✓ природи розчинника, що визначається його діелектричною константою та сольватною здатністю.

Реакцію розвитку можна записати так:

$$5.7.\ P_n^+ \cdots G_e^- + M \rightarrow P^+_{n+1} \cdots G^-_e \qquad 5.7$$

де $P^+_n$ – полімерний зростаючий іон та $G^-_e$ – протиіон.

## Підрозділ 6. СТЕРЕО-СПЕЦІФІЧНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ЦИГЛЕР-НАТТА

Координування або стереорегулярна полімеризація відбувається у присутності спеціальної системи «каталізатор-кокаталізатор», яка має назву Циглер-Натта (Ziegler-Natta catalysts) каталізатори (ми згадували про цей вид вишикуваного методу синтезу раніше, щоб виокремити його, як метод підводу мономеру до зони синтезу, обумовлений алгоритмом певної тактичності ланцюгу, що утворюється). Каталітична система Циглер-Натта складається з суміші сполук нормальних халідів (перехідних елементів груп з IV по VIII) наведемо декілька прикладів першого каталізатора: $TiCl_2$, $TiCl_3$, $TiCl_4$, $Ti(OR)_4$, $(C_2H_5)_2$ $TiCl_2$ з сполуками (гідриди, алкіли/арили) елементів груп з I по IV, які названо кокаталізаторами, а саме $Al(C_2H_5)_3$, $Al(i\text{-}C_4H_9)_3$, $Al_2(C_2H_5)_3Cl$.

Вище ми відмічали, за якими властивостями сполук Таблиці елементів складаються каталітичні системи Циглера-Натта. Але для реального сприйняття, яка величезна робота була виконана хіміками Європи і Америки, щоби в цілому сформулювати і запропонувати індустрії полімерів метод стереорегулярної полімеризації, необхідно навести склад всіх каталітичних сполук, які утворюють суміші каталізатор/ кокаталізатор:

- ✓ сполуки (нормальні галіди) перехідних елементів груп з IV по VIII Періодичної таблиці, які названі *каталізаторами* $TiCl_3$, $TiCl_4$, $TiCl_2$, $Ti(OR)_4$, $TiI_4$, $(C_2H_5)_2TiCl_2$, $VCl_4$, $VOCl_3$, $VCl_3$, ацетилацетонат, $ZrCl_4$, $Zr\text{-}4(C_6H_5CO)_2$ (-тетрабензіл) та $(C_2H_5)_2$ $ZrCl_2$;
- ✓ сполуки (гідриди, алкіли/арили) елементів груп з I по IV, які названо *кокаталізаторами*, а саме $Al(C_2H_5)_3$, $Al(i\text{-}C_4H_9)_3$, $Al(n\text{-}C_6H_{13})_3$, $Al(C_2H_5)Cl$, $Al(i\text{-}C_4H_9)_2Cl$, $Al(C_2H_5)Cl_2$ та $Al_2(C_2H_5)_3Cl$.

Було встановлено, що не всі комбінації каталізатор/ кокаталізатор здатні до активації стереорегулярної полімеризації заміщених вінілових мономерів. З цієї причини є необхідність визначення активності різних комбінацій

систем каталізатор/ кокаталізатор до полімеризації специфічних мономерів.

Катіонні полімеризації за своєю залежністю від експериментальних умов подібні до стереорегулярних полімерів. Однак, через досить низьку температуру полімеризації, високі вимоги до чистоти мономерів і каталітичних систем, визначають високу ціну катіонної полімеризації. Це не те, як у випадку стереорегулярної полімеризації, яка є суттєво менш затратна і є легкою в її управлінням. Однак є одне застереження, яке потрібно чітко виконувати. Це додержання інертності атмосфери у реакторі для виключення вогню, тому що каталізатори, що використовуються, є за своєю природою пірофоріки і здатні до спонтанного займання при контакті з атмосферою.

Мономер, що застосовується, має бути рідиною або у газовій фазі, це умови полімеризації. Якщо мономер – газ, тоді розчинне середовище, що застосовується для Циглер-Натта каталізатора, є дисперсним, і полімеризація починається так швидко, як швидко газоподібний мономер подається в реактор (рис. 6.1.). У випадку, коли мономери є рідиною, а розчинник не відповідає його вимогам, але є найбільш придатним для даного випадку полімеризації, управління температурою реакції є основним методом її проведення.

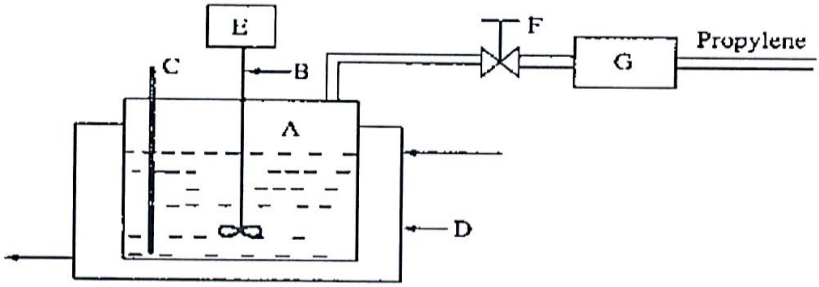



*Рис. 6.1. Устаткування заряджене для стереорегулярної полімеризації поліпропілену, використовуючи розчинений каталізатор $TiCl_3$-$AlEth_3$ у n-гептані*

В каталізаторі Циглера-Натта одна зі сполук має розчинятись в реакційному середовищі або бути в гетерогенній формі, якщо не є розчинною. Останнє в більшості

є правилом, а в комерційному застосування ці каталізатори загалом гетерогенні. Як правило, каталізатор $TiCl_3$ який створюють відновленням з $TiCl_4$ залученням Гідрогену, Алюмінію, Титану, або $AlEt_3$ сприяє активації. Каталізатор також активується меленням або подрібненням його до тонкого порошку (ідея полягає у збільшенні питомої поверхні контакту каталізатора з реакційноздатним мономером). До слова, подрібнений $TiCl_3$ проявляє існування поліморфного складу кристалічної структури, як складається з чотирьох (фаз α, δ, γ та δ форма). З ефективності на активацію стереополімеризації цих фаз найбільш повно досліджена лише α- форма. Решта фаз ще чекає своїх дослідників.

$TiCl_3$ – типовий іонний кристал, подібний до NaCl. Він відносно поруватий матеріал з низькою питомою поверхнею. Підвищення питомої поверхні, як повідомляють, сприяє його каталітичній активності. Оцінки впливу питомої поверхні на каталітичну активність показали, що рівень 10-40 $м^2/г$ відповідає оптимальним значенням активації.

На доповнення до двох головних згаданих компонентів $TiCl_4$ та $TiCl_3$ система каталізаторів Циглер-Натта потребує підтримки інертних носіїв. Як приклад, каталізатор $MgCl_2$ передбачає інертні носії кремнію, алюмінію для різних полімерів. Такі відмінності в ефективності каталізу самі по собі неактивні, але значно впливають на продуктивність каталізатора за рахунок зміни фізичних властивостей полімеру, що формується або двох факторів разом. Носії не проявляють ефекту змін каталізу в явній формі, але їх використовують як гарантію технологічного фактору. Наприклад, розчинність носіїв дуже активує тверді каталізатори, дозволяє робити каталізатори більш придатними для транспортування. До слова, один з рецептів каталізатору для полімеризації етену передбачає утримання у розчині тетрагідрофурану у $MgCl_2$ та $TiCl_4$ в молярному співвідношенні 3:1. Розчин є сумішшю носія порошку кремнію, який здатен бути дегідротованним та очищеним $Al(C_3H_5)$. Тетрагідрофуран видаляється сушкою суміші, імпрегнутованні носії кремнію разом з гелем вимиваються з продукту (поліпропілену).

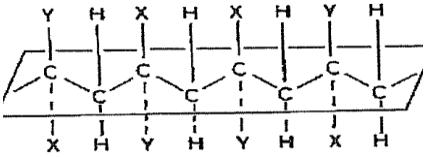
У табл. 6.1. для певного числа мономерів, наведені температури синтезу, вихідні значення константанти $k_p$ – рівноважної швидкості полімеризації, для об'єктивного сприйняття складових процесу стереорегулярної полімеризації наведено деякі значення $k_t$ – трансферу мономеру.

*Таблиця 6.1*

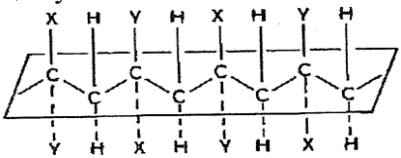
*Наведені константи рівноважної швидкості $k_p$ та $k_t$ процесу стереорегулярної полімеризації ряду мономерів*

| Мономер | T(°C) | kp (L/mol·sec | $k_t x 10^{-6}$ (L/mol sec) |
|---|---|---|---|
| Акрилова кислота<br>(n-бутеновий естер) | 25<br>35 | 13,0<br>14,5 | 0,0018<br>0,0018 |
| Метакрилова кислота<br>(n-бутеновий естер) | 30 | 369 | 10,2 |
| Стирен | 60<br>30 | 176,0<br>55 | 72,0<br>55,5 |
| Вінілацетат | 25 | 1012 | 58,8 |

Потрібно визначити три фактори, що визначають стереорегулярну структуру полімерних ланцюгів під впливом симбатної дії каталізатору та кокаталізатору: 1 – тип підводу мономеру; 2 – спосіб атаки ненасиченого зв'язку мономеру активним центром; 3 – конфігурація кінцевого мономеру (голова чи хвіст) ланцюгу під час атаки. Оскільки каталізатори є антагоністами за знаком заряду, тому тип підходу визначається кулонівським законом взаємодії і відповідно стереохімічними взаємодіями відповідності до обмеженням регулярності приєднання мономерів за типом «хвіст до голови», що виключає можливості до розгалуження. Зміна структури мономеру (комономеру) та середовища реакції можуть впливати на стереорегулярність ланцюгу. Загалом очікувана пласка форма мономеру, як приклад, вінілового типу, передбачає, що активний центр може довільно обертатись довкола осі, але це не накладає обмежень на вірогідність приєднання наступного мономеру в *цис*- або *транс*-положення.



Наслідком такого приєднання буде те, що цей атом вуглецю змінить свою конфігурацію, і це приведе до формування (продовження) *ізо*-тактичної або *сіндіо*-тактичної конфігурації ланцюгу.



Відповідно до проведених досліджень встановлено, що вірогідність приєднання у *ізо*- або с*індіо*-положення може бути представлена рівняннями:

$$\alpha = k_i/(k_i+k_s) \qquad 6.1$$

$$\beta = k_s/(k_i+k_s) = 1-\alpha \qquad 6.2$$

де $k_i$ та $k_s$ – константі швидкості приєднання відповідно у *ізо*- або *сіндіо*- положення. Значення $\alpha$ та $\beta$ функції параметрів зростання ланцюгів; відношення відповідних констант зростання визначається як

$$k_s/k_i = \exp\{-\Delta F/RT\} \qquad 6.3$$

де різниця енергій $\Delta F = \Delta F_s - \Delta F_i$, R – універсальна газова константа, Т, К – температура реакції або загалом термодинамічні складові функції надають виду:

$$k_s/k_i = \exp\{-\Delta S/R\} \cdot \exp\{-\Delta H/R\} \qquad 6.4$$

$\Delta S$ – ентропія системи 6.4.

Значення $k_s/k_i$ визначає тип стереорегулярності, а саме:

$k_s/k_i = 0$ – *ізотактична* структура ланцюгу полімеру;

$k_s/k_i = 1$ – *атоктична* (аморфний) полімер;

$k_s/k_i = \infty$ – сіндіотактична.

## Підрозділ 7. ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПОЛІМЕРІВ

Хімічні перетворення полімерів мають більш конкретне, на мій погляд, визначення, а саме «Полімераналогічні перетворення полімерів» через те, що суб'єктом є певний полімер, якому в результаті хімічних реакції макромолекул з олігомерними сполуками [2] цілеспрямовано, але буває і випадково, змінюється природа зв'язаних з основним ланцюгом функціональних груп. Але зберігається довжина та скелетна будова головного ланцюга. Внаслідок полімераналогічних перетворень фрагменти олігомерних (низькомолекулярних) реагентів (атоми або групи атомів) стають складовою частиною нового полімеру. Для багатьох полімераналогічних перетворень характерно утворення однієї нової функціональної групи внаслідок перетворення лише однієї вихідної групи. Як приклад, гідроліз полівінілацетата або метилування вінілового спирту (рис. 7.1.)

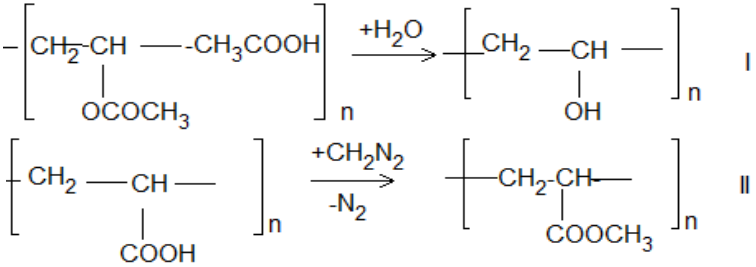



*Рис. 7.1. Приклади гідролізу полівінілацетата або метилування вінілового алкоголю*

До цієї групи полімераналогічних перетворень слід віднести реакції заміщення у поліолефінах та в бензольних кільцях полівинилароматичних сполук. До таких пертворень слід загалом віднести реакції, які закінчуються утворенням у макромолекулярних ланцюгах циклічних структур як результату взаємодії двох вихідних функціональних угрупувань як приклад, ацеталірування полівінилового спирту (рис. 7.2.).

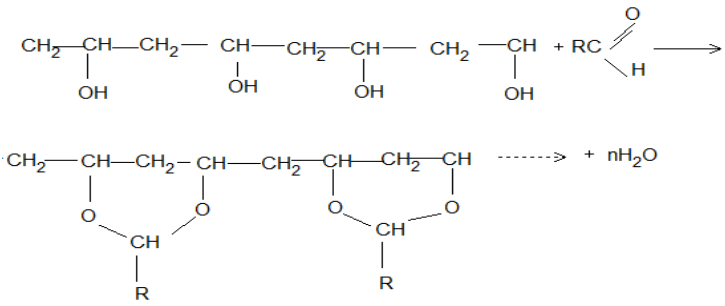


*Рис. 7.2. Реакція ацеталірування з утворенням циклів та побічного продукту*

З визначення стає зрозумілим, що полімераналогічні перетворення відкривають широкі можливості хімічної модифікації полімерів, які отримані одним з вище розглянутих методів синтезу. Але за результатами реакцій полімераналогічних перетворень, що залучені до процесів хімічної модифікації, стало зрозуміло, що вони часто приводять до отримання нових високомолекулярних сполук, які не можуть бути отримані ні яким іншим методом. Як приклад, полівініловий спирт отримують гідролізом полівінілових етерів дебензилірування полівилбензилового етеру. Це ж стосується ізотактичної поліметакрилової кислоти, яку не вдається отримати стерео-специфічною полімеризацією, але це досягається довершеним гідролізом ізотактичного поліметилметакрилату. Низка полімераналогічних реакції знайшла промислове застосування, як приклад, такі реакції відбуваються при промисловому отриманні простих та складних етерів целюлози, полівінилового спирту і таке інше.

*РОЗГЛЯНЕМО ГОЛОВНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПОЛІМЕРАНАЛОГІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ.*

Полімераналогічні перетворення дуже часто не досягають кінця реакції в наслідок суттєвої зміни розчинності вихідного полімеру на глибокій стадії конверсії. Частково завершений полімер випадає в осад і виводить з реакції функціональні групи з процесу конверсії. Дослідження реакційної здатності макроланцюгів *спирається на принцип Флорі* який постулює незалежність реакційної здатності функціональних груп від довжини їх ланцюга. Цей принцип

дозволяє прогнозувати кінетику полімераналогічних перетворень для полімерів, що складаються з макромолекул з різною ступеню полімеризації. В багатьох випадках функціональні групи в макромолекулах не відрізняються за реакційною здатністю від відповідних груп низькомолекулярних та олігомерних сполук. Це підтверджується при гідролізі полі-N-вінілпірролідону при розпаді гідроперекисних груп у атактичному поліпропілені.

В той же час є достатньо експериментальних фактів, що для полімераналогічних перетворень реакційна здатність макромолекул є суттєво відмінною від їх низькомолекулярних аналогів, і полімераналогічні перетворення проявляють специфічні особливості, які пов'язані з довголанцюговою природою реагенту. Цікаво, що проявлення цих особливостей не залежить від конденсованої фази чи від розчинності розчинів, в яких макромолекули приймають конформацію статистичних клубків. Відмінності у конформації макромолекули та низькомолекулярного реагенту породжують між ними різні фізико-хімічні ефекти, природа яких у жорсткості, полярності, здатності до сольватації і таке інше. На думку дослідників [6], клубок можна наближено розглядати, як мікрореактор, в якому реакційне середовище та локальні концентрації реагентів будуть суттєво відмінними ніж в цілому розчині. Зрозуміло, що за такої моделі константи швидкості полімераналогічних перетворень мають відрізнятись від таких для низькомолекулярних аналогів.

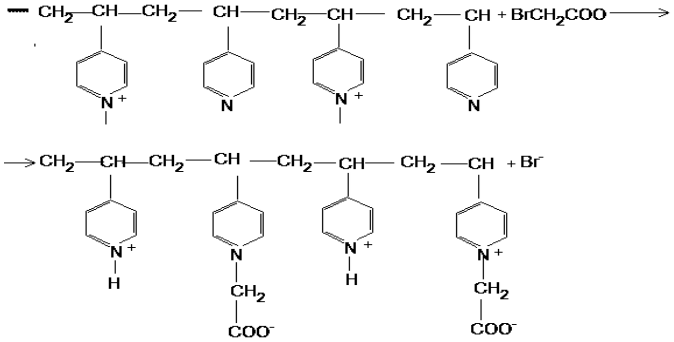



*Рис. 7.3. Реакція α-бромоцетової кислоти з частково іонізованим полі-4-вінілпіридином прискорюється завдяки взаємному притягненню іонізованих піреидінієвих груп та бромацетат-іонів.*

Якщо у полімераналогічних перетвореннях приймають участь сполуки, що відрізняються зарядовою спряженістю (підсиленою структурними відмінностями), це може вплинути на електростатичні взаємодії сегментів молекул з різною довжиною ланцюгів. Такі впливи носять назву *електростатичних ефектів*. Електростатичне притягнення сприяє прискоренню полімераналогічному перетворенню. На рис. 7.3 показано, що реакція α-бромоцетової кислоти з частково іонізованим полі-4-вінілпіридином прискорюється завдяки взаємному притягненню іонізованих піридінієвих груп та бромацетат-іонів. Вплив електростатичних взаємодій на кінетику полімераналогічних перетворень може бути представлений кількісно. Як приклад, при лужному гідролізі пектинів зі ступеню іонізації полійону α-константа швидкості реакції другого порядку $\vec{k}$ описується рівнянням:

$$\vec{k} = k_0 \, exp\{ - \Delta_{el}^{\neq}(\alpha)/kT\}, \qquad 7.1.$$

де $k_0$ – константа швидкості гідролізу етерних груп електронейтрального пектину; $\Delta G_{el}^{\neq}(\alpha)$ – вільна електрична енергія активації, необхідна для відштовхування зарядом полійону іонів $^{-}OH$; kT – енергія іонізації.

Наступним ефектом впливу на реакційну здатність функціональних груп в полімераналогічних перетвореннях є *ефект сусідніх ланцюгів*. Як приклад, при хлоруванні поліетилену в розчині реакційна здатність метиленових груп у перебігу процесу зменшується внаслідок негативного індукційного впливу сусідніх хлорметиленових груп, що утворюються, і передається вуглецевим скелетоном макромолекули. Групи, які прореагували, сповільнюють кватернізацію полі-4-вінілпіролідону алкіл- та бензілгалагенідами, що пов'язане з просторовими утрудненнями. Навпаки, прискорюючи ефекти сусідніх ланцюгів встановлені при гідролізі поліакриламідів та поліметилакрилатів. Кополімер n-нітрофенілметакрилату з акриловою кислотою гідролізуються в ~$10^6$ разів швидше, ніж n-нітрофенілтриметилацетат. Встановлено прискорюючі ефекти сусідніх гідроксильних груп при спільному гідролізі полівінілацетата та полівінілацеталю.

Взаємодія сусідніх ланцюгів суттєвим чином залежить від їх взаємного розміщення. Цілком зрозуміло, що конфігурація макромолекули породжує відповідні (*конфігураційні*) ефекти впливу на кінетику та механізм полімераналогічних перетворень. Як приклад, ізотактичні поліметилметакрилат та поліметакрилат гідролізуються зазвичай з більшою швидкістю, ніж атактичні та сіндіотактичні полімери. Внесок *конфігураційних ефектів* не обмежується лише до взаємодії сусідніх ланцюгів, які вже прореагували або ще не прореагували. До прикладу, в умовах, коли реакція відбувається під впливом зовнішнього чинника, константи швидкості кислотного гідролізу метилметакрилатних ланцюгів у ізо-, гетеро- та сіндеотактичних тріадах поліметилметакрилату співвідносяться як 43:2,7:1. Такий результат пов'язують з неоднаковою доступністю естерних груп в тріадах різного типу для їх кватернізації іонами $H^+$.

*Конформаційні ефекти.* Реакційна здатність функціональних груп також значною мірою пов'язана з конформаційними характеристиками високомолекулярних та низькомолекулярних учасників полімераналогічних перетворень. Мабуть, не потребує жорстких доказів той факт, що конформаційні переходи змінюють доступність функціональних груп до взаємодії з зовнішнім контрагентом. Для доказу наводять, що константа швидкості утворення зв'язку N–H у полі-N-вінілацетоміді меньша, ніж в N-метилацетаміді у ~20 разів. Завдяки гнучкості полімерного ланцюгу утворюються можливості впливу не лише між ближніми сусідами, але на віддалені ланцюги при реалізації певних конфірмаційних станів.

*Надмолекулярні ефекти* є безпосередніми продовжувачами та розширювачами впливу на кінетику полімераналогічних перетворень вище розглянутих конформаційних ефектів. До вищерозглянутих полімерів додаються гетероатомні полімери та гетерогенні полімерні системи. У гетерогенних системах, якщо полімер знаходиться у конденсованому стані, кінетика полімераналогічних перетворень, як і продукти реакцій будуть, визначатись

особливостями морфології об'єктів досліджень. Цілком зрозумілим є, що зі зростанням ступеня впорядкування надмолекулярних структур полімеру (сферолітів, міцел, пачок, глобул) утруднюється доступ зовнішнього реагенту до функціональних груп макромолекул і відповідно уповільнюється швидкість полімераналогічних перетворень. До прикладу: при хлоруванні поліетилену у твердій фазі аморфні прошарки хлоруються швидше ніж кристалічні. В результаті лінійний поліетилен перетворюється повільніше ніж розгалужений. Навпаки, збільшення доступу до функціональних груп в результаті мерсеризації приводить до прискорення полімераналогічних перетворень целюлозних волокон.

Очікуваним є те що при однаковій середній ступені перетворення продукти гетерогенної реакції будуть більш неоднорідними за складом, ніж отримані у розчині. Як наслідок, ці продукти можуть відрізнятись за фізичними, хімічними та вірогідно за механічними властивостями, що і спостерігалось на зразках поліетилену, хлорованих в розчинах та в суспензії. Таким чином, вищенаведені фактори дозволяють з впевненістю стверджувати, що відкривається можливість впливати на кінетику полімераналогічних перетворень, і цей шлях може розглядатись як достатній для впливу на фундаментальні характеристики продуктів реакції. В той же час потрібно визнати, що метод полімераналогічних перетворень запускає механізм хімічних, часом і специфічних реакцій, кінцевий результат яких не може чітко бути розрахований. Можна міркувати про те, що з часом можуть бути створені системи керування точковими реакціями (на зразок 3D процесора) і тоді метод полімераналогічних перетворень може стати джерелом унікальних продуктів індустрії XXI сторіччя.

## Підрозділ 8. ДЕСТРУКЦІЯ ТА СТАБІЛІЗАЦІЯ ПОЛІМЕРІВ

Напрямок деструкції полімерів був включений в тему, де розглядаються питання синтезу високомолекулярних сполук через те, що автор вважає процес *ДЕСТРУКЦІЇ*, може мати конструктивну складову в *ХІМІЧНИХ* перетвореннях полімерів. Осмислена руйнація макромолекул впливом: температури, світла, хімічних або механічних впливів, радіації, біологічних чинників та інших, в тому числі комбінованих факторів має сенс, якщо існує можливість вторинного використання вироблених високомолекулярних сполук з привабливими властивостями. Головне досягнути появи реакційноздатних або функціональних угрупувань и визначити їх концентраційну спроможність до створення нового продукту.

Загалом деструкція полімерів починається з переробки їх у певні продукти функціонального застосування. При цьому на полімер одночасно впливають комбіновані фактори: тепло, кисень атмосфери, механічні навантаження різного типу на розтопи полімеру. Після виготовлення деталей з полімеру на нього впливають знакозмінні температури, вологість, сонячна радіація і таке подібне, внаслідок чого змінюються його будова, хімічні та фізичні властивості, результатом є втрата ресурсу застосування полімерної конструкції. І тоді з'являється прагматичний напрямок, коли деструкцію полімерів використовують задля часткового зменшення його молекулярної маси, що полегшує його модифікацію і переробку з метою подальшого практичного застосування. Наприклад, в виробництві естероцелюлозних лаків та емалей деструкції піддаються вихідна целюлоза, оскільки за інших умов розчин лаків буде в'язким. Деструкцію також використовують для отримання з природовідновлювальних полімерів важливих олігомерних сполук (крохмалю та глюкози як продуктів гідролітичної деструкції целюлози).

Нижче розглянемо деякі з видів деструкції полімерів, які можуть бути залучені до процесів модифікації:

1. ***Термічна деструкція*** є результатом поступового підвищення впливу температури на певні хімічні зв'язки макромолекули полімеру. Оскільки кожний хімічний зв'язок молекул полімеру має певну енергетичну межу існування ($E_p$=kT), після якої відбувається його руйнація, для більшості аліфатичних полімерів це 200-300$^o$C, тоді як ароматичні та елементоорганічні – витримують температуру до 400-450$^o$C. Цілком зрозуміло, що руйнація зв'язків відбувається за законом величини $E_{зв}$, чим вища енергія зв'язку, тим довше зберігається цілісність макромолекули. Потрібно відзначити важливу властивість термодеструкції для наступного (за необхідності) відновлення полімеру, а саме, що термодеструкція, в більшості, відбувається за участі вільних радикалів. Внаслідок чого можуть відбуватися іонні реакції, як приклад, наводяться дані, що у випадку поліформальдегіду та полівінілхлориду деструкція відбувається за іонно-радикальним механізмом. Інша особливість термодеструкції, що вона супроводжується виділенням летючих продуктів, у випадку поліметилметакрилату та полістиролу летючими продуктами є мономери і частково інші газоподібні продукти деструкції макроланцюгів полімерів. Наявність мономеру може вказати на дві причини його існування. Мономер на початковій стадії термодеструкції вказує на виділення залишку мономеру, що не прийняв участь, як приклад, в радикальній полімеризації; на середній і кінцевій стадіях є свідченням про перебіг реакції деполімеризації. Це вказує на те, що полімеризація є оберненим процесом.

2. ***Фотохімічна деструкція*** – її природа в руйнування полімеру під дією світла, якщо енергія фотонів перевищує енергію ковалентних зв'язків. Найбільший вплив на руйнування зв'язків макроланцюгу спричиняє світло з довжиною хвилі <400нм. Пояснимо, що для того, щоб відбулось руйнація певного ковалентного зв'язку молекули цей зв'язок має поглинути певну енергію кванта. Проблема полягає в тому, що деякі передчасно незахищені спеціальними сполуками (наповнювачами) полімери є прозорими для сонячних фотонів. Особливо небезпечними є ультрафіолетова складова сонячного світла. Оскільки при руйнації, для

прикладу, груп: C–C, C=O, C–N, C–O–H та інших можливо утворення радикалів, то окрім первинних реакцій обриву ланцюгу можливі і вторинні реакції через наявність у атмосфері кисню, азоту і таке інше, не виключаючи і іонів. Тому руйнація таких полімерів, як ПЕ, ПВХ. ПС, ПУ відбувається не лише внаслідок окислення, а й через утворення інших уламків молекул.

3. ***Радіаційна*** деструкція полімерів відбувається внаслідок дії продуктів радіаційного розпаду: α-, β-, γ-частинок. Енергія розпаду значно перевершує енергію зв'язку молекул полімеру, тому наведені вище зразки зв'язків будуть практично одночасно руйнуватись а уламками макроланцюгу будуть атоми H, C, N, F, O, S та, зрозуміло, і більш високомолекулярні уламки (макрорадикали) аміни, метили. бутили і таке інше.

На відміну від фотохімічної деструкції радіаційна деструкція постійна, вона не залежить від освітлення чи від температури довкілля, швидкість деструкції визначається лише енергією частинок та часом опромінення (накопиченої дози радіації) зразком полімеру. Цим виділяється двозначність природи дії радіаційного опромінення. Поясню, до Чорнобильської катастрофи в Україні інтенсивно розвивався напрямок «Радіаційної хімії синтезу полімерів». Було встановлено, що використанням певних частинок радіаційного випромінення, певної енергії та певного часу можна отримувати полімерні матеріали, які мали пріоритети над тими, що отримували за стандартами Хімічних технологій. Цей напрямок при жорстких умовах характеризації радіаційного джерела, умов і часу впливу на реакційну масу мав право на застосування для певних хімічних реакції. Але глобальна катастрофа 1986 року зруйнувала цей напрямок досліджень. Як на мене, цей напрямок наукових досліджень з хімії полімерів показав, що ризиків більше, ніж користі від очікуваних результатів.

4. ***Механічна деструкція*** є одним з найбільш вживаних, в тому числі, часто нецільовим засобом деструкції полімерів, який відбувається, як наслідок дії механічних навантажень при механічних методах переробки полімерів (як

приклад, меленням, каландрування, подрібнення на вальцях) і таке інше. Руйнування макроланцюгів можуть з ініційовані процесами стискання розчинів полімерів при їх заморожування або протікання в'язких розчинів полімерів під впливом ультразвукових коливань. Це є практично очевидним, якщо порівняти енергію зв'язку С–С–С в перерахунку на механічну роботу ≈ $5{,}5 \cdot 10^{-5}$Дж, що є значно меншою в порівнянні з енергетичними витратами, які залучаються для механічної переробки полімерів.

Останнім часом увагу біологів та хіміків, які залучені до зменшення навантаження довколишнього середовища відходами полімерів, а це в першу чергу, полімери, які застосовуються для пакування продуктів вжитку, привертають біологічні методи деструкції синтетичних матеріалів. Для цього в полімери вводяться системи, які мають біологічну активність ферментів, що впродовж закладеного часу викликають деструкційні процеси в макроланцюгах. Продукти деструкції сприяють активації бактерії і мікроорганізмів, результатом чого впродовж короткого часу більшість полімерів розкладається. Навіть стійкі до корозії полімери, як поліолефіни, поліепоксиди та поліаміди набувають здатності до біодеструкції внаслідок введення комплексних наповнювачів, приваблюючих живі організми руйнувати їх структури [біологічні волокна].

Розуміння, що процес деструкції загалом є дуже цікавий і може бути спрямований на утилізацію полімеру, що виконав закладені на нього вимоги і повинен бути похованим, або набути нову функціональну придатність. І в цьому разі виникають перед науковцями та інженерами завдання по стабілізації «нового» продукту на період вичерпання його ресурсу.

Саме протистояння процесам деструкції полімерів в умовах, коли неможливо визначити реальні терміни ресурсу збереження матеріалами фізико-механічних та фізико-хімічних властивостей, які в них закладені, спонукало розвиток науково-технічного напрямку *стабілізація полімерів*.

Головна причина старіння полімерів – це окислення атмосферним киснем, яке прискорюється в процесах

експлуатації, які відбуваються при підвищених температурах. Найбільший результат окиснення – це переробка литвом і пресуванням. Великий вплив на старіння полімерних матеріалів має та світло особливо атомарний кисень. Зрозуміло, що проти цих основних руйнівників полімерних молекул до складу полімеру вводяться антиоксиданти, які ефективно захищають фрагменти макроланцюгів, насичених групами С–О–С, або сприяють зв'язуванню кисню і видаленню його з реакційної системи.

Інший метод стабілізації полімерів – це ініціювання процесів розгалуження макроланцюгів шляхом зародження ланцюгу прищепленням до існуючої макромолекули або додатковим розгалуженням активних центрів ініційованих у даному разі залишками перекисневих ініціаторів полімеризації.

Окрім зниження загальної швидкості старіння, дія стабілізаторів може бути направлена на уповільнення дії найбільш руйнівних стадій процесу, або навіть на погасання деяких вже існуючих напрямків. Все це потрібно розглядати у контексті обраного шляху стабілізації та надання або збереження набутих властивостей даного полімеру. Відомо, що ПВХ в процесі деструкції набуває коричневого окрасу, тому для його послаблення рекомендують ввести в полімер похідні оловоорганіки, які *прищеплюються* шляхом руйнації подвійних зв'язків.

На теперішній час накопичено великий об'єм наукових і практичних знань для введення додатків не тільки до структури полімеру, але й на його поверхню. На завершення цієї теми необхідно зазначити, що саме напрямок хімії поверхні, який на початку розглядався як метод стабілізації та модифікації полімерів, на сьогоднішній час набув перспективного і надзвичайно важливого наукового напрямку.

## Підрозділ 9. ПРИРОДНІ ПОЛІМЕРИ ТА ОЛІГОМЕРИ І ЇХ ПОХІДНІ

Природні полімери (натуральні полімери, біополімери, відновлювальні полімери) – це все про високомолекулярні сполуки, з яких побудовані клітини живих організмів, але найбільш знаною є целюлоза – складова клітинних стінок вищих рослин. Целюлоза – це лінійний полімер, який складається з 6-тичленних етерних кілець (D-глюкози, або dextrose), з'єднаних разом ковалентно етерними групами, які мають назву глікозидних зв'язків (рис. 9.1.).

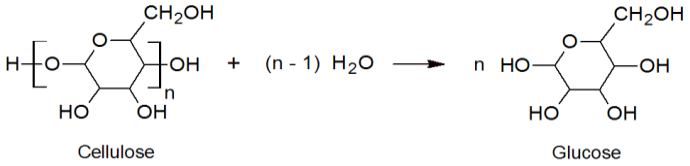



*Рис. 9.1. Гідроліз целюлози*

Багатотисячне повторення глюкозних одиниць створює полімер целюлози. Целюлоза та її похідні можуть розглядатись, як конденсаційні полімери, оскільки продуктами їх гідролізу є молекули глюкози.

Циклічна структура головного ланцюга полімеру разом з жорсткою сіткою міжмолекулярних водневих зв'язків забезпечують жорсткість структури целюлози. Тому целюлоза та певні її похідні мають високу температуру склування ($T_c$) та точку плавлення ($T_{пл}$). Сильні міжмолекулярні зв'язки між ОН-групами визначають високу впорядкованість кристалічних ділянок з низькою проникністю реагентів, чим пояснюється нерозчинність целюлози у воді і чому луги на зразок каустичної соди потрібні для руйнування структури, що зробить ОН-групи доступними для регентів.

*На планеті Земля целюлоза є найбільш поширеним органічним полімером*.

Він є важливим структурним елементом первинної клітини рослин. Целюлоза (Ц) складає в волокнах бавовни ~90%, в льоні, джуті, рамі 60-85%, тканині дерева 44-55%, у зеленому листі, траві 10-25%. Не є сюрпризом, що більшість

сировинних відходів целюлозного виробництва використовуються для створення частково-синтетичних похідних целюлози. Наявність гідроксильних груп в молекулах целюлози відкриває можливості утворення похідних продуктів целюлози а саме спиртів етерів та естерів.

Наведемо декілька прикладів найбільш вживаних похідних целюлози.

*Естери*. Найбільш важливими похідними целюлози серед естерів є ацетат целюлози (АЦ), а ко-естерів – целюлози ацето-пропіонат (ЦАП) та целюлози ацетато-бутіират (ЦАБ). Потрібно відзначити, що серед ацетатів целюлози ці були далеко попереду при застосовані: вони здавна застосовані в якості фото-плівки та кіно-плівки, а пізніше застосованні в якості лакового покриття при виробництві літаків. Подібно до целофану також було застосовано целюлозу, проте вона мала більше різних властивостей. Найбільшим джерелом целюлози є бавовняний лінтер (пуховіддільник). Волокна змішують з крижаною оцтовою кислотою та оцтовим ангідридом з сірчаною кислотою в якості каталізатора. Результатом є триацетат целюлози. На завершення реакції добавляють воду і результаті отримують частково гідролізований триацетат целюлози (рис. 9.2.):

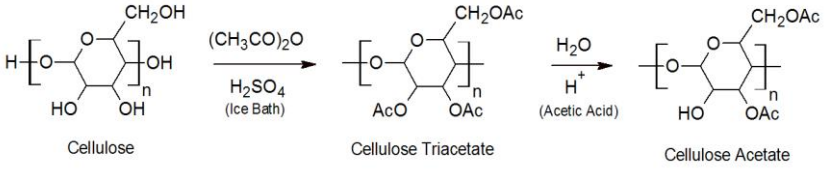



*Рис. 9.2. Похідні целюлози, набули поширеного застосування в тканинній промисловості.*

Ацетатцелюлози є кристалічною сполукою, в'язкий та гнучкий пластик і є найбільш стабільною похідною целюлози. Вона є виключно хімічно стійкою до органічних та неорганічних кислот, вуглеводнів, рослинних олій і таке подібних. До нього часто застосовують пластифікатори, щоб надати додаткової гнучкості. Змішуючи естери целюлози, подібні до бутірат-ацетату та пропієнат-ацетату у виробництві,

що покращує гнучкість, ударну в'язкість та вологостійкість цих продуктів.

*Етери целюлози* виробляють з деревної маси або бавовняного лінтера. Ці продукти піддаються дії розчину натрійгідроксиду, наслідком дії якого є процес виробництва целофану. Наступним кроком лужна целюлоза перетворюється у алкілхолід або в епоксид. Перший метод використовується передовсім для виробництва етилцелюлози, тоді як другий – для виробництва гидроксіетил- та гидроксіпропил целюлози. Як альтернатива, лужна целюлоза може бути піддана алкілсульфату. Як приклад, метилсульфат впливає на загальний процес створення метилцелюлози.

Найбільш важливими полімерами *модифікованої целюлози є метил целюлоза (МЦ) та етил целюлоза (ЕЦ)* (рис. 9.3.).

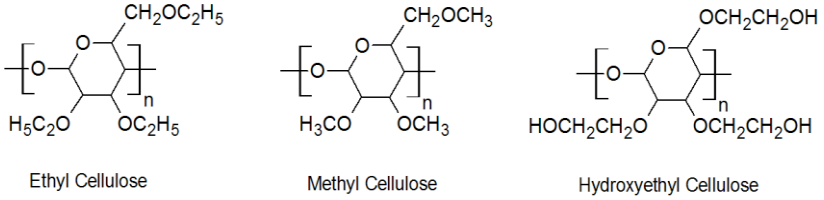



*Рис. 9.3. Похідні целюлози, які мали великий комерційний успіх*

Іншими комерційно привабливими етерами целюлози є гидросипропил целюлоза, гидроксиетил целюлоза та карбоксиметил целюлоза. Ці полімери можуть бути вироблені дією лужної целюлози на епоксиди або на хлорацетат.

Метил целюлоза є найбільш комерційно привабливим целюлозним етером. Це найбільш проста за хімічною будовою сполука, в який метокси-групи замістили ОН-групи. Найбільш важливими властивостями цих неіонних полімерів їх водна розчинність та гелеутворення під впливом тепла. Полімерні плівки за метил целюлози мають чудову міцність (60-70 МПа) і незначне подовження (5-15%) при $T_{кім}$, але їх міцність швидко зменшується при зростанні температури. Проте МЦ має чудову стійкість до УФ-випромінювання, масло та розчинну стійкість.

*Нітратцелюлози (целулоїд)* – це найбільше давно відомий термопласт. Його винахідником є Олекса Паркер (1855). Він набув комерційну назву (торгову марку) Паркесайн (Parkesine), Целулоїд (Celluloid). Нітрат целюлозу, як такий був синтезований суміщенням волокнини водяної суміші з азотною та сірчаною кислот. Волокнина була занурена на 20≥60 хв при температурі від 30 до 40°С, після цього продукт швидко відмивали водою та розчином вуглекислого натрію для нейтралізації та видалення залишків кислот (рис. 9.4.):

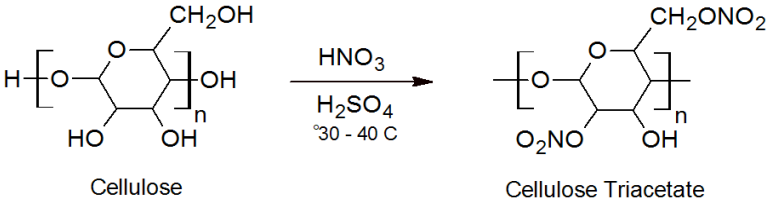



*Рис. 9.4. Нітрування целюлози*

Нітроцелюлоза має чудові механічні властивості, проте пластик, отриманий з нітроцелюлози, подібний до целулоїду, має недостатню атмосферостійкість, теплостійкість, недостатню хімічну стійкість до кислот та лугів. Але не розчиняється у воді та неполярних розчинниках.

*Рослинні олії та їх похідні* – продукти, які складаються, головним чином, з сумішей складних естерів (*тригліцирідів*) загальну формулу яких можна представити так:

$$CH_2(OCOR') - CH(OCOR'') - CH_2(OCOR'''),$$

де R', R'', R''' алкіли однієї або відмінних хімічних структур.

Рослинні олії отримують з насіння та плодів рослин, з цих обставин зрозуміло, що вони відіграють суттєву роль у харчуванні живих істот. В той же час значні їх об'єми залучені до технічних цілей, останнє десятиліття характерно залученням рослинних олій до хімічних технологій, пов'язаних з залученням похідних рослинних олії до синтезу композитів на їх основі.

Треба побіжно нагадати, що ще 10-15 років тому основним напрямком використання рослинних олій була відмінність більшості з них полімеризуватись в тонкому шарі (висихати) з утворюванням тонких плівок з гарними фізико-

механічними властивостями. Тобто захищати поверхню конструкцій. Це обумовило створення цілого напрямку поверхневих покриттів: масляні лаки, емалі, масляні фарби, оліфи і таке інше серед захисних покриттів.

В даному разі нас цікавить напрямок залучення рослинних олій до синтезу високомолекулярних сполук, які, по-перше, не шкодять довколишньому середовищу і по-друге, широкий вибір рослинних олій відкриває можливості їх залучення до нових викликів постіндустріальних технологій.

Рослинні олії найчастіше складаються з тригліцеридів ненасичених жирних кислот (до 95% вмісту), проте деякі олії мають цілком відмінний від більшості цих природних продуктів склад. Наприклад, у гвоздичній олії немає тригліцеридів жирних кислот, вона містить евгенол – 3-метокси-4-оксиаллілбензол (85–96%) і сесквітерпеновий біциклічний вуглеводень каріофіллен. До того ж деякі продукти, що їх одержують з тропічних та субтропічних рослин, містять переважно залишки насичених жирних кислот, мають тверду консистенцію і називаються маслами (наприклад, широко використовувані масло какао, пальмове та кокосове масла).

Основні ненасичені кислоти, залишки яких утворюють тригліцериди в складі рослинних олій (схема 1):

1) олеїнова $CH_3(CH_2)_7\mathbf{CH{=}CH}(CH_2)_7CO_2H$;

2) ерукова $CH_3(CH_2)_7\mathbf{CH{=}CH}(CH_2)_{11}CO_2H$;

3) лінолева

$CH_3(CH_2)_4\mathbf{CH{=}CH}—CH_2—\mathbf{CH{=}CH}(CH_2)_7CO_2H$;

4) ліноленова

$CH_3CH_2\mathbf{CH{=}CH}CH_2\mathbf{CH{=}CH}CH_2\mathbf{CH{=}CH}(CH_2)_7CO_2H$;

5) рицинолева кислота (лише в рициновій олії) являє собою гідрооксиолеїнову кислоту

$CH_3(CH_2)_5CHOHCH_2\mathbf{CH{=}CH}(CH_2)_7CO_2H$.

Як видно із структурних формул, функціональними групами тригліцеридів, що найлегше піддаються модифікуванню, є естерні групи кислотних залишків та їх подвійні зв’язки (*виділені фрагменти на* схемі). У рициновій олії, крім цих функціональних груп, присутня гідроксильна група (ОН-група), наявність якої уможливлює застосування

рицинової олії для уретаноутворення без додаткового модифікування. Зазвичай рицинова олія у складі сумішей з рослинними оліями, зокрема з модифікованими рослинними оліями, утворює з ізоціанатами $R(NCO)_n$ олігомерні сполуки, які слугують пластифікаторами.

Склад деяких рослинних олій наведено в табл. 9.1. і 9.2.

*Таблиця 9.1*

*Склад досліджених рослинних олій, % мас.*

| Назва олії | Ненасичені кислоти | | | |
|---|---|---|---|---|
| | олеїнова | ерукова | лінолева | ліноленова |
| Рицинова* | 3–9 | — | 3–5 | — |
| Ріпакова | 20–25 | **56–65** | 14 | 2–3 |
| Лляна | 13–29 | — | 15–30 | **44** |
| Гвоздична** | — | — | — | — |

*Таблиця 9.2*

*Склад і властивості ненасичених жирних кислот загальної формули* $CH_3(CH_2)_x(CH{=}CH)_y(CH_2)_zCOOH$

| x | y | z | Назва кислоти | ММ | $T_{пл}$, °C | $T_{кип}$, °C/мм рт. ст. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 7 | **1** | 7 | Олеїнова | 283 | 13–16 | 228/15 |
| 7 | **1** | 11 | Ерукова | 338 | 34 | 243/5 |
| 4 | **2** | 6 | Лінолева | 281 | –5 | 149/1 |
| 1 | **3** | 6 | α-ліноленова | 278 | –11 | 184/4 |

З аналізу таблиць видно, що вибір тієї чи іншої олії диктується вимогами її застосування у вихідному стані чи подальшої модифікації і використання як біопалива, поверхнево-активних речовин тощо.

На рис. 9.5. наведено Інфрачервоні спектри низки олій, визначених Фур'є-спектрометром [8]. Порівняння спектрів на рис. 9.5. (а-в) підтверджує приналежність рицинової, ріпакової та лляної олій до класу тригліцеридів карбонових кислот: в області 3000 $см^{-1}$ знаходяться смуги поглинання валентних коливань $CH_2$-груп, це свідчить про парафінову природу

ланцюга; в області 1740 см$^{-1}$ знаходиться інтенсивна смуга валентних коливань С=О-груп.

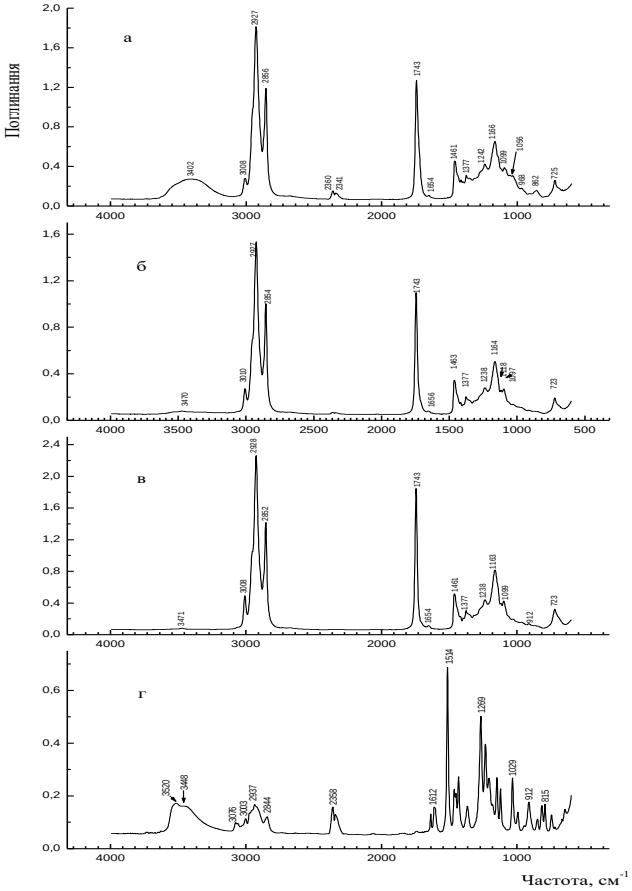



*Рис. 9.5. FTIR-спектри вихідних олій: а — рицинова, б — ріпакова, в — лляна, г — гвоздична.*

Побіжний аналіз спектрів виявляє характерні розбіжності в структурі цих сполук: наприклад, у спектрі рицинової олії в області 3400 см$^{-1}$ спостерігається широкий максимум середньої інтенсивності, що свідчить про присутність в структурі цієї сполуки певної кількості гідроксильних (-ОН) груп. Це обумовило її застосування як подовжувача ланцюгу уретановмісних полімерів без

попереднього окислення. У ріпаковій та лляній оліях в області 3470 $см^{-1}$ є слабкий максимум, який разом із смугами 3010, 1656, 1377 та 1164 $см^{-1}$ є виявом α, δ-ненасичених аліфатичних естерів. Циклічна будова гвоздичної олії (спектр 9.1.г) обумовила зв'язаність $CH_2$-груп і зниження інтенсивності відповідного максимуму. В області частот 3520-3450 $см^{-1}$ спостерігається дублет максимумів коливань гідроксильних груп у складі 3-метокси-оксіаллілбензолу (евгенолу). Основним методом функціоналізації рослинних олій є окислення – розрив подвійних зв'язків (*див. в горі схему*) і приєднання по місцю розриву гідроксильних груп, здатних до реакції поліприєднання з ізоціанатними групами (NCO-групами) сполук виду NCO–R–NCO. Здавна відомі методи окислення олій продувкою киснем або озоном за температури 130-140°С [7, 9].

Оскільки рослинні олії мають змінний склад і містять іноді одночасно тригліцериди моно-, ди- і триненасичених жирних кислот, слід зважати на наслідки такого способу модифікування. По-перше, при виборі олій варто віддавати перевагу продуктам із максимальним вмістом мононенасичених кислотних залишків – олеїнової, ерукової та рицинолевої кислот.

Цьому важливому критерію відповідають ріпакова, рицинова, свиріпна, гірчична, букова, оливкова, мигдалева олії. По-друге, при модифікуванні олій із переважним вмістом поліненасичених кислотних залишків (перилова, кедрова, бавовникова, лляна олії) розрахунок співвідношення груп NCO/OH дозволяє регулювати густину зшивки полімерів і, таким чином, уникати створення надмірно зшитих поліуретанів при взаємодії з діізоціанатами, прикладом такого полімеру є ебоніт – природний каучук із надзвичайно високим ступенем зшивання.

## ЗАПИТАННЯ ДЛЯ ЗДОБУВАЧІВ:

1. Що означає термін макромолекула, як він виник і як він легко був сприйнятий науковою спільнотою?
2. Які обставини сприяли появі терміну «полімер» і коли цей термін отримав став об'єктивною реальністю?
3. Які природні сполуки стали об'єктами уваги алхіміків/ хіміків дослідників після відкриття стирену та вінілхлориду?
4. З якими іменами пов'язано становлення хімії полімерів окремим науковим напрямком?
5. Сформулюйте головні положення теорії будови органічних сполук?
6. З якими проблемами хімії полімерів пов'язано ім'я Штаудінгера?
7. Які імена хіміків раннього періоду становлення хімії полімерів Вам відомі та який внесок кожного в становлення науки?
8. Як би Ви оцінили на теперішній час місце хімії полімерів серед інших напрямків хімічної науки? Які напрямки Ви можете перелічити?
9. Як можно класифікувати полімери: синтетичні та природні?
10. Як поділяються за молекулярною масою синтетичні сполуки?
11. Назвіть назву зв'язків між атомами і відповідно між макромолекулами в полімерах? Вкажіть величини енергій цих зв'язків?
12. Поясніть різницю між такими полімерами: гетерополімер, блок-кополімер, розгалужений полімер і зшитий полімер?
13. Що таке синтез полімерів і основні його різновии, які Вам відомі?
14. Який загальний недолік властивий синтетичним полімерам? Як ви пропонуєте її позбавитись?
15. Що робить хіміків творцями, на відміну від інших науковців???

# РОЗДІЛ 2. ФІЗИКО-ХІМІЯ ПОЛІМЕРІВ

## Підрозділ 10. ОСНОВИ ФІЗИКО-ХІМІЇ ПОЛІМЕРІВ

Ця частина курсу лекцій на відміну від викладеного вище здалась мені складною через відсутність чіткого визначення дефініції «Фізична хімія». Всі, хто включає цей тему в свої монографії з хімії та фізико-хімії полімерів, починають з певного матеріалу чи-то про фізичні властивості макромолекул, чи-то молекулярну масу полімерів, чи-то про конфігурації та конформацію макроланцюгів і таке інше. На мою думку, потрібно спочатку дати визначення предмету «Фізична хімія» і лише потім слід дати визначення місця та загальних цілей Фізичної хімії полімерів, яка на теперішній час, як на мою думку, стала верхівкою класичного напрямку Фізико-хімія. Для цього необхідно навести декілька авторитетних визначень останньої дефініції: *www.en.wikipedia.org:* фізична хімія вивчає принципи макроскопічних, атомних, субатомних та дисперсних явищ у хімічних системах в термінах принципів, практики та концепцій фізики, таких як рух, енергія, сила, час, термодинаміка, квантова хімія, статистична механіка, аналітична динаміка та хімічні рівноваги.

Інше визначення: *www.wourdictionary.com>physical-chemistry:* фізична хімія це гілка (галузь) хімії, що поводиться з фізичними структурами хімічних сполук шляхом їх реакції з іншими видами матерії і зв'язками, що утримують їх атоми разом. Як приклад, фізичної хімії азотна кислота, що роз'їдає целюлозу криз деревину.

І визначення: *www.britannica.com/science/physical-chemistry:* фізична хімія – це галузь хімії, що зосереджена на взаємодіях та трансформаціях матеріалів. Відмінна від інших її галузей використанням принципів фізики, охоплюючи всі хімічні взаємодії (в т.ч. закони газів) пошуком та вимірами кореляцій та поясненням кількісних аспектів реакцій. Квантова механіка з'ясувала багато для фізичної хімії моделюванням найменших часток у звичайних умовах та

атомів і молекул під дією полів, надаючи теоретичній хімії використання комп'ютерів і сучасних математичних технологій для розуміння хімічної поведінки матерії. Хімічна термодинаміка дозволяє визначити відношення між теплом та іншими формами хімічної енергії та кінетику швидкостей хімічних реакцій. Складовими до Фізичної хімії входять: електрохімія, фотохімія (фото ініційовані реакції), хімія поверхні та каталіз.

Порівняння наведених визначень свідчить, по-перше, що визначення «Britannica» є повним і сучасним і, по-друге, цілком очевидним є, що ***фізико-хімія високомолекулярних сполук*** не є підрозділом класичної фізико-хімії через те, що всі перелічені в ньому напрямки уваги та дії на тепер поглинуті фізико-хімією полімерів. І головна відмінність полягає в тому, що первинним об'єктом вивчення фізико-хімії полімерів є *високомолекулярна сполука*. А деякі її властивості є унікальними за термічними, термодинамічними та фізико-механічними властивостями. Що стосується фізичних станів мономерів, то багато з них є газами, і їх властивості визначаються законами реальних газів (як, приклад Авогадро) і в той же час вони є похідними для синтезу поліолефінів однієї з найбільш викликаної родини полімерів сучасністю. Логічним розвитком фізико-хімії полімерів покликаним вимогами індустріального суспільства стали: Колоїдна хімія полімерів → Фізико-хімія полімерних композитів → Фізико-хімія нанокомпозитів та новий напрямок, що нещодавно набув розвитку, Фізико-хімія мезокомпозитів [85].

На завершення вступу до Фізико-хімії полімерів необхідно зазначити, чому його необхідно починати саме з теми про Конфігурацію макромолекул. Я вважаю, що після сформування і утвердження ідеї Штаудінгера про макромолекулу як домінанту будови полімеру, роль людини як творця (The *Creater of*) ще несинтезованої матерії набуває первинного значення. Сама можливість на першому етапі відтворювати на папері послідовності з атомів та молекул органічних (неорганічних) сполук, з'єднаних хімічними зв'язками, майбутню матерію, а саме полімер, робила з людини провідника волі Господа. Це, звичайно, може пафосно,

але щось в цьому є. Подальший розвиток відтвореного на папері полімеру (або його частки) вимагав представити символи атомів у вигляді куль, діаметри яких відповідали б певним речовинам, а відстань визначалась термінами простих та кратних зв'язків. На первинних моделях фрагментів декількох макроланцюгів методами трансляцій, обертання та відбиття встановлювались міжмолекулярні зв'язки і певні конформаційні моделі. До цього залучались методи квантової хімії, що дозволяли визначати такі характеристики макромолекул, як дипольні моменти, розподіл зарядів на атомах і молекулах, визначали енергії рівноважного стану макромолекул і таке інше.

## Підрозділ 10. КОНФІГУРАЦІЯ ТА КОНФОРМАЦІЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

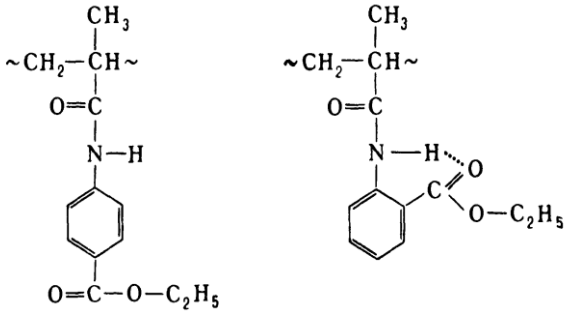
*КОНФІГУРАЦІЮ* макромолекул слід розглядати як послідовність складових, що її утворюють (у загальному розумінні) і тому, є характеристикою її хімічної структури, це по-перше, а по-друге, відтворює неповторну стереохімічну структуру макромолекули. Тому конфігурація може бути розрахована і відтворена, якщо відома складова хімічних сегментів (блоків), їх послідовність, загальне число, та стереоізомерія. По-перше, макромолекулу, яку хочуть відтворити, відображають у двовимірному вигляді структурними формулами, в яких з площини виділяються бічні радикали або циклічні сполуки, відповідно до їх просторової орієнтації. Тривимірне відображення майбутньої макромолекули є практично неможливим, з декількох причин, серед яких треба назвати головні, як то: кількість сегментів її складових може досягати $10^4$-$10^6$ одиниць. Зрозуміло, відображення в цьому випадку втрачає всякий сенс. По-друге, така витягнута макромолекула, набуває локальних конфігурацій, через відмінність в хімічній будові та

концентрації (присутності) певних сегментів, що передує появі відмінностей і конфігураційній ієрархії.

Про головні ієрархічні конфігурації – це *конфігурація ланки, ближнє конфігураційне впорядкування, дальнє конфігураційне впорядкування* (мається на увазі впорядкування великих за ММ часток макромолекули), *конфігурація «сухого» ланцюга в цілому.* Коротко зупинимось на характеристиці ієрархічних визначень окремо.

*Конфігурація ланки*, якщо остання має достатньо складну хімічну будову, тоді треба приймати до розгляду всі елементи скелету автономно, а саме в межах ланки або окремо конфігурацію бічних радикалів.

Як приклад на рис. 10.1. наводиться конфігурація ізомерів Полікарбоетоксіфенілметакриламіду:



пара-ізомер орто-ізомер

*Рис. 10.1. Конфігурація ізомерів Полікарбоетоксіфенілметакриламіду*

З аналізу наведених зразків ізомерів слід очікувати, що в орто-ізомері через стеричні особливості, або з енергетичних впливів, деформації зв'язків та кутів внаслідок утворення міжмолекулярних водневих зв'язків більш виражені.

За конфігурацією ланок дієнових полімерів відзначають їх важливу характеристику а саме існування *цис*- та *транс*- конфігурації (табл.10.1.). В даному випадку, (взаємне положення $C_1$ або $C_4$ відносно подвійного зв'язку) простішій рівень конфігурації макромолекули визначив природу полімеру: *цис*-поліізопрен – каучук, *транс*-поліізопрен – гутаперча.

*Таблиця.10.1*

*Вплив ізомерії конфігурації ланки на фізичні властивості поліізопрену*

| Тип макромолекули | Тип конфігурації | Схема конфігурації |
|---|---|---|
| з повторювальною ланкою | цис-ізомер | |
| теж саме | транс-ізомер | |
| Розгалужені макромолекули | статистичний | |
| | гребінчастий | |
| | зірчастий | |

*Ближній конфігураційний порядок*. У вінілових гомополімерах ближній порядок визначається регулярністю макроланцюгу і відмінністю в тактичності. Кількісною мірою тактичності ланцюгу є ступінь стереорегулярності (простіше сказати, просторова однорідність положень бічних атомів та радикалів у ланцюгу головних валентностей), тобто тактичність може бути описана кількістю ближніх сусідів (двійок, трійок, четвірок і т.п.). Впорядкування послідовностей: *діад, тріад, тетрад* може бути представлене певною аналітичною функцією, показник ступіня якої може бути прийнятий для характеризації даного ближнього конфігураційного порядку. Для кополімерів функція конфігураційної неоднорідності характеризується розподілом послідовностей одного складу.

*Далекий конфігураційний порядок* визначає структуру достатньо протяжних ділянок, порядок яких складає *сотні і більше атомів ланцюгу* головних валентностей

макромолекули. Визначити функцію розподілу дальнього порядку легше, оскільки відомі аналітичні дані про ближній конфігураційний порядок, навіть можна передбачати існування таких даних. В цьому разі функції ближнього порядку можуть бути трансформовані в функції опису дальнього порядку. Але останні мусять розпадатись на дискретні терми, які характеризують великі послідовності, сегменти яких мають однакову стереорегулярність, та характеризуватись однаковим складом.

*Конфігурація макроланцюгу в цілому* визначається взаємним розміщенням великих послідовностей (дивись вище) ланцюгів, які, як видно зі схем в табл.10.1., чітко визначають складові далекого конфігураційного впорядкування. Зі схем розгалужених макромолекул можна визнати, що кожна конфігурація характеризується виключним чередуванням гілок, розподілом їх довжин, стереорегулярністю і складом, Можна визнати і інші особливості в розгалужених макромолекулах. Цим визначається їх унікальність і невизначена кількість можливих конфігурацій, і неможливість встановити кінцевий конфігураційний порядок статистичного (загалом) і непередбаченого за кінцевою формою продукту полімераналогічного перетворення.

*КОНФОРМАЦІЯ* – характерна форма макромолекули, яку вона приймає внаслідок міжмолекулярних взаємодій з сусідніми макромолекулами в стані мікроброунівського руху, який реалізується при переході до розтопу і набуття гнучкості макроланцюгу. Подальша кристалізації розтопу дозволяє визначити сталі конформаційні форми та їх термодинамічні характеристики. Має місце ще одна можливість набути конформації макромолекулі при розчинені полімеру, яка може не співпадати з конформацією у стані розтопу через те, що в даному разі вступають в дію закони термодинаміки, при яких до факторів впливу, що наведені вище, додаються природа розчинника, концентрація розчину, температура та тиск, при якому проводяться дослідження. Але зрозуміло, що конформація визначається конфігурацією макромолекули, і перехід від останньої до першої можливий лише за допомогою прийняття до відома мікроброунівського руху в цілому

ланцюгу головних валентностей та бічних груп і радикалів. Конформація характеризується постійними валентними кутами, які утворились, та змінними орієнтаціями зв'язків. Треба пояснити, що кути встановлюються під впливом набутої рухливості головного ланцюгу та можливості обмеженого обертання атомів навколо простих зв'язків. Внаслідок існування мікроброунівського теплового руху макромолекула, наприклад, ПЕ, здатна утворювати нескінченну кількість миттєвих за часом конформаційних форм, які змінюються в залежності від температури полімеру.

Розглянемо ієрархічну послідовність конформації.

Конформація ланцюга може мати характерні підрівні: конформацію бічних груп, що обумовлено тим, що бічні групи можуть обертатись і займати різні положення по відношенню до скелетних атомів. Можна навести той приклад, що кількість ступенів свободи у бічної групи орто-ізомеру менша, ніж у пара-ізомеру (рис. 10.1.). Внаслідок утворення Н-зв'язку змінюється конформація цієї частини ланки. Конформація атомів головного ланцюга не може розглядатись окремо від пов'язаних з нею радикалів. Як приклад, можна навести, що у вінілових полімерах мають місце три поворотні ізомери, а саме *один транс-* та два *гош-ізомери*. Така складна суміш підтверджується тим, що кожна ланка може перебувати в декількох дискретних станах, які характеризуються своєю енергією. Але перехід від одного до іншого стану може відбуватись за рахунок теплових флуктуації. На відміну від жосрстколанцюгових (ПА чи Полікарбонат) макромолекул, де конформація ланки змінюється неперервним чином внаслідок обертальних коливань відносно положення рівноваги.

– *ближній конформаційний порядок* відноситься до поворотної ізомерії ланок і характеризується трьома формами, а саме одна *транс-* та дві *гош-*. Відповідно ближній порядок характеризується конформаціями *діад*, *тріад*, *тетрад* і т. інше;

– *далекий конформаційний порядок* може утворюватися в стереорегулярних полімерах, коли утворюються взаємодії між бічним радикалами внаслідок їх зближення одного з одним, коли ланцюг стає витягнутим. При

цьому поворотів відносно С–С зв'язків вже недостатньо, щоб зменшити енергію їх взаємодії до мінімуму. В цьому випадку ланцюг починає набувати конформації спіралі. Спіраль, в свою чергу, набуває певного сталого стану (порядку), який характеризується кількістю ланок (Х) на один/два оберти, як приклад, 10/2 або 5/1. Спіральна конформація, яка утворюється внаслідок термічних впливів чи термодинамічних досліджень розчинів полімерів, не спричиняє різких змін у конформаційних характеристиках макроланцюгів, якто деформації валентних кутів та зв'язків, тому вона є стійкою як в кристалічному стані макромолекул, так і у розтопі чи розчині при збереженні зовнішньої або внутрішньої фіксації водневими зв'язками або поляризаційними взаємодіями;

– *нарешті конформація макроланцюгу* полімеру має прямий вплив на морфологію полімеру і загалом є його характеристикою (візитівкою). Це можуть бути сфероліти, кристали, ламелі та інші (рис. 10.2.) кристалічні надмолекулярні структури полімерів [71].

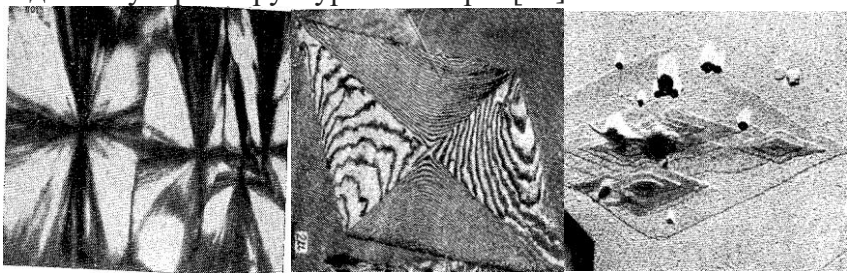


*Рис.10. 2. Кристалічні надмолекулярні структури полімерів: сфероліт ПЕНГ; кристал ПЕ з розчину та ламелярні структури кристалу ПА6*

На завершення розгляду конформації макроланцюгу відмітимо, що як характеристику кристалічної структури полімеру її визначають з рентгеноструктурних досліджень, або ФТІЧ спектроскопії, або дуже інформаційного метода ЯМР високого розділення. Тип і характеристики конформації визначають фізико-механічні, термодинамічні та оптичні властивості полімеру.

Вище ми вже відмічали, що в числі параметрів, які відображають фізичну неповторність макромолекули певного

полімеру, є гнучкість та сили міжмолекулярної взаємодії. Ще одним важливим стимулом для вивчення взаємозалежності між конформацією макромолекули та її впливом на визначні характеристики полімерів певної тактичності стало залучення методу стереорегулярної полімеризації. Завдяки йому на теперішній час методом

ЯМР маємо експериментальну можливість визначати локальну хімічну структуру полімерних молекул, у крайньому разі в межах тріад [31].

***Гнучкість та характеристики макромолекул***

*Гнучкість полімерних ланцюгів* визначається здатністю змінювати свою *конформацію* внаслідок мікроброунівського руху його ланок під впливом зовнішніх термічних, механічних, термодинамічних та інш. факторів. Природа гнучкості полягає в здатності мономерних одиниць обертатись довкола простих зв'язків ланцюга головних валентностей. Довільна зміна конформації є послідовним актом обертань, які в свою чергу обмежені стеричими взаємодіями з бічними радикалами. Інтенсивність взаємодій і відповідна ступінь гальмування визначаються функцією U, яка є потенціалом гальмування (U(φ), φ – дуговий кут, (рис. 10.3) межах якого відбуваються обертальні коливання ланки полімеру і це є характеристикою жорсткості певної макромолекули.

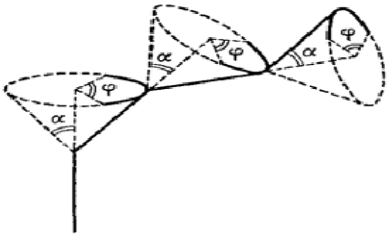



*Рис. 10.3. Представлення внутрішніх обмежень в ланцюгах обертання: α-кут обумовлений валентністю атома та φ-дуговий кут обертальних коливань в межах сегменту, характеризує його жорсткість.*

*Рівноважна (термодинамічна) гнучкість* досліджуваної макромолекули визначається відношенням середньоквадратичних розмірів, які приймає згорнутий

ланцюг у *статистичний клубок* у *θ-розчиннику*, до розмірів, які мала б макромолекула при абсолютно вільному обертанні ланок. За цих умов розміри молекули можна визначити виразом :

$$\prec \bar{h} \succ_0^{1/2} = (Zb_0^2 \frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha})^{1/2} \qquad 10.1$$

де $<h^2>_o^{1\backslash 2}$ – середньоквадратична відстань між кінцями ланцюгу, Z – ступінь полімеризації, $b_o$ – «суха» довжина мономерної ланки; α – кут, додатковий до валентного (10.1). Гальмування обертання зумовлює зростання розмірів ланцюгу і одночасно зберігається конформація статистичного клубку.

Для реальної макромолекули у *θ-розчиннику* розміри ланцюга можна визначити за виразом:

$$\langle \bar{h}^2 \rangle = \langle \bar{h}^2 \rangle_0^{1/2} \psi[U(\phi)] \qquad 10.2$$

Ми вже тричі використали вираз «*θ-розчиннику*», тому треба внести пояснення, що *тета-розчинник, як і тета-температура – це стан полімеру у розбавленому розчині, при температурі коли полімер володіє властивостями ідеального розчину.* Це означає що в θ-стані макромолекула згорнута у статистичний клубок, а його *незбурені сегменти взаємодіють з сусідами та молекулами середовища і цей*, може бути представлено виразом:

$$\theta = \frac{\Delta H_i}{\Delta S_i} \qquad 10.3$$

де $\Delta H_i$ ентальпія, а $\Delta S_i$ ентропія змішування розчину та полімеру. З цього витікає, що у точці θ вільна енергія Гіббса:

$$\Delta G = \Delta H_i - \theta \Delta S_i = 0 \qquad 10.4$$

Це визначає, що позитивна величина ентальпії змішування скомпенсована зростанням ентропії. Зміни, що відбуваються з макромолекулою, під впливом зовнішніх механічних, як приклад, гідродинамічних, сил характеризують її *кінетичну* або *механічну, гнучкість*. Зрозуміло, що в даному разі гнучкість макромолекули буде визначатись величиною $U_o$ – потенціальною енергією зовнішнього впливу. Довільна зміна конформації макромолекули супроводжується серією послідовних елементарних актів (обертів) довкола простого зв'язку. Вільність обертів обмежується взаємодією бічних

угрупувань з контінуумом макроланцюгів сусідів. Зрозуміло, що інтенсивність вказаних взаємодій і відповідно ступінь гальмування характеризується функцією, природа якої визначається потенціальною енергією *U(φ), яку ми визначили вище як потенціал гальмування*. В межах кута φ ланцюг може виконувати обертальні коливання, які *є характеристикою* ***жорсткості макромолекули***.

Зупинимось на формі яку може мати макромолекула довільного полімеру. Довга гнучка ізольована макромолекула внаслідок теплового мікроброунівського руху ланок прагне згорнутись у клубок. В залежності від термодинамічної гнучкості ступінь згорнутості ланцюгів різної будови буде різною. Така невпорядкована макромолекула має визначення молекулярного статистичного клубка (рис. 10.4.(1)).

*Рис. 10.4. Форма макромолекули від зовнішнього середовища:1 – клубок, 2 – еліпсоїд, 3 – міцела*

*На* ***розміри клубка*** *впливають* конфірмаційні зміни, які охарактеризовані вище (рис. 10.2. (1, 2, 3)), це відмінності у будові набору мономерів, що залучені до синтезу полімеру, у концентрації розчину, що вплине на розміри макромолекулярних клубків і відповідно самі клубки будуть відрізнятись ступенем набухання див. формула (10.5):

$$\alpha = (\frac{\bar{R}^2}{\bar{R}_0^2})^{1/2} \qquad 10.5$$

де $\bar{R}^2$та $\bar{R}_0^2$ – середні квадрати радіусів інерції збуреного та незбуреного клубків.

Для реальних макромолекул у θ-розчиннику ( потенціал взаємодії між *молекулами ланцюга та розчинника дорівнює «0»)* ***розміри клубку*** *визначаються виразом* 10.5, де ψ – функція потенціалу гальмування визначається з експерименту, $<h^2>^{1\backslash 2}$ та $<h^2>_o^{1\backslash 2}$ є числовими характеристиками *рівноважної гнучкості* макроланцюгу.

Ще один спосіб оцінки рівноважної гнучкості, пов'язаний з представленням про статистичний сегмент макромолекули (сегмент Куна). Реальну макромолекулу можна уявити послідовністю **N** сегментів довжиною **A** зі ступенем полімеризації k (слід відзначити в реальних макроланцюгах *сегмент Куна змінюється від 5 до 20 ланок* в залежності від хімічної будови). В такому разі

$$<h^2>^{1\backslash 2}=AN^{1/2} \text{ та } L=AN, \qquad 10.6$$

де L – довжина витягнутого ланцюга з недеформованими валентними кутами.

З цих міркувань зрозуміло, що максимально витягнутому стану ланцюгу відповідає найбільше значення $<h^2>^{1\backslash 2}$, а максимально згорнутому стану – найменше значення $<h^2>_o^{1\backslash 2}$.

Число можливих конформацій однієї ізольований макромолекули, яке дорівнює $\mathbf{r_i}$ – відстані між її кінцями згорнутого ланцюгу і визначає *термодинамічну імовірність ланцюга* W(r), для аналітичного визначення якої залучають методи статистичної фізики.

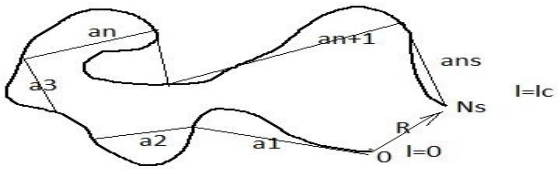



*Рис. 10.5. Полімерний ланцюг (контурне відтворення) довжиною $l=l_{ct}$, локальний напрямок ланцюгу e(l) разом з числом $N_s$ вільно з'єднаних сегментів від 0 до $N_s$*

Ідеальний та розтягнутий ланцюги були введені як ланцюги, що складаються з вільно з'єднаних сегментів при виконанні умови $a_s >> l_{ps}$. Для відстані $\Delta l$ вздовж ланцюгу з $\Delta l \le l_{ps}$, приміненої для згорнутої моделі, не може бути довше, так як локальна жорсткість приведе до стрижнеподібних властивостей ланцюга. *Персистентна модель* також відома як «*хробакоподібний ланцюг*», або як «*Краткі-Порад ланцюг*», що здатний описати такі зміни. Він може бути використаний у примінення до ланцюгів з дуже жорсткими хребтом головних валентностей, тобто великим значенням $l_{ps}$. В той же час, коли

незначна кількість ланцюгів з полі електролітичними властивостями здатна породжувати кулонівські дії між іонізованими групами, що вносить в ланцюг результативну жорсткість.

В пошуках параметрів, що здатні привести до виміру гнучкості ланцюгу, пропонується почати з орієнтаційної функції кореляції. Цю функцію позначимо $K_{or}$, вона описує взаємодію частин ланцюгу з різними напрямками на кривій відстаней величини $\Delta l$. Що можна представити як

$$K_{or}(\Delta l) = <e(l)e(l+\Delta l)> \qquad 10.7$$

В цьому виразі в кутових дужках показані всі можливі конформаційні зміни з їх статистичними вагами. Придатним в якості параметру жорсткості ланцюгу може бути, інтеграл від $K_{or}$, який відомий в літературі як *персистентна довжина*, і позначається як $l_{ps}$

$$l_{ps} = \int_0^\infty K_{or}(\Delta l) d(\Delta l) \qquad 10.8$$

Іншою важливою характеристикою ланцюгу, що має назву середньоквадратична відстань з кінця до кінця $<R^2>$ представлена виразом p(**R**) ідентифікується як функція розподілу зміщень Броунівської частинки після $N_s$ непов'язаних кроків (взаємодією з сусідніми частинками).

$$\langle R^2 \rangle = \int_{R=0}^\infty p(R) R^2 4\pi R^2 dR \qquad 10.9$$

Наведені вирази характеристик ідеального ланцюгу слід приймати, як побіжне ознайомлення з теорією гнучкого ідеалізованого макроланцюгу полімеру, тоді як дослідження реального полімеру в розбавленому розчині вимагають попереднього аналізу і формування граничних умов і сформульованої мети.

Але викладене вище має на меті показати, як багато уваги приділяється вивченню таких важливих характеристик полімерного ланцюга і створенню його моделей як ідеальних, так і робочих. Це дійсно одна з важливіших характеристик полімерів, яка визначає його фазовий склад, відповідно, що базові макроскопічні властивості такі як теплові, релаксаційні, термомеханічні, динамічні-механічні та унікальні властивості розчинів полімерів.

## Підрозділ 11. РЕЛАКСАЦІЙНІ ПЕРЕХОДИ У МАКРОМОЛЕКУЛАХ

Полімер – це сполука, структуру якої формують макромолекули, конфігурацію яких можна задати *апріорі,* сидячи за письмовим столом. Сама макромолекула, як відомо, складається з ланок, число яких може вимірюватися від $10^3$ до $10^7$, до того ж ця макромолекула майже як живий організм постійно перебуває в темповому мікроброунівському русі. Крім того, її сегменти (segments Kuhns) після досягнення певної послідовності під впливом термодинамічних умов набувають рухливості (сегментальної релаксації), характерної для кожного полімеру. Це є своєрідна візитівка полімеру.

Для початку зазначимо можливість перебування полімерів в двох фазових станах: кристалічному та розтопі і трьох фізичних станах – твердий аморфний – склоподібний, високоеластичний та в'язкоплинний.

Перехід «кристал-рідина» з кристалічної фази до аморфної супроводжується різкою зміною термодинамічних ($\Delta H$, $\Delta S$, $\Delta C_p$), фізичних $\beta=\frac{1}{V}=(\frac{dV}{dt})$, $\rho$, v, та механічних характеристик, як приклад, $E_{пр}$, $G_{зс}$. Перехід аморфного полімеру з склоподібного у високоеластичний і в'язкоплинний стани відбувається за певних температурних областях перманентно, і у такий самий спосіб відбуваються зміни його характеристик. Оскільки всі перелічені термічні переходи в полімерах мають релаксаційний характер це дозволяє узагальнити, що релаксація полімерного тіла є процесом відновлення статистичної рівноваги у розташуванні сегментів макромолекул та їх надмолекулярних утворень.

Слід відзначити, що існує декілька видів релаксації:

1. Механічна релаксація як відгук на зовнішню силову дію;

2. При порушенні рівноважного стану системи електричних або магнітних моментів макромолекул відбувається у відповідь електрична або магнітна релаксація диполів магнітного тіла;

3. При процесах орієнтаційного витягування полімерів вони набувають анізотропії, в тому числі фотопружних характеристик. Вимкнення орієнтуючого зусилля чи включення температурного відпалення приводять до прояву релаксації.

Прояв уваги до вивчення закономірностей релаксаційних явищ в полімерах і полімерних композитах, а на сучасному етапі і нанокомпозитів обумовив в певних дослідженнях необхідність заміни терміну «термодинамічної рівноваги» для полімерних тіл на термін «статистичної рівноваги», який дозволяє охарактеризувати термодинамічний стан дещо наближено.

*СУЧАСНІ ФІЗИЧНІ МОДЕЛІ РЕЛАКСАЦІЙНИХ ЯВИЩ* [86]

Явище механічної релаксації в полімерах було встановлено Вебером у 1835році під час дослідження повзучості шовкових ниток. Подальша розробка цього явища Д. Максвеллом, Л. Больцманом, Ф. Кальраушем, О. Майером, Т. Кельвіним, К. Фогтом та інш привела до того, що були запропоновані моделі релаксації і рівняння, які описують процес з урахуванням впливу структурних елементів полімерного тіла та відповідають на різні етапи механічної релаксації. Як це уявляли певні дослідники. Зупинимось на деяких з них, що набули поширення в середовищі дослідників.

*Модель релаксації Максвелла*

На рис. 11.1 наведено модель полімерного тіла за Максвеллом, яка складається з двох елементів, що мають різні в часі відгуку на миттєво накладену до полімерного зразка сил зсуву G.

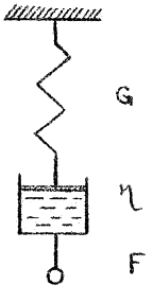



*Рис. 11.1. Механічна модель полімеру Максвелла.*

Поведінка зразка складається з, плину який перекривається пружними властивостями, що відтворюється у механічній моделі полімерного тіла жорсткою і пружною пружиною, а механізм плину відтворюється рухом поршню.

Реакцію речовини зразка на постійну напругу зсуву G можна відобразити відповідною поведінкою моделі зразка. При накладанні напруги зсуву S пружина миттєво розтягується на величину S/G (рис. 11.1.), а поршень починає рівномірно пересуватись з положення 0 у положення 1 зі швидкістю S/η. Коли напруга знімається і пружина миттєво скорочується, але поршень продовжує перебувати в положенні 1. В результаті цього рух нижнього кінця моделі буде мати вигляд (рис. 11.2а)). Цей процес для простого пружного тіла можна відобразити кривою (рис. 11.2б); для простої рідини реакція виражена (рис. 11.2в).

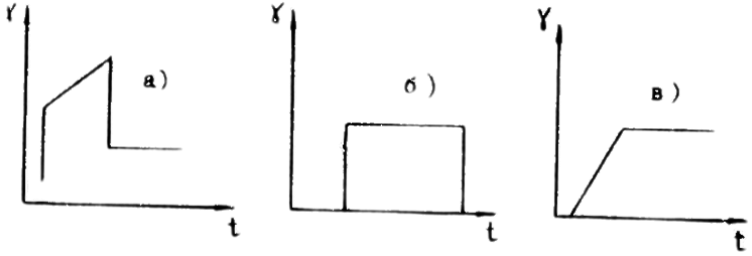



*Рис. 11.2. Схема: а – релаксації реального полімерного тіла за Максвеллом, б, в – релаксація ідеального полімерного тіла.*

Пружну деформацію речовини можна записати у вигляді $\frac{1}{G} - S$, де S – напруга, а G – модуль зсуву. Вивчення плину, слід пам'ятати, залежіть не лише від величини напруги, але й від того, як довго ця напруга діяла. Миттєва швидкість плину може бути записана як $(\frac{1}{\eta})S$, де η – в'язкість. Це протиріччя між пружною деформацією та плином надає можливість отримати повний вираз, що пов'язує деформацію з напругою, в той же час як швидкість зміни деформації можна записати:

пружне зміщення $$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G}\frac{dS}{dt}$$ 11.1

зміщення плину $$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{\eta}S$$ 11.2

звідси

загальне зміщення: $\gamma = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{\eta} S + \frac{1}{G}\frac{dS}{dt}$ 11.3

дане рівняння встановлює той факт, що загальна швидкість зміни дорівнює

$$\gamma(t) = \Sigma\left(\frac{d\gamma_2}{dt} + \frac{d\gamma_1}{dt}\right) \qquad 11.4$$

і складається з швидкості плину (1/η)S та швидкості зміни пружної частини деформації, як це представляє модель Максвелла: $\left(\frac{1}{G}\right)\frac{dS}{dt}$.

Рівняння (11.3) – основне диференційне рівняння, що описує механічну реакцію, як на постійну напругу зсуву, так і на будь-яку послідовність обмежень, накладених на деформацію. Рішення цього рівняння за умови накладеної деформації коли $\frac{d\gamma}{dt} = 0$ переводить рівняння 11.3 в однорідне, і його рішення свідчить, що напруга (S) набуває виразу:

$$S = S_0 \exp(-G/\eta)\, t \qquad 11.5$$

Таким чином, прикладена до зразка напруга має експоненціальний характер змін: через проміжок часу (τ) вона дорівнює η/G, напруга зменшиться до 1/e своєї попередньої величини. Відношення η/G називається часом релаксації речовини. Після введення позначень рівняння 11.4 набуває сучасного вигляду:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \qquad 11.6$$

і має назву *рівняння Кольрауша*. Нижче ми ознайомимся з застосуванням цього рівняння до досліджень релаксаційних явищ в полімерах в присутності фізичних факторів, як-то температури, відпалення, наповнювачив і таке інше.

*Модель релаксації Кельвіна-Фогта* (або модель запізнілої пружності)

Рівноважна форма полімерного тіла відповідає мінімуму вільної енергії ΔG Гіббса. Будь яке нескінченно мале збурення викликає збільшення вільної енергії. В той же час при накладанні зовнішньої напруги (S) вільна енергія, що є функцією форми тіла, змінюється так, що новий мінімум відповідає зміщенню з незбуреного рівноважного стану. Інакше кажучи, під дією напруги нова форма має рівноважні

властивості, і тіло прагне зменшити свою вільну енергію, набуваючи нової рівноважної форми. Якщо цей процес миттєвий, його результатом буде ідеальна пружність фізичного тіла.

При повільному встановлені нового рівноважного стану ($S_1$=0) пружна реакція повільно «згасає» і сповільнюється, як це було б з пружиною, поміщеною у густе середовище. Типовий молекулярний механізм, що може бути запропонований для пояснення запізнілої реакції пружності, полягає в розкрученні довгих та заплутаних ланцюгів полімеру. Цей процес здійснюється шляхом дифузії окремих сегментів ланцюга, а це потребує часу. Запізнілу пружну реакцію можна представити механічною моделлю, будова якої представлена на рис. 11.3.

Цей пристрій відрізняється від моделі Максвелла тим, що пружина та поршень з'єднанні паралельно. Це зумовлено тим, що в'язкісна складова полімеру виконує роль сповільнюючого опору встановлення пружної рівноваги. Тоді як у моделі Максвелла вона являє собою цілком інший механізм реакції на напругу, а саме, зміщення, яке слід додати до *пружного зміщення*.

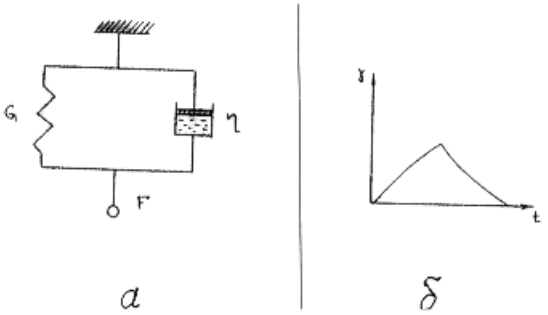



*Рис. 11.3. (а) Модель полімерного тіла за ідеологією Кельвіна-Фогта, в якій пружний елемент (G) та в'язка складова (η) паралельно протистоять зовнішній силі (F). (б). Крива демонстрації запізнілій реакції деформації полімерного тіла в часі.*

Запізніла пружна реакція описується таким диференційним рівнянням:

$$\eta \frac{d\gamma}{dt} + G\gamma = S \qquad 11.7$$

якщо напругу прикладемо в момент $t_0$ і знімимо в - $t_1$, крива залежності зміщення від часу має вигляд, як це представлено (рис. 11.2(б)). Якщо час відлічується з моменту прикладення напруги, залежність деформації від часу буде представлена рівнянням:

$$\gamma = \frac{S}{G}(1 - e^{-(G/\eta)t}) \qquad 11.8$$

Величину G/η можна охарактеризувати як «*час запізнення*» речовини і позначити через τ. Підставивши цю заміну в рівняння 11.8 одержимо

$$\gamma = \frac{S}{G}(1 - e^{-t/\tau}) \qquad 11.9$$

Після зняття напруги зразок повільно повертається до своєї попередньої форми ($S_0$=0), в який γ=0, перебуваючи в експоненціальній формі руху

$$\gamma = \gamma_0 e^{-t/\tau} \qquad 11.10$$

Таким чином, при постійній напрузі запізнілий пружний елемент експоненціальне повертається до рівноважного стану із швидкістю, визначеною часом запізнення.

Максвеллівський елемент постійної форми, також експоненціальне ослаблює свою напругу із швидкістю, визначеною його часом релаксації.

Потрібно звернути увагу на різницю між модельними тілами Максвелла та Кельвіна-Фогта. Максвеллівська речовина володіє двома різними механізмами реакції на напругу. Кожний механізм зокрема підлягає дії повної напруги. У випадку Кельвіна-Фогта і пружний, і в'язкісний елементи підлягають дії повного навантаження. Деформацію полімеру в дійсності можна уявити як суму пружної деформації та деформації, що з’являється в наслідок плину. Для елементу з запізнілою пружністю ситуація цілком протилежна. В’язкий опір сповільнює встановлення пружної рівноваги. Напруга розподіляється між пружністю та плином. Обидві компоненти мають однакову деформацію і однакову швидкість деформації.

В розглянутих моделях полімерних тіл ми нехтували інерціальними ефектами. Це законно для статичних задач, коли елементи об’єму тіла не відчувають прискорення.

Динамічна поведінка пружних тіл залежить не тільки від діючих пружних сил, але й від інерції.

Розглянемо це на такому прикладі: якщо до кінців твердого пружного тіла, яке має помітну інерцію, докласти зусилля розтягування, то спочатку це зусилля буде підтримуватися інерцією речовини поблизу точки його докладання. Речовина у центральній частині стрижня зовсім не відчуває напруги. Однак від точки докладання зусилля S по стрижню почнуть поширюватись пружні хвилі і на певний момент $t_1$ у стрижні встановиться стан коливання. На звичайній моделі рис. 11.4. деформація γ не виражається, як раніше, статичним рівнянням:

$$\gamma = S/G \qquad 11.11$$

або $S = \gamma G$ 11.12

але відповідає диференційному рівнянню:

$$m\frac{d^2\gamma}{dt^2} + G\gamma = S \qquad 11.13$$

в цьому рівнянні m характеризує величину інерції прямо пропорційну густині.

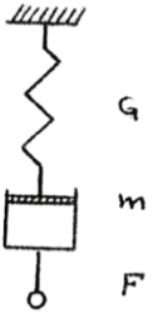



*Рис. 11.4. Модель полімерного тіла з інерційним елементом m.*

Якщо напругу $S_1$ у момент t=0 раптово прикладено до тіла, то тіло не перейде до рівноважно-деформованого стану

$$\gamma_1 = (\frac{1}{G})S_1, \qquad 11.14$$

але буде коливатися у інтервалі 0 - $2\gamma_2$ (рис. 11.5).

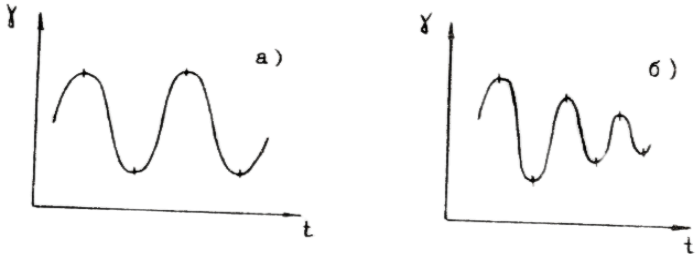



*Рис. 11.5. Гармонійне коливання ідеального полімерного тіла (а); реальна зміна гармонійного коливання полімерного тіла (б)*

Однак наявність внутрішнього в'язкого опору приведе до того, що ця гармоніка (мода) згасатиме, як це представлено на рис. 11.5. відповідно до рівняння (11.15):

$$m\frac{d^2\gamma}{dt^2} + \eta\frac{d\gamma}{dt} + G\gamma = S \qquad 11.15$$

Цілком очікувано, що в реальних полімерах (гомо-, гетеро-, блок-кополімерах тощо) релаксаційні процеси мають більш складний вигляд. Відзивом на моделювання релаксаційних процесів, що відбуваються у вище названих полімерах, є *Інтегральна модель полімерного тіла*.

В реальних полімерних тілах швидкість ослаблення (гасіння) коливань така велика, що тіло переходить до стану рівноважної деформації ($\gamma_i$=0) дуже швидко. Тому більшим наближенням до реального полімерного тіла буде модель наведена на рис. 11.6., в якій присутні елементи пружності 1-го роду (I), пружно в'язкі (II) та інерційні частини (III).

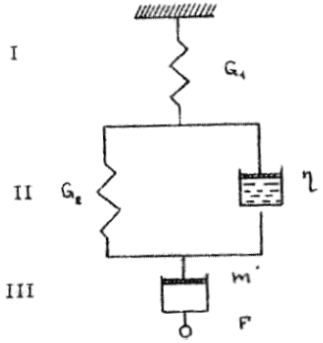



*Рис. 11.6. Інтегральна модель полімерного тіла: I – вироджена модель Максвелла; II – модель Кельвіна-Фогта; III – інерційна складова ІМП*

Виходячи з фазово-агрегатного і фізичного стану полімеру на момент накладання деформації, його поведінку можна проілюструвати й іншими більш складними моделями.

На закінчення теми слід зазначити, що теперішні моделі полімерних тіл можна утворювати з залученням електронних елементів, як-то накопичувачів енергії, тригерів, індуктивних опорів, комплексні резистори і таке інше.

## Підрозділ 12. АГРЕГАТНІ ТА ФАЗОВІ СТАНИ ПОЛІМЕРІВ

Якщо виходити з формулювання про агрегатний стан як здатність фізичного тіла мати сталу форму та відповідний їй об'єм, то полімери мають два стани – твердий та рідкий, тоді як сполуки (мономери), з яких шляхом синтезу утворюються полімери, існують у трьох – твердому, рідкому та газоподібному стані.

Відмінність цих агрегатних станів наступна: у твердому агрегатному стані речовина зберігає набуту форму і виявляє спротив до її зміни під впливом фізичних факторів; у рідкому – тіло приймає форму тривимірної поверхні, в якій вона перебуває в даний час, тому навіть сила тяжіння цієї речовини достатня для зміни форми. На питання, чи можна спостерігати природну форму певної речовини, відповідь позитивна. У невагомості. Це до речи демонстрували астронавти у своїх експериментах на МКС для учнів на Землі.

У твердому агрегатному стані перебувають всі полімери, але в залежності від термодинамічних умов {P-V-T} середовища відразу діляться на аморфні (на приклад, лінійні, розгалужені, зшиті, які перебувають у склоподібному та високоеластичному станах) та частково кристалічні, які також відповідно до {P-V-T} умов перебувають твердими кристалами або переходять у розтоп при досить вузьких інтервалах температури. Оскільки досягти ідеальної кристалізації цих полімерів в процесі синтезу чи із розтопу

досить складно, то певна частина макроланцюгів неспроможна закристалізуватись і набуває властивостей дефектів (іноді штучної природи) пакування, які притаманні цій частині фази. Відповідно такі полімери в процесі термодинамічних досліджень проявляють свою двофазову структуру, якій притаманний фазовий перехід І-го роду «кристал → розтоп» або «розтоп→кристал» та перехід ІІ-го роду «з склоподібного стану→ у високоеластичний» аморфної складової частково-кристалічного полімеру.

Перехід кристалічної фази під впливом (Т, К та Р, МПа) в рідину (розтоп) відбувається при чітких значеннях температури та тиску, які в подальшому стають термодинамічними характеристиками даного полімеру. Перехід аморфного полімеру з склоподібного до високоеластичного стану (перехід ІІ роду) характеризується початком розсклування ($T_c$), його завершенням ($T_{ск}$) та переходом до області високоеластичного стану ($T_{ве}$) аморфного полімеру, які в подальшому стають кінетичними характеристиками. Інтервал склування $\Delta T_c$, є кінетично залежним від швидкості нагрівання зразка полімеру. $\Delta T_c = T_{ск} - T_c$ є визначальною характеристики певного полімеру для його використання [72].

Високомолекулярні сполуки завдяки високим термодинамічному та кінетичному потенціалам макромолекул та їх здатності до утворення міжмолекулярних зв'язків, рівень енергії яких змінюється від 1-2 ккал/ моль до 100 ккал/моль, легко утворюють надмолекулярні структури в полімерах, незалежно від їх фазово-агрегатного стану. В кристалічних, та частково кристалічних полімерах на основі природної целюлози це асиметричні пачки молекул-фібрил. Ланцюги молекул в середині кожної фібрили зорієнтовані в одному напрямку, як це представлено на рис. 12.1.

Прикладами фібрилярних високомолекулярних сполук є колаген, фіброін, целюлозні нитки та інше. Поступове розширення знань про природні полімери, методи синтезу, технології переробки та їх застосування виявили певні хиби у структурних підходах до кристалічного стану природних

полімерів їх залежності від термодинамічних та кінетичних характеристик розтопив та розчинів полімерів.

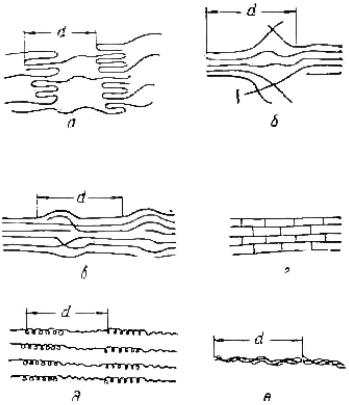


*Рис. 12.1.Схематичне зображення деяких можливих моделей фібрил[ 13]*

Окрім можливостей отримувати монокристали полімерів, (як правило, з розбавлених розчинів) які вимагають складних умов кристалізації та росту кристалу до розмірів достатніх для подальшого використання, найбільш поширеною формою надмолекулярного кристалічного утворення є сфероліти рис. 12.2, які складаються з аморфної та кристалічної фаз, але є однорідними за хімічним складом.

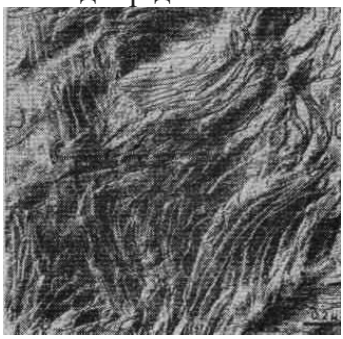


*Рис. 12.2. Ламелі на поверхні зразка ПЕ низької щільності [13].*

На відміну від гетерофазового ПА-6, в якому фази складаються з кристалічної та аморфної, а самі сфероліти не є такими чіткими як у разі природних полімерів (див. рис. 12.3а), що впливає на механічні, теплофізичні та термомеханічні його

властивості. Зразки поліпропілену (рис. 12.3б) з малими розмірами сферолітів характеризуються високою міцністю та хорошою еластичністю. Навпаки зразки з великими сферолітами крихко руйнуються.

*Фізичні стани полімерів.*

Вище ми вже казали, що за фазовим складом полімери діляться на аморфні та кристалічні, або – частково кристалічні. *Аморфні полімери* не мають впорядкування в ближніх макромолекул на відстань, що перевершує 2-2,5 перерізу їх макромолекул. Ця відстань визначається, терміном «ближне впорядкування». Відмінність аморфних полімерів від кристалічних в тому, що впорядковані сегменти макроланцюгів утворюють кристалічну фазу в середині якої існує чітка тривимірна (рис. 12.3 (а, б) симетрія (структурне впорядкування), яка може бути відтворена векторами трансляції, обертання та дзеркального відбиття.

*Частково кристалічні полімери* при нагріванні переходять з твердого стану у розтоп, при цьому полімер втрачає форму і здатен до течії. Зворотний процес (охолодження розтопу) включає *склування аморфної фази*, її *кристалізацію* та перехід до твердого стану. Цей етеп визначається досягненням сталого значення питомої теплоємності ($C_p$ Дж г/град) полімеру.

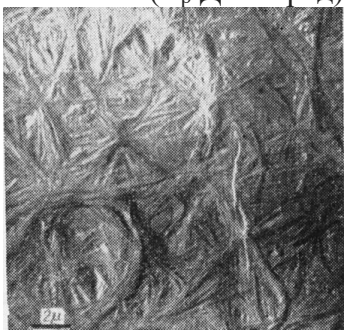


*Рис. 12.3.а. Сфероліти найлону 6, закристалізованого з розтопленої плівки. Можна розгледіти Сніповидні фібрилярні структури.*

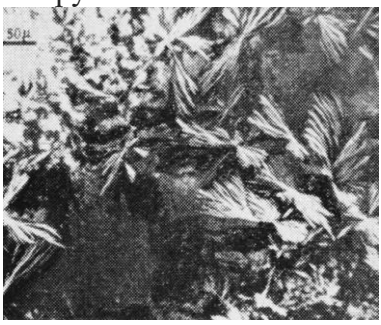



*Рис. 12.3. б. Сніповидні сфероліти поліпропілену, зрослі при повільному охолоджені розтопленої плівки.*

Вище ми давали визначення *переходу першого роду*, тепер перелічим характерні властивості полімерів, якими термодинамічні властивості якими даний зразок описується, а саме: ентропія, ентальпія, густина, внутрішня і вільна енергії, які є функцією від тиску (Р), температури (Т) та об'єму (V) і змінюються стрибком. До таких фазових переходів відносяться плавлення, кристалізація, фазове (мікрофазове) розділення, зумовлені термодинамічним несумісненням полімеру з наповнювачами іншої природи, внутрішніми термодинамічними процесами в кополімерах, прищепленими та сегментальними полімерами. До фазового переходу першого роду відносяться поліморфізму (перехід від $\alpha \rightarrow \gamma$ форми у ПА-6), а також переходи від рідкокристалічного стану полімеру до аморфного у відповідних полімерах.

Вище ми вже ознайомились з існуванням трьох фізичних станів в аморфних полімерах. Нижче на рис. 12.4.(а) представлена класична крива термомеханічних визначень: області (I) скоподібного стану,(II) область високоеластичності від $T_c$ до $T_{тек}$ і (III) область в'язкоплинності. На рис. 12.4.(б) наведені криві температурних залежностей вказаних станів в зразках ПІБ.

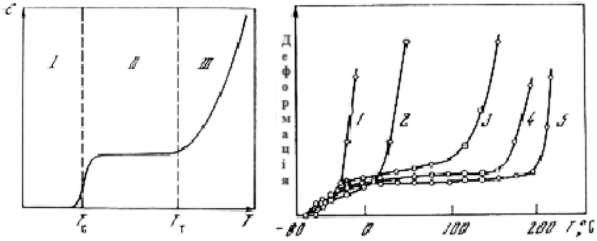



*Рис. 12.4.(а). класична визначень станів аморфних полімерів; (б) зміни фізичних станів аморфних полімерів на прикладі поліізобути[illegible] в залежності від ступеня [illegible] меризації: α= 107[illegible] 1200(б); 10000(в); 26000(г); 00(д).*

а б

*Що таке склування полімерів*

Склування – перехід речовини полімерного зразка з рідкого в твердий (склоподібний) стан без зміни фази, тобто ближнє впорядкування макромолекул зберігається; склування не є фазовим переходом. Аморфні полімери в залежності від

температури можуть перебувати: у склоподібному, викосоеластичному та в'язкоплинному стані. Склування можна досягти також шляхом ізобаричного охолодження або ізотермічного та всебічного стискання зразку полімеру. В цьому стані атоми макроланцюгів зберігають теплові коливання. Зворотний процес спостерігається при зростанні температури або зниження тиску є розм'якшення (або розсклуванням полімеру). Характерною особливістю кожного стану є те, що високомолекулярні сполуки нижче $T_c$ набувають високомодульних характеристик міцності і відповідно втрачають здатність до високоєластичності при деформаційному навантаженні.

Перехід полімеру з одного фізичного стану у інший відбувається не при певній температурі, а в обмеженому інтервалі температур; при цьому спостерігається поступова зміна його термодинамічних характеристик. Середина температурного інтервалу переходів має назву «Температура переходу»: для склування це $T_c$, в'язкоплинного стану – $T_т$, кристалізації з високоеластичного стану – $T_{кр}$ і так інше.

*Механізм склування*

Довголанцюгова природа макромолекулекул полімеру поряд з гетероатомним її складом майже з самого початку дослідження природи і механізму склування спонукали розглядати цей феномен як релаксаційний процес, в якому фундаментальну роль відіграють швидкості перегрупування молекулярних угрупувань в залежності від температури і, як було визнано пізніше, механічних впливів. Квазінезалежними структурними одиницями таких процесів були визнані окремі атоми (O, F, S, Ph, Si etc.), великі та малі сегменти макроланцюгів. Пізніше було показано, що з кожним таким структурним елементом пов'язаний певний релаксаційний процес і певний час його реалізації. Склування високомолекулярних сполук пов'язують з релаксацією сегментів макроланцюгів, які складаються з 5 до 20 атомів вуглецю. Звідси випливає, що цей процес є кооперативним переміщенням групи або системи, сегментів пов'язаних як міжмолекулярними зв'язками, так і з стеричими факторами.

Релаксаційний процес всякої кінетичної одиниці визначається часом релаксації $\tau$ (сек) у відповідності до рівняння Кольрауша:

$$\tau (T)= \tau_o \exp(U/kT) \qquad 12.1$$

де U – енергія активації процесу релаксації; $\tau_o$ – час коливання певної одиниці релаксаційного процесу(для полімерів це приблизно $10^{-22}$ сек); $kT_i$ – енергія процесу (k – стала Больцмана, Т, К – значення абсолютної температури дослідження процесу релаксації).

При визначенні температури склування завжди треба знати, які процеси релаксації є метою ваших досліджень, а саме:

– істинне (структурне) склування, яке є процесом формування нерівноважних структур полімеру, що виникають при його охолодженні нижче певної температури ($T_c$);

– механічне склування, яке ініційоване механічним полем певної частоти при усталеній температурі $T_i$ дією на зразок полімеру. Як було показано, зростання частоти сили впливу з 0,1 до 1000Гц обумовлює зміщення $T_c$ полімерного матеріалу на 30-40$^oC$

***Змушена високоеластичність*** – феномен, притаманний високомолекулярним сполукам. Він проявляється в тому, що при напруженнях прикладених до кристалічних або аморфних зразків і є вищими за певну межу $\sigma_l$ в зразках розвивається високоеластична деформація. Величина $\sigma_l$ називається *межею змушеної високоеластичності*, при напруженнях менших за $\sigma_l$ твердий полімер деформується подібно до низькомолекулярної речовини. Природа цього явища та ж, що і високоеластичної деформації, але після зняття напруги полімер здатний до релаксації. Проте процес гістерезису фізичного стану неможливий через внутрішні втрати енергії на відновлення вихідного термодинамічного стану континуума молекул пов'язаних ковалентними та міжмолекулярними зв'язками.

***Пружна деформація твердих полімерів*** зумовлена змінами середніх міжатомних і міжмолекулярних відстаней та валентних кутів полімерного ланцюга, *високоеластична* є орієнтацією та переміщенням ланок гнучких ланцюгів.

Макромолекули можуть знаходитись у різних конформаціях (просторова форма макроланцюгу, що виникає у процесах міжмолекулярних взаємодій і досягнення термодинамічного рівноважного стану), це можуть бути спіралі, зигзагоподібні утворення, глобули і інше. Перехід від однієї конформації до іншої відбувається шляхом обертання ланок ланцюгу довкола простих зв'язків.

**Закономірності еластичної деформації** реальних каучуків є складними і не узгоджуються з ідеальними:

1. Деформація реальних каучуків відбувається зі змінами об'єму зразка V≠const. При цьому змінюються середні відстані між ланцюгами і відповідно змінюються енергія їх взаємодії. Це супроводжується не лише змінами ентропії системи молекул, а й зміною внутрішньої енергії. При значних ступенях розтягу можуть включатися процеси кристалізації, це торкається як натурального так і синтетичного каучуків. Процес кристалізації супроводжується значною кількістю тепла (тепловий ефект кристалізації).

При деформації каучуків, що не здатні до кристалізації, гнучкі ланцюги з зростанням ступеня подовження ведуть себе як жорсткі стрижні. Внаслідок цих змін в структурі каучуку деформація його зменшується, а модуль еластичності зростає так, що $E_д > E_о$;

2. Інша особливість поведінки реальних каучуків пов'язана з нерівноважним станом її високоеластичної деформації і здатністю до релаксації, про що ми казали вище.

***Сітчастими, або просторовими,*** називають полімери, в яких макромолекули поєднані одна з іншою і утворюють тривимірну сітку, густина поперечних хімічних зв'язків може бути наперед заданою, зразком щільно зшитого полімеру, як правило, називають **ебоніт**.

Здатність зразка полімеру відновлювати свою первинну форму після зняття дії зовнішньої сили називається пружністю, а саме полімерне тіло має назву пругке. Основним законом деформації ідеального тіла є закон ***Гука,*** відповідно до якого відносна деформація тіла $\varepsilon \sim \sigma_n$. Зокон Гука має вигляд:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}, \qquad 12.2$$

де E, (MPa/cm$^2$) – модуль Юнга, σ – нормальна величина прикладеного напруження(MPa), ε – подовження зразку з перерізом (см$^2$) в напрямку деформації.

## Підрозділ 13. РОЗЧИНИ ПОЛІМЕРІВ

Раніше ми розглянули особливості конфігурації та конформації макромолекул різної структури, наслідком чого полімери набувають певного агрегатного стану. Було показано, що внаслідок термодинамічного впливу полімери здатні змінювати фазово-агрегатні стани які визначають їх структуру та властивості. Але ці знання про полімери характеризують кожний полімер як континуум макромолекул у твердому стані чи в розтопі і ніяк не наближують нас до вивчення поведінки окремого ланцюгу полімеру. Чому це так важливо?

Цілком зрозуміло, що властивості полімеру є результатом міжмолекулярних та міжланцюгових колективних взаємодій десятків тисяч макромолекул різної довжини. До цих взаємодій додаються водневі, дисперсійні, іонні взаємодії молекул, які складають кінетичні сегменти, рухливість яких визначається термодинамічними умовами середовища, в якому знаходиться полімер в цілому на даний час. Таким чином, цілком прийнятним буде вважати полімер своєрідною сумішшю, до якої, до речі, можна додати певну частку непрореагованих при синтезі мономерів. Такий різновид взаємодій буде породжувати комплекси, які будуть сприяти структурним перетворенням, в якому зароджуються майбутні надмолекулярні структури, як тільки зміниться певний термодинамічний параметр системи.

Важливим фактором полегшення поведінки макроланцюгів є розтоп полімеру (полімерна рідина) і полімерний розчин, хоча між ними є декілька важливих

відмінностей, і це легко показати. По-перше, в розтопі неможливо суттєво змінювати його текучість без порушення ближнього впорядкування молекул. По-друге, зміна текучості розтопу з залученням його термодинамічних параметрів позначиться на структурі кристалічних ґраток, які охоплені далекодіючим впорядкуванням. Його трансформація, як показують дослідження, призведе до зміни властивостей полімеру внаслідок фазових переходів.

Полімерний розчин також слід розглядати як суміш, але вже молекул розчинника та полімерних молекул, якщо останні здатні набухати та розчинятися у розчиннику. Полімерні ланцюги у розбавлених розчинах ізольовані від взаємодій з іншими макромолекулами, а контакти спричинені мікроброунівським рухом мають, випадковий характер. Дослідження таких розчинів методом світлорозсіяння показують, що конформація поодиноких макромолекул має клубкоподібну форму.

Зростання концентрації полімеру у розчиннику, себто перехід до розбавлених розчинів, зумовлює зміни конформаційного стану макроланцюгів. Це представлено на схемах (рис. 13.1.), коли обмеження простору, який займали в розчиннику клубки макромолекул, на першому рисунку поступово приводить від ізольованих контактів (другий рисунок), і до щільного пакування у разі концентрованого розчину настає взаємопроникнення сегментів макромолекул, як це представлено на третьому рисунку.

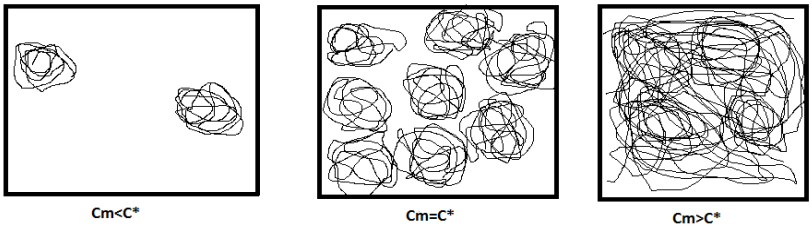



*Рис. 13.1. Моделі розчинів полімерів: розбавлений розчин ($c_m<c^*$) – окремі клубки ніде не перетинаються; частково розбавлений розчин ($c_m=c^*$) випадкові торкання неперетинаючимися сегментами; взаємопроникнені клубки ($c_m>c^*$) насиченого розчину коли об'єми, що займають індивідуальні ланцюги, повністю захоплюють об'єм зразку розчину полімеру.*

Для довільного полімеру, ланцюги якого перебувають у стані взаємопроникнених клубків, величина критичної концентрації $c_m^*$ визначається виразом:

$$c_m \simeq \frac{N}{R_F^3} \qquad 13.1$$

в якому N – ступень полімеризації і $R_F^3$ – в літературі має назву радіусом Флорі.

$R_F$ є мірою діаметру об'єму, який відноситься до набухлого полімерного ланцюгу, що може бути віднесений до ідеальних ланцюгів

$$R_F = \langle R^2 \rangle^{1/2} \quad 13.2$$

Важливо відмітити існування залежності між $R_F$ та ступенем полімеризації N, яка представлена відповідним законом

$$R_F = a_F N^{3/5} \qquad 13.3$$

де показник експоненти ν=3/5 демонструє різницю з показником ідеального ланцюгу де ν=1/2. Обрахунки експериментальних досліджень наводять значення по ν=0,588, яке реально не впливає на кінцевий результат визначення розмірів клубків у гарному розчиннику.

Треба повернутись до рівняння концентрації полімеру в розчині (13.1), оскільки воно наведено в наближеній формі, тоді як в реальних розчинах змінюються і ступінь полімеризації, і радіус клубку $R_F$ не є чітко визначеним, тому треба рівняння (13.1) замінити виразом:

$$c_m^* = \frac{N}{R_F^3} \qquad 13.4$$

Наведемо данні як змінюється вираз $c_m^*$ після заміни $R_F$ на ступінь полімеризації з рівняння 13.3. Для гарних розчинників, у термодинамічному розумінні, рівняння 13.1 набирає вигляду:

$$\boldsymbol{c_m^* = \frac{1}{a_F^3 N^{4/5}}} \qquad 13.5$$

В загальному вигляді об'ємну частку полімеру в розчині можна представити:

$$\phi = \upsilon_m c_m \qquad 13.6$$

де $\upsilon_m$ визначає об'єм мономеру. Об'єм фракції полімеру $\phi^*$ пов'язують з критичною концентрацією наступною залежністю:

$$\phi^* = \upsilon_m c_m^* = \frac{\upsilon_m}{a_F^3 N^{3/5}} \qquad 13.7$$

І оскільки $\boldsymbol{a_F}$ завжди суттєво більше ніж, дійсна довжина мономерної ланки, справедлива нерівність:

$$\frac{\upsilon_m}{a_F^3} < 1 \qquad 13.8$$

відповідно до цього

$$\phi^* < N^{-4/5} \qquad 13.9$$

Якщо прийняти, що типовий полімер має ступінь полімеризації на рівні $N \approx 10^{4\div6}$, то пояснення об'єму фракції полімеру починається з величини, нижчої за 0,001. Дослідженнями показано, що для того, щоб розчин полімеру відповідав ***розбавленим*** вимогам, перш за все, полімер має мати форму клубка, фракція полімеру має бути менша за $10^{-4}$ моля. В разі коли в розчині об'ємна частка полімеру на рівні 0,001-0,1моля, такі розчини набули назву ***насичених*** і клас розчинів, що знаходяться у вказаних межах мають назву ***навпіл розбавлених***.

Зупинимось ще на одному специфічному розчині, важливість якого в даний час є визначальною. Мова йде про розчин полімеру, ланцюги якого є поліелектролітами, тоді як більшість їх макромолекул є електронейтральними. Тут може йти річ про, як приклад, поліуретанові іономери, які автор ретельно вивчав їх ще у80-90 роках минулого сторіччя, або поліелектроліти, які як правило є водяними розчинами, а саме про макромолекули, в яких полііони зафіксовані з позитивним або негативним зарядом у присутності рухливих противоіонів. Мабуть, не треба пояснювати, що Кулонові сили є значно сильніші за дисперсійні сили Ван-дер-Ваальса, і перенос електричного струму, який виникає при підключені навантаження до акумулятора, корінним чином змінює властивості і призначення полімерних джерел енергії для потреб сьогодення XXI сторіччя.

Для полегшення розуміння у застосуванні певних розчинників до поширених полімерів вбачалось за корисне

навести витяг з Handbook of Chemistry and Physics 90-th Edition of David R. Lide [127] табл. 13.1. Знайомлячись з наведеними результатами треба знати, що окрім вказаних розчинників в певних умовах застосовують їх суміші, при виконанні термодинамічних початкових умов для отримання полімерного розчину заданої фазової концентрації та рівноваги.

*Таблиця 13.1*

*Полімери та їх розчинники*

| **Полімери** | **Розчинники** |
|---|---|
| Поліетилен (ПЕВГ) | *ВВ та Галогенозаміщені вуглеводні |
| Поліпропілен (атактичний) | ВВ та Галогенозаміщені вуглеводні |
| Полібутадієн | ВВ ТГФ, Кетони |
| Полістирол | Етилбензол; $CHCl_3$; $CCl_4$;ТГФ; МЕК |
| Поліакрилати | Ароматичні ВВ, Хлоровані ВВ, ТГФ, Естери, Кетони |
| Поліметакрилати | Ароматичні ВВ, Хлоровані ВВ, ТГФ, Естери, Кетони |
| Поліакриламід | Вода |
| Полівінілові етери | Гліколі (гарячі), ДМФА |
| Полівінілацетат | Ароматичні ВВ, Хлоровані ВВ, ТГФ, Естери, ДМФА |
| Полівінілхлорид | ТГФ, ДМФА, ДМСО |
| Полі(вініліденхлорид) | ТГФ (гарячий) Діоксан, ДМФА |
| Полівінілфторид | ДМФА, ДМСО (гарячий) |
| Поліакрилонітрил | ДМФА, ДМСО |
| Поліоксіетилен | Ароматичні ВВ, $CHCl_3$, алкоголі, естери, ДМФА |
| Полі-2,6-диметилфеленоксид | ВВ та Галогенозаміщені вуглеводні |
| Поліетилентерефталат | Фенол, ДМСО (гарячий) |
| Поліуретан лінійний | Ароматичні ВВ, ТГФ, ДМФА |
| Полісечовини | Фенол, Мурашина кислота |
| Полісілоксани | ВВ ТГФ, ДМФА |
| Полі-біс(2,2,2-трифторетокси)-фосфозан | ТГФ, Кетони, Етилацетат |

*ВВ – Вуглеводні; МЕК – Метилетилкетон; ТГФ – Тетрагідрофуран; ДМФА – Диметилформамид; ДМСО –Диметилсульфоксид; ЕБ – Етилбензол.

## Підрозділ 14. РЕОЛОГІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

Реологія є прямим подовження підрозділів **12** та **13,** оскільки це є напрямок науки про фізичні характеристики полімерів в текучому стані, який супроводжується накладанням механічної напруги на речовину. Причому слід розуміти, що рідкий стан полімеру може бути спричинений розчинником або наслідком температурного впливу на кристалічний полімер, з якого утворюється розтоп, або в'язкоплинний стан у разі аморфних лінійних полімерів. Цілком зрозуміло, що внаслідок пластичного зсуву поверхні рідини, спричиненого механічним рухом, може виникати необернена в'язка течія або обернена еластична деформація. При постійно прикладеній механічній сили будуть виникати обидва процеси деформації рідкого середовища.

На теперішній час явище рідкого стану характеризується послідовністю таких головних механізмів:

– *в'язка течія*, не обернена деформація маси тіла, яка асоціюється з прослизанням ланцюгів молекул одна повз інших;

– *гумоподібна еластичність*, коли локально вільний рух пов'язаний з мало вимірною рухливістю сегментів, є стримуючим, але великомасштабна рухливість (течія) обмежена стримуючою дифузією структурою сітки;

– *високоеластичність,* коли деформація зразка полімеру здатна до відновлення вихідного стану, але часова залежність в стані високоеластичності, яка асоціюється з руйнуванням полімерних ланцюгів через рівноважність їх конформацій, активованих сегментним рухом, породжує обертання довкола хімічних зв'язків, і нарешті

– *еластичність відповідно до закону Гука*, коли рух сегментів ланцюгу рішуче обмежений, і вірогідність еластичності обмежена лише напруженістю зв'язків та деформацією кутів. Полімерний матеріал поводиться, як скло.

Треба зазначити, що на теперішній час визначення реологічних властивостей розповсюджується на речовини як природного походження, так і штучно вироблених у

промисловості. В якості прикладу можна перелічити такі неочікувані об'єкти уваги реології, як каучуки, продукти косметики, фарби і чорнила, продукти харчування: молоко, олія, яйця, а також нафта і багато іншого. Але в даному разі об'єктом нашої уваги є полімери, і тому основною задачею реології є визначення залежностей між напругою (σ), деформацією (ε) та їх змінами у часі (τ).

Почнемо розгляд вищевказаних залежностей з деформаційної поведінки ідеально пружного тіла, тобто такого, що при його розтягуванні не відбувається розсіювання енергії у зовнішнє середовище. Таку рідину називають *ньютонівською* через те що вона не може запасати в собі енергію деформації.

Початковий стан такого тіла може бути записаний виразом

$$\sigma = E\varepsilon \qquad 14.1$$

де σ – розтягуюча однонпаравлена напруга, ε – відносна деформація і Е-модуль пружності (Юнга). Це *рівняння Гука*.

Кінцевий стан описується *законом Ньютона*

$$\tau = \eta\gamma \qquad 14.2$$

де τ – дотична напруга, γ – швидкість деформації зсуву, η – в'язкість.

Всі полімерні матеріали так чи інакше мають як пружні властивості, так і володіють дисипативними властивостями, внаслідок чого вони є в'язкопружними матеріалами. Як правило, в'язкопружні властивості полімерів досліджуються в режимах навантажень, як-то статичних перехідних режимах повзучості, релаксації напруги та динамічного режиму.

Коротко ознайомимось з кожним з цих методів дослідження в'язкопружних властивостей полімерів, хоча в загальному випадку ці методи контролю реологічних властивостей відносяться і до полімерних композитів, які перебувають як у засклованному стані, так і в розбавлених розчинах, тому вираз полімер, який ми і далі будемо використовувати для спрощення викладання, слід саме розуміти і в узагальненому виразі ***полімер***.

*1. У режимі повзучості* час $t=0$ слід розглядати як момент накладання напруги $\sigma_0$, який надалі підтримується сталим. В'язкопружна поведінка середовища, що досліджується, виявляється в тому, що деформація $\varepsilon$ сталої величини досягає не відразу. І з часом $t$ зростає відповідно до закону

$$\varepsilon(t) = \left[I_0 + \frac{t}{\eta_0}\psi(t)\right]\sigma_0, \qquad 14.3$$

де $I_0$ – миттєва пружна податливість; $t/\eta_0$ – характеризує течію матеріалу впродовж довільного часу дії напруги; $\psi(t)$ – функція, що характеризує наростання оберненої деформації (відновлювальної здатності зразка відновити форму) [$\psi(0)=0$].

*2. У режимі релаксації напруження* в час $t=0$ виникає деформація $\varepsilon_0$, яка залишається сталою. Внаслідок в'язкопружності зразка напруга, що в ньому розвинулась, поступово релаксує (зменшується) відповідно до закону

$$\sigma(t) = [E_\infty + \varphi(t)]\varepsilon_0 \qquad 14.4$$

де $E_\infty$ – рівноважний модуль, який визначається (див. тему 11) з відношення напруження після завершення релаксації $\sigma_\infty$ до початкової деформації $\varepsilon_0$ .

3. *У режимі динамічних механічних випробувань* задають деформації з частотою гармонічних коливань $\omega$ і отримують частотні залежності комплексного модуля пружності G* та податливості I*, які складаються з дійсної (G', I') та уявної (G", I") складових комплексного модулю $G^*$ та комплексної податливості $I^*$. Ці характеристики можуть бути представлені з даних спектру релаксації матеріалу.

Важливість визначення релаксаційного спектру полягає в тому, що він визначає механічні характеристики при довільних складних змінах $\sigma$ та $\varepsilon$ в часі, а також й рівноважні характеристики середовища. Як приклад, $\eta_0$ та $E_\infty$ можна виразити інтегралами:

$$\eta_0 = \int_0^\infty \theta F(\theta) d\theta$$
$$E_\infty = \eta_0^2 / \int_0^\infty \theta^2 F(\theta) d\theta \qquad 14.5$$

які свідчать, що визначальні характеристики реології не є незалежними і в'язкість можна визначити, якщо відомі механічні характеристики матеріалу.

Теперішній розвиток реології рідин дозволяє представити характеристики досліджуваних матеріалів не тільки неперервними спектрами часів релаксації, але як дискретних спектрів запізнення. При цьому в'язкопружні характеристики представляються як частини довільно побраних на часовому просторі характерних часів релаксації $\theta_k$. Внаслідок такої трансформації неперервних спектрів інтеграли замінюються сумами $\sum_k E_k$кінцевого числа експонент модулів ($E_к$) та $\sum_k I_k$ – піддатливості $I_{k,}$ які через функції φт а ψ можна записати так:

$$\varphi(t) = \sum E_k\,(\theta_k) e^{-t/\theta_k}$$

$$\psi(t) = \sum_k I_k\,(\theta_k{}')[1 - e^{-t/\theta_k'}] \qquad 14.6$$

Як свідчать експериментальні дослідження, залучення дискретних спектрів корисно для системних експериментів, коли об'єктом дослідження є в'язкості певних значень. В цьому випадку набір експериментальних значень, які відносяться до масиву часів релаксації $\theta_к$, які між собою пов'язані співвідношенням: $\theta_к = \theta_{max}/k^{\xi}$, де $\theta_{max}$ – найбільший час релаксації, ξ – певна константа релаксації, а значення $E_k$, які відповідають цим годинам релаксації, є тотожними. За цієї умови кількість індивідуальних констант, що характеризують досліджуваний матеріал, різко зменшується. Що сприяє отриманню реологічних характеристик при наперед заданих умовах дослідження.

## Підрозділ 15. ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНИХ МАС (ММ) ПОЛІМЕРІВ

Вимірювання в'язкості розчиненого полімеру переслідує основну мету, а саме визначення, чи отримана сполука є полімером і яка його молекулярна маса (ММ), при даному засобі синтезу, це по-перше, а по-друге, чи відтворюється ММ полімеру при виконанні ряду послідовних

синтезів, Саме це питання хвилювало видатного хіміка Германа Штаудінгера сто років тому в його намаганнях довести існування великих молекул (макромолекул) методом віскозиметрії. Геніальна впевненість, що полімери є результатом багаточисельних простих реакцій повторення приєднання коротких однотипних молекул. Саме віскозиметричні дослідження розчинів природних та синтезованих Г. Штаудінгером полімерів довели вірність теорії геніального хіміка про існування макромолекул, а молекулярна вага полімерів практично залишається сталою при його хімічній модифікації. Але можуть змінюватись основні технологічні параметри, як-то концентрація мономеру, природа каталізатору, температура синтезу, середовище синтезу, концентрація функціонального наповнювача і таке інше.

Певно зрозуміло, що при протіканні розчину полімеру по капіляру віскозиметра відбувається деформація макромолекул, в принципі подібна до змін, які відбувається при його деформації в конденсованому стані. При цьому незалежно від стану полімеру як суб'єкту зовнішнього впливу прикладена сила змінює форму макромолекул, а в разі конденсованого стану відбуваються зміни форми та розмірів зразка. В абсолютному розумінні прикладені деформації можуть бути пружними (оберненими) та необернеными. В останньому випадку під впливом зовнішньої сили полімер втрачає форму і починає пластично текти. Закладена енергія при подібній деформації не регенерується. На відміну від останніх, пружні деформації після зняття прикладеної сили ідеальний зразок повертає свою форму та витрачену на пружну деформацію кінетичну енергію.

Наведемо ще декілька визначень, потрібних для розуміння процесів плину полімерної рідини в капілярах. а саме:

Напруга зсуву (τ) в оберненій деформації визначається:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (\text{Н/м}^2) \qquad 15.1$$

Деформація зсуву (γ) – це міра деформації, яка визначається наступним виразом:

$$\gamma = \frac{\Delta x}{\Delta y} \qquad 15.2$$

для ідеального зразка, як видно з виразу, реалізується лінійна залежність, що відповідає закону Гука, який у разі оберненої деформації (τ) має наступний вираз:

$$\tau = \frac{F}{A} = G\gamma, \qquad 15.3$$

де G – модуль зсуву.

Закон Гука для необерненої деформації зсуву можна записати

$$\tau = \frac{F}{A} = \eta\left(\frac{dv}{dy}\right), \qquad 15.4$$

$$\text{де } \frac{dv}{dy} = \frac{d(dx/dt)}{dy} = \frac{d(dx/dy)}{dt} \qquad 15.5$$

рівняння можна переписати у наступному вигляді

$$\tau = \eta\dot{\gamma} \qquad 15.6$$

де η – в'язкість (розмірність в'язкості [Н·с·м$^{-2}$] – *пуаз* (П)), $\dot{\gamma}$ – швидкість зсуву (с$^{-1}$).

В'язкість чистих розчинників дорівнює ~ $10^{-2}$ П, для нерозбавлених та розтоплених полімерів в'язкість ≥ $10^{12}$П. *Бажано запам'ятати*, якщо в'язкість розчину не залежить від градієнту швидкості – це *ньютонівська рідина*, і якщо в'язкість є функцією градієнту швидкості – *неньютонівська рідина*.

Вимірювання в'язкості полімерних систем дозволяє отримувати такі дані:

1. про середньов'язкісну молекулярну масу ($M_w$);
2. про молекулярномасовий розподіл (ММР);
3. про розміри незбурених ланцюгів;
4. про в'язкісні характеристики течії концентрованих розчинів та розтопів полімерів.

Це є прямий вихід на технологічні завдання з переробки полімерів.

Корисною для читачів є таблиця зведених характеристик в'язкостей (табл. 15.1).

*Таблиця.15.1*

*Основні величини в'язкостей*

| Коректні назви | Поширене найменування | Величини |
|---|---|---|
| Коефіцієнт в'язкості | В'язкість | $\eta$ |
| В'язкістне відношення | В'язкість відносна<br>Питома в'язкість | $\eta_{відн} = \eta/\eta_0$<br>$\eta_{пит} = \eta_{відн} - 1$ |
| Число в'язкості | Приведена в'язкість | $\eta_{пр} = (\eta_{відн}-1)/c$ |
| Логарифмічне число в'язкості | Логарифмічна в'язкість | $\eta_{лог} = \ln\eta_{відн}/c$ |
| Граничне число в'язкості | Характеристична в'язкість | $[\eta]=lim\ (\eta_{пит}/c)$<br>$\longrightarrow$<br>$[\eta]= \lim(\ln\eta_{відн}/c)$ |

## 15.1. Вимірювання в'язкості розведених розчинів полімерів

Наступні характеристики в'язкості використовуються для опису поведінки та характеризації розведених розчинів полімерів. *Відносна в'язкість* ($\eta_{відн}$) визначається часом витікання розчину (t) до часу витікання розчинника ($t_0$):

$$\eta_{відн} = \frac{t}{t_0} \qquad 15.7$$

*Питома в'язкість* ($\eta_{пит}$) – відношення відносного інкременту в'язкості до в'язкості розчину:

$$\eta_{пит}\ \frac{\eta-\eta_0}{\eta_0} = \eta_{відн}-1 \qquad 15.8$$

*Приведена в'язкість* – це питома в'язкість на одиницю концентрації:

$$\eta_{при}\ \frac{\eta_{пит}}{c} = (\eta_{від}-1)/\ c \qquad 15.9$$

розмірність [дл/г], с – концентрація полімера [г/дл];

*Характеристична в'язкість* [η] – *приведена в'язкість*, або логарифмічна в'язкість екстрапольована до значення с =0:

$$[\eta] = lim_{c\to 0}\left(\frac{\eta_{пит}}{c}\right) = lim_{c\to 0}\left(\frac{ln\ \eta_{відн}}{c}\right) \quad 15.10$$

Потрібно запам'ятати, що для екстраполювання на нескінченне розбавлення необхідно виміряти декілька (як мінімум 3-5) розбавлених розчинів в межах 0,1-0,01 г/100мл,

так щоб пряма лінія відсікала на графіку "$\frac{\eta_{пит}}{c} \leftrightarrow c$" величину [η] при c=0.

В той же час є емпіричні формули для наближеного встановлення величини [η], а саме рівняння Хаггінса:

$$\frac{ln\,\eta_{пит}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 \cdot c \qquad 15.11$$

де k' – константа даного полімеру за температури вимірювання в'язкості в даному розчиннику (її значення варіюється в межах 0,3-0,4).

Рівняння Кремера:

$$\frac{ln\,\eta_{відн}}{c} = [\eta] - k''[\eta]^2 c \qquad 15.12$$

де k" – також константа полімеру від температури та розчинника і може бути наближено визначена з таких рекурентних співвідношень:

$$k'+k'' \approx 0{,}5$$
$$k' \approx 03\text{-}04 \qquad 15.13$$

## 15.2. Капілярні віскозиметри для вимірювання в'язкості

Капілярні віскозиметри, що використовуються для вимірювання в'язкості розбавлених полімерів, робляться з молібденового скла, оскільки мають бути придатними для роботи при температурах від 25 до 100°С. Принцип їх дії складається з того, що основний елемент вимірювання – капіляр, заповнюється необхідним об'ємом полімерної рідини до фіксованої верхньої відмітки, після чого відбувається протікання рідини по нижню відмітку на капілярі. Цей час фіксується. Зрозуміло, що час протікання залежить від в'язкості рідини і визначається радіусом капіляру, його довжиною, об'ємом рідини та величиною тиску, що примушує рідину текти і входить до *рівняння Пуазейля:*

$$\eta = \pi R^4 P/8lQ = \pi R^4 Pt/8lV \qquad 15.14$$

де R – радіус капіляра; P – тиск на рідину в капілярі; l – довжина капіляру; Q=V/t – об'ємна швидкість протікання; V – об'єм рідини; t – час протікання.

На рис. 15.1. наведені поширені віскозиметри для визначення в'язкостей полімерних розчинів: 1-віскозиметр

Оствальда; 2-віскозиметр Кеннона-Фенске; 3-віскозиметр Уббелоде; 4-віскозиметр з регульованим зсувом напруження.

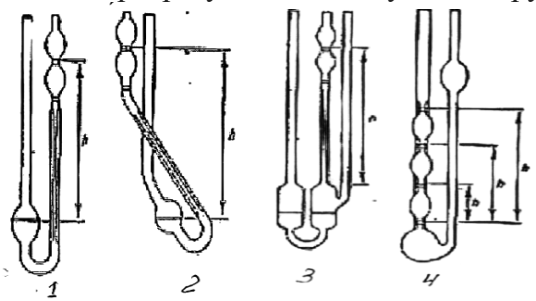



*Рис. 15.1. Віскозиметри: 1 – Оствальда; 2 – Кеннона-Фенске; 3 – Уббелоде; 4 – віскозиметр з регульованим зсувом напруження*

В капілярній віскозиметрії присутні декілька джерел похибок, які впливають на величину в'язкості, що вимірюється. Вони пов'язані з природою рідини (є вона ньютонівською чи ні), геометрією віскозиметра (змінами розмірів капіляру від температури і відповідно на кінетичну енергію рідини) і таке інше. Тому наведемо рівняння Пуазейля, модифіковане у вигляді:

$$\eta = A\rho t - B\rho/t = A\rho t(1 - B/At^2) \qquad 15.15$$

$\eta$ – в'язкість рідини, $\rho$ – її густина, А та В константи віскозиметра.

Головна вимога до віскозиметра, щоб час витікання чистого розчинника перевищував 100 сек, тоді поправками на кінетичну енергію $B/At^2$ можна

Знехтувати, і тоді ми отримуємо рівняння відносної в'язкості у вже знайомому нам вигляді:

$$\eta_{відн} = t/t_0 \qquad 15.16$$

Зробимо декілька зауважень щодо особливостей вказаних віскозиметрів. *Віскозиметр Оствальда*: рушійною силою в даному приладі є різниця (h) двох рівней U-подібної скляної трубки. Для якісного відтворення результатів вимірювання часу протікання необхідно чітке збереження *сталості об'єму протікання. Віскозиметр Кеннона-Фенске* його будова передбачає відхилення обох U-подібних колін від вертикалі. Це виключає жорстке збереження вертикального положення віскозиметра при вимірюваннях. *Віскозиметр*

*Уббелоде*: рушійною силою є відстань (h) від рівня рідини у кульці до рівня на нижньому кінці капіляру. В цьому віскозиметрі нема необхідності виконувати всі виміри при однаковому об'ємі. *Віскозиметр з регульованим напруженням зсуву*. Напруження зсуву (τ) в капілярному віскозиметрі пропорційне різниці рівнів (h) рідини (див. рис. 15.1.).

Треба пам'ятати, що при вимірювання в'язкості полімерних розчинів встановлювати всі віскозиметри чітко прямовисно, бо виникає додаткова похибка вимірювань. Розчин перед вимірюванням фільтрують. Віскозиметр встановлюють у водяній ємності, що термостатується до температури, вказаній у довіднику для подібних полімерів з точністю не гірше ±0,01°С.

Але головна мета визначення в'язкості – встановлення молекулярної маси полімеру. Зв'язок в'язкості з молекулярною масою визначається рівнянням Штаудінгера:

$$M=(1/K)(\eta_{пит}/c) \qquad 15.17$$

де К – константа, залежна від полімегомологічного ряду;

$$\eta_{пит}=(\eta-\eta_o)/\eta_o \qquad 15.18$$

$\eta_{пит}$ – питома в'язкість як видно визначається відношенням різниці між в'язкістю розчина та розчинника, віднесена до в'язкості розчинника; с – концентрація розчину полімеру.

В реальності значення К залежить від молекулярної маси в межах певного полімергомологічного ряду та природи розчинника. Тому рівняння 15.16 застосовується лише для визначення попередніх оцінок ММ полімерів. Цей метод залучається для визначення ММ лінійних та слабо розгалужених полімерів і не придатний до сильно розгалужених та кулькоподібних макромолекул. Ці застереження свідчать, що віскозиметричний метод визначення ММ не є визначальним, через те що для кожної системи полімер-розчинник необхідно співставляти отримані результати з тими, що встановлені «абсолютними» методами – осмометрією або світлорозсіюванням і до того ж залучати при цьому полімери з дуже вузьким ММР. Якщо такі дані вже встановлені, тоді віскозиметричний метод є лише є найбільш доступним методом визначення ММ полімеру.

Середньов'язкісну ММ полімеру визначають з залученням рівняння *Куна-Марка-Хаувінка:*

$$[\eta] = KM^{\alpha} \qquad 15.19$$

де $[\eta]$ – граничне значення в'язкості, що визначається виразом

$$\lim (\eta_{пит}/c)_{c\to 0},\ см^3/г; \qquad 15.20$$

**К** та **а** константи для даної системи полімер – розчинник при визначеній Т.

Величина **а** характеризує форму макромолекул в розчині: для щільних клубків а=0; для пухких, що є найбільш характерним станом в системах полімер-розчинник 0,5<a>1 в залежності від природи розчинника. В рівнянні Штаудінгера *а*=1.

В таблиці 15.2, як приклад, наведені значення констант рівняння Куна-Марка-Хаувінка для поширених полімерів:

*Таблиця 15.2*

*Значення констант К та $\alpha$ в рівнянні $[\eta]=KM^{\alpha}$ для ряду найбільш вживаних полімерів*

| **Полімер** | **Розчинник** | **Т, °С** | **К·10⁴** | **α** | $\overline{M} * 10^{-4}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Полістирол | Бензол | 20 | 1,23 | 0,72 | 1,2-540 |
| | | 25 | 2,70 | 0,66 | 1,0-2000 |
| | Толуол | 25 | 1,70 | 0,69 | 3,0-1700 |
| Поліетилен | Декалін | 70 | 6,80 | 0,68 | До 200 |
| | | 135 | 4,60 | 0,73 | 25,0-640 |
| | Ксилол | 105 | 1,76 | 0,83 | 11,2-180 |
| Поліпропілен | Декалін | 135 | 1,58 | 0,77 | 20,0-400 |
| Полівинилхлорид | Циклогексан | 20 | 0,14 | 1,0 | 30,0-125 |
| | | 25 | 0,11 | 1,0 | 16,6-138 |
| Поліметилакрилат | Бензол | 30 | 0,45 | 0,78 | 70,0-1600 |
| | Толуол | 30 | 3,11 | 0,58 | 51,5-473 |
| | Хлороформ | 30 | 3,22 | 0,68 | 51,5-473 |
| | Етилацетат | 30 | 3,68 | 0,62 | 38,1-455 |
| Поліметилметакрилат | Бензол | 25 | 0,47 | 0,77 | 70,0-6300 |
| | Хлороформ | 20 | 0,60 | 0,79 | 20,0-8000 |
| Полібутилакрилат | Ацетон | 25 | 0,72 | 0,75 | 50,0-300 |
| Полібутилметакрилат | Метилетилкетон | 23 | 0,16 | 0,81 | 300-2600 |
| Поліакриламід | Вода | 25 | 0,53 | 0,80 | 10,0-5000 |
| Поліакрилонітрил | Диметилформамід | 25 | 3,92 | 0,75 | 28,0-1000 |

## 15.3. Загальна теорія хроматографії

Неможливо хоча б побіжно не згадати про хроматографію як метод дослідження молекулярно-масового розподілу (ММР) полімерів, які нами були створені або запропоновані для проведення досліджень з залученням комплексу методів, і роль ММР може бути визначальною. Оскільки на даний час внаслідок уваги до методу хроматографії досить складно визначити певний її напрямок, який би був трендовим. Тому зробимо побіжний огляд, що таке хроматографія? Хроматографія досліджує процеси диференційованої міграції з селективним утримуваним зразка полімеру нерухомою фазою. Нерухомою фазою може бути активне тверде тіло або нерухома рідина.

Хроматографічні методи як процеси розділення включають два основні типи, а саме газову хроматографію та рідинну. Хроматограма представляє результат як криву сигналу детектора від часу та об'єму утримання, як це приведено на рис. 15.2.(а, б) (результати наведені з монографії Рабека [73]).

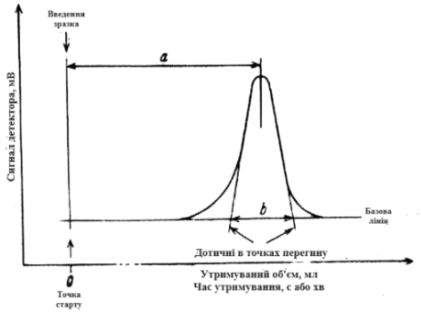



*Рис. 15.2(а) Хроматограма з одним піком та метод обрахунку кількості теоретичних тарілок (ефективність колонки)*

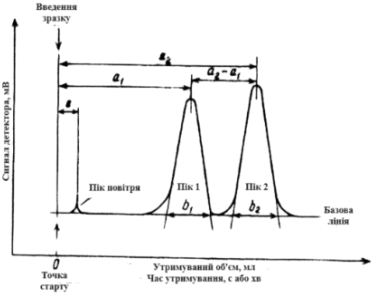



*Рис. 15.2(б).Хроматограма з двома піками та метод обрахунку ефективності (N), селективності (x) та розділення (P) колонки*

Площа під кривою детектора пропорційна концентрації виділеної проби зразка, що досліджується. Розділення хроматографічних сигналів детектора залежить від таких факторів:

1. *Ефективність (N) колонки, яка визначається кількістю теоретичних тарілок, або ординатою, що еквівалентна одній теоретичній тарілці (ОЕТТ).*

*2. Селективність (x) колонки, яка визначається відносним розділенням піків.*

*Кількість теоретичних тарілок (N)* може бути визначеним з даних (рис. 15.2. а, б) відповідно з рівняння 6.2:

$$N=16\{a/b\}^2, \qquad 15.21$$

де ***a*** – відстань від точки вводу проби до максимуму піку, воно еквівалентно часу утримування($t_R$) або об'єму утримування ($V_g$); b – ширина піку, що відсікається двома дотичними до профілю піка. Площа під тим чи іншим сигналом детектора пропорційна концентрації проби речовини, що визначена сигналом детектора.

ОЕТТ пов'язана з числом теоретичних тарілок (N) залежністю:

$$ОЕТТ=L/N \qquad 15.22$$

де L – довжина хроматографічної колонки (см). Залежність ОЕТТ від швидкості потоку визначається рівнянням *ван Деемтера*:

$$ОЕТТ= A+B/v +C/v \qquad 15.23$$

де А – член, що характеризує *вихрову дифузію*, себто розпорошення смуги, визначене тим, що речовини переміщуючись через колонку порізному обмивають зерна, заповнюючого колонку матеріалу і тому довжина шляху цих речовин може бути неоднаковою: молекули, що мають більш короткий шлях виходять раніше основного піку, тоді як молекули з довгим шляхом з'являються після нього; *B* – член, що характеризує молекулярну дифузію, *C* – член масопередачі, що характеризує рух зразка через фазу на межі розподілу, *v* – швидкість потоку.

Розглянемо зразки гель-проникної хроматограми та поширені методи її обробки. Визначальним механізмом фракціонування є те, що найбільші за розміром макромолекули не здатні проникнути в середину пор гранул зшитого гелю і тому елюіруються першими (час їх утримання є найменший). Менші макромолекули затримуються в середині пор гранул в наслідок чого зростає час їх вимивання

з сорбату (зростає і час їх утримування). Коефіцієнт розподілу в гель – проникненої хроматографії визначається як:

$$K = V_{si}/V_s \qquad 15.24$$

де $\mathbf{V_{si}}$ – об'єм пор, який доступний до проникнення *i*-го компоненту даного молекулярного розміру; $\mathbf{V_s}$ – об'єм нерухомої фази, а саме об'єм всіх гранул, які здатні прийняти макромолекули розчиненої сполуки. **К** – залежить від молекулярної маси і коливається від 0 (розмір макромолекули більше за існуючі пори) до 1 (розмір менший за самі менші пори): $0 \leq K \leq 1$.

Хроматограма – це крива залежності сигналу детектора від утримуваного об'єму $V_R$ (рис. 15.3).Замість сигналу детектора та утримуваних об'ємів, в дійсності вимірюють відповідні висоти ($H_i$) від базової (нульової) лінії відповідної точки на кривій, яка поділена на $n_i$ рівних частинок, що відповідають утриманому об'єму. Хроматограму ГПХ можна пронормувати відповідно до наведеного виразу:

$$\int_0^\infty H_i\,(V_{Ri})dV_R = 1 \qquad 15.25$$

Оскільки практично неможливо вводити в хроматограф постійно ідентичні проби розчинів досліджуваних зразків, тому спочатку загружають стандартний розчин полімеру з відомою хроматограмою і виконують нормування приладу:

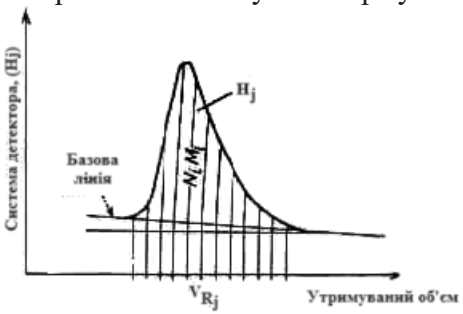



*Рис. 15.3.Типова хроматограма з одним максимумом, пронормована на вісь утримуваних об'ємів $V_{Rj}$*

Спочатку будують базову лінію. Для цього з'єднують точки появи сигналу детектору на хроматограмі з кінцем сигналу, як це показано на рис. 15.3.

Криву сигналу розбивають на рівні частини довжиною 2,5 або 5,0 мм і вимірюють висоти хроматографічного піку, як це показано на рисунку. Хроматографічну висоту $H_i$, яка відповідає $V_{Ri}$, ділять на суму всіх висот під кривою відповідно до виразу:

$$H_i = H_c / \sum_0^n H_i = \frac{H_i}{H_1+H_2+H_3+\cdots+H_n} \qquad 15.26$$

ця операція має назву нормування хроматограми гель-проникної хроматографії. Отримана величина є ваговою фракцією макромолекул, яка елюірується при даному утримуваному об'ємі. Пронормована хроматограма зразка полімеру як правило супроводжується подібною хроматограмою *стандартного еталонного зразку*.

Отримані методом хроматографії дані про молекулярно-масовий розподіл (ММР) макромолекул певного синтезу дають можливість перевірити їх відповідність до кінетичних даних. Хоча є певні складності, які ми зазначали вище, а саме, що ступінь полімеризації, незалежно від способу проведення (за деяким виключенням стереоспецифічної полімеризації) визначається числом $n$ – кількістю повторювальних ланок мономерів у макромолекулі. Особливістю синтетичних макроланцюгів є неможливість охарактеризувати їх молекулярну масу (ММ) одним числом М, оскільки всякий синтетичний продукт є набором полімергомологів, тобто макроланцюгів $M_i$, де $i=1,2,3,4,5\ldots$є макромолекули з різним ступенем полімеризації. Ця властивість високомолекулярних сполук має назву полідесперсність або полімолекулярність, тому в дійсності $MM = \sum_1^n (m_o\, n_i)$, коли величина $n_i$ – номер полімер гомолога і в дійсності ММ *отриманого зразка полімеру є середньостатистичною величиною* з певним видом молекулярного розподілу і способом усереднення. В залежності від способу усереднення визначають

середньочислову: $\overline{M_n} = \sum_{Mmin}^{Mmax\sum(M)} MP_n$,

середньомасову: $\overline{M_w} = \sum_{Mmin}^{Mmax\sum P_n(M),} M^2$ молекулярні маси.

Крім $\overrightarrow{M_w}$ та $M_n$ на практиці використовують середньоседиментаційну (z-середньо) молекулярну масу: $\overline{M_z} = \sum_{Mmin}^{Mmax} \sum P_n(M) M^3$, синтетичного полімеру. Ширину молекулярно-масового розподілу можна також характеризувати відношенням $\overline{M_z}/\overline{M_w}$.

На завершення цього побіжного розгляду аналітичного представлення ММР потрібно зауважити, що наведені характеристики не є повними, але досить часто мають достатньо хорошу узгодженість для випадку унімодальних ММР з реакцій утворення, модифікацій та зміни властивостей полімерів. Для полімодальних ММР достатньо характеризації, в крайньому разі, накладанням максимумів та шириною кожного максимуму.

## Підрозділ 16. ТЕРМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРІВ

Під термічним аналізом полімерів розуміють зміни фізичного стану високомолекулярної сполуки в цілому при різних температурних впливах. Досліджують кінетичну рухливість макромолекул та їх сегментів, здатність до зміни форми і розмірів на різних температурних інтервалах. Існують різні напрямки оцінювання впливу температури на зміну ваги полімеру, як одного з важливих чинників характеризації полімерів, а саме:

*Визначення зміни ваги у ізобарних умовах середовища* – це метод реєстрації зміни ваги речовини в часі від лінійної зміни температури (Т при постійному парціальному тиску летких продуктів деструкції.

*Термогравіметрія* (ТГ) – метод визначення маси речовини, що нагрівається з заданою температурою, та швидкості її зміни у вакуумі (або в інертному газовому середовищі) в залежності від Т.

*Диференціальна термогравіметрія* (ДТГ) – метод, в якому досліджується зміна першої похідної втрати маси

речовини за певний інтервал часу в залежності від температури.

*Диференціально-термічний аналіз* (ДТА) – метод визначення різниці температур досліджуваного зразка полімеру та еталону неорганічної природи в залежності від температури нагрівання (охолодження) з заданою швидкістю.

*Диференціальна скануюча калориметрія* (ДСК) – метод регистрації енергії, яка необхідна для встановлення між досліджуваною речовиною та стандартним еталоном нулевої різниці температур в залежності від часу або температури з заданою швидкістю зміни температури.

Розглянемо більш детально перелічені напрямки.

## 16.1. Термогравіметрія

Термогравіметрія (ТГ) є узагальненим методом визначення зміни ваги зразка органічної сполуки у ізобарних умовах середовища, природа якого може бути різною. Диференціальна термогравіметрія (ДТГ) у динамічному режимі дозволяє визначати втрати зразком маси в залежності від зміни температури при заданій швидкості його нагріву в певному газовому середовищі:

$$m = f(T, t) \qquad 16.1$$

Термограми базових методів термічного аналізу наведені на рис. 16.1.

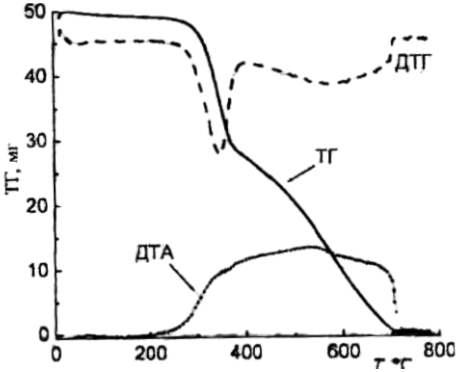



*Рис. 16.1. Зведені результати термічних досліджень полімеру методами: ДТА – диференціально-термічного аналізу; ТГ – термогравіметричного аналізу; ДТГ – диференціально-термогравіметричного аналізу.*

Найбільш простим, але і достатньо обмеженим за інформаційним рівнем, є диференційно-термічний аналіз (ДТА), оскільки він визначає область (від $T_i$ до $T_к$) прояву теплових ефектів зразку, які супроводжують температурні переходи (кінетичні та фазові), що відбуваються у зразку полімеру в процесі його нагрівання.

Оскільки полімер, як відомо, складається з континуума макромолекул, то трохи забігаючи наперед, скажемо, що під впливом температурного поля, що накладається на зразок $T=T_п$, його макромолекули набувають здатності до температурних коливань довкола свого основного положення в ланцюгу. Зростання теплового поля до $T=T_к$ зумовлює колективний рух молекул в сегментах (відрізках, в яких кінетична енергія руху $E=kT$ є *характеристичною* для певного полімеру), який пов'язаний з температурною *релаксацією* макромолекули певної будови після зупинки нагріву зразка. Цей температурний перехід має назву розсклування і позначається $T_с$. Інші температурні переходи пов’язані зі зміною фазового стану (перехід *кристал→рідина* ($T_{пл}$) і зворотний *перехід рідина→кристал* ($T_{кр}$), або переходи пов’язані втратою форми зразком $T_{вл}$ (в’язкоплинний стан) і на кінець термодеструкцією макромолекул ($T_{дест}$).

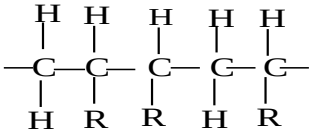
На кривій ТДА (рис. 16.1.) можна визначити температурні області, в яких відбуваються температурні переходи, що супроводжуються виділенням/ поглинанням теплоти зразком без можливості кількісної характеризації їх природи.

На кривій ТГА можна визначити ряд характерних областей зі зміною стану зразка: це область, при якій зразок втрачає до 5% своєї маси (кінець термостабільності полімеру). Температурна область прискореної втрати маси зразком полімеру (початок термодеструкції), область завершення дії певного механізму процесу термодеструкції. Всі перелічені температурні процеси термодеструкції в повній мірі представлені на кривій ДТГА, яка визначається рівнянням:

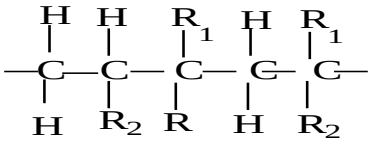
$$\frac{dm_i}{dt} = f[\text{T(K), t(c)}] \qquad 16.2.$$

і можуть легко ідентифікуватись не лише за температурною областю початку та завершення вказаних переходів, але і за кількістю енергії, яка витрачається при цьому. На кривій присутній пік, максимум якого приходиться на T= 350°C, інтегральна площа під ним пропорційна сумарній втраті ваги зразком на визначеному температурному інтервалі. Далі спостерігаємо дифузний максимум, який пов'язаний, виходячи з температурної області, з газовиділенням зразка в процесі його карбонізації при температурах 700-800°.

Ми торкнулись дуже важливого процесу, який визначає перехід від певного стану полімеру, який сформований цільовим синтезом, і такого який передбачає можливість модифікації комплексу його фізико-хімічних властивостей. Введення полімеру в область термічної деструкції є критичним для хімічної структури полімеру через те, що ми впевнено не можемо контролювати область початку *процесу статистичної деструкції*. В цій області починається руйнування ковалентних зв'язків в ланцюгу головних валентностей. Оскільки всі зв'язки в даному разі еквірівні, то руйнація їх відбувається за законом вірогідності. Встановлено, що за законом вірогідності відбувається деструкція та / або зшивання полімеру з третинними атомами Н, як приклад:



При статистичній деструкції відкривається можливість процесу деполімеризації, як можливість повторної полімеризації. Прикладом нової структури може бути така:



Процес деполімеризації включає такі стадії: 1 – ініціювання по утвореним кінцям ланцюгу; 2 – розрив полімерного ланцюгу; 3 – реакцію обриву другого порядку, наприклад диспропорціїнування і/або рекомбінацію.

Деструкція полімеру за законом випадку та деполімеризація виникає з декількох джерел зовнішьої активності, але нас цікавлять такі, як термічна деструкція та фотодиструкція. Чому? Тому, що ці фактори можуть бути використані нами як елементи керування внутрішньохімічною модифікацією. Дійсно ми можемо відповідно до рис. 16.1. підвести наш зразок полімеру до певного порогу термодиструкції, зупинитись, витримати певний час, фіксуючи втрату маси полімеру, ввести в середовище зразка певну кількість молей іншого реакційноздатного продукту або мономеру. Спостереження за характером зміні ваги зразка дасть можливість очікувати процесів зшивання імпрегнуваннями молекулами з атомами на кінцях обриву. Наступним кроком є проведення порівняльного спектрального аналізу зразків вихідного і такого, що був підданий модифікації частковою термодиструкцію.

## 16.2. Методи диференційно термічного аналізу

*Диференційно-термічний аналіз* (ДТА) є методом, як ми вказали вище, в якому реєструється диференційна різниця ($\Delta Q_i$) :

$$\Delta Q_i = \frac{Q_p - Q_a}{Q_a} \qquad 16.3$$

де $Q_p$ – тепловий ефект полімеру, $Q_a$ – тепловий ефект еталону на певній температурі досліджуваного інтервалу.

Теплові ефекти, які супроводжують нагрівання (охолодження) зразка полімеру (загалом це може будь-яка сполука, рідкого чи конденсованого стану), що порівнюється з еталоном, (сполукою, як приклад, $Al_2O_3$), який має визначений тепловий ефект на досліджуваному інтервалі температур і має лінійну залежність при лінійному нагріву з постійною швидкістю.

*Диференційна скануючи калориметрія* (ДСК) – метод, в якому реєструється енергія, необхідна для встановлення нульової різниці температур між досліджуваним зразком та стандартом в залежності від температури (нагрівання↔ охолодження у ідентичних умовах та з наперед заданою швидкістю.

Вимірювання питомої теплоємності, як правило, виконується у інтервалі температур 120-580К, зі швидкістю нагрівання 2-3±0,1К/хв. В сучасних приладах наважка зразку $m$ = 0,2-0,25 мг. Теплоємність полімерів розраховували з рівняння Годовського [74]

$$mC_p = K_1(\frac{\Delta t}{V}) - h \quad 16.4$$

де m – маса зразку(мг); $C_p$ – питома теплоємність (Дж/г·К); Δt – різниця температур на оболонках зразка та еталону ($Al_2O_3$) у К; h – коефіцієнт передачи тепла (Дж/г·К);

Теплові ефекти фазових переходів визначались з рівняння:

$$Q=m\cdot\Delta H=K_2\cdot S \quad 16.5$$

де Q – тепловий ефект (Дж/г); ΔH – зміни ентальпії (Дж/г); $S = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \Delta t \cdot d\tau^-$ – площа піка, що обмежує криву фазового переходу базовою лінією в інтервалі часу $\tau_1$ та $\tau_2$; $K_2$ –константа калориметра, яку визначають в процесі калібрування калориметру; τ – час фазового переходу (хв).

На рисунку 16.2 наведено криву частково кристалічного полімеру, отриману на диференціально-скануючому калориметрі в температурному інтервалі існування зразка полімеру.

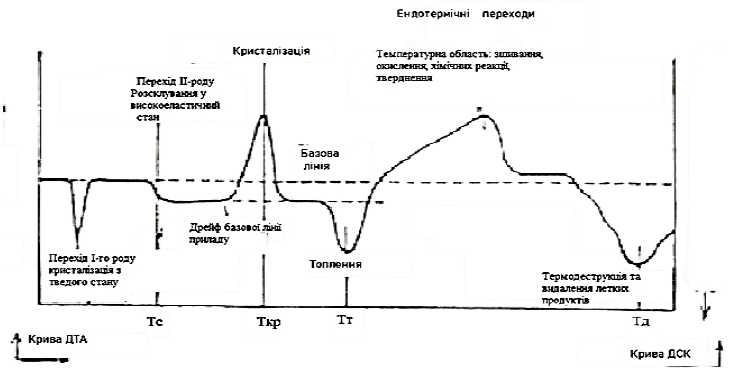



*Рис. 16.2. Термограма частково кристалічного полімеру, охолодженого з високоеластичного стану до Т~170К.*

На термограмі (рис. 16.2) присутні фазові переходи першого роду, релаксаційні переходи та температурні переходи, зумовлені термодеструкцією та карбонізацією

органічних залишків полімеру від кристалізації з аморфного стану у твердий кристалічний (Т~ 180-190К) фазовий перехід; Tg – температурний перехід (кінетичної природи) з склоподібного стану у високоеластичний (Т~210-250К); $T_c$ – фазовий температурний перехід з високоеластичного стану у кристалічний стан (Т~250-290К); $T_м$ – фазовий перехід кристал-рідина (Т ~ 320-470К); Т ~ 370-550К дифузний ендотермічний перехід – це область, де відбуваються загалом такі реакції, як-то: зшивання, окислення, хімічного тверднення та міжланцюгові хімічні реакції; температурна область ~ 600-800К – область термічної деструкції основного ланцюгу полімеру та утворення летких фрагментів мономерів.

Наведені методичні дані визначення термічних характеристик полімерів методами ДТА та ДСК зараз є архаїчними і натепер не є придатними для представлення в публікаціях. Це зроблено в основному, щоби засвідчити що минулі методи досліджень вимагали значних зусиль і часу для отримання коректних і перевірених даних. Через те, що вони, як раніше, так і тепер є затребуваними інженерами-практиками для отримання якісних деталей машин для виробництва. Знову ж, як тоді, так і тепер. На теперішній час для Термічного комплексу з дослідження властивостей мономерів/полімерів залучають зразок вагою 0,0002г, кладуть у герметичне вічко приладу, задають швидкість охолодження/нагріву, температурний інтервал дослідження, як правило це 150-900К, задають атмосферу середовища дослідження; час за який буде виконано дослідження і всі ці дані за програмою виконує комп'ютер. В програмі можна також закласти, які теплофізичні дані з ДТА, ДСК, ДТГА (диференціальній термогравіметричний аналіз) чи ТМА (термомеханічний аналіз), ДМА(динамічний механічний аналіз) вам мають бути проведені. Включаємо прилад і через певний час ПК видає результати у вигляді рисунків і таблиць. До вас вимога: ви маєте бути освіченні знаннями про властивості такої чи подібної сполуки. Якщо це так, то вас чикає цікава робота.

Міркуйте, оформлюйте і публікуйте!

## Підрозділ 17. ТЕРМОМЕХАНІЧНИЙ АНАЛІЗ ПОЛІМЕРІВ

Під термомеханічним аналізом (ТМА) розуміють визначення температурних областей фазово-агрегатних змін в полімерах в процесі реєстрації (17.1) деформації ($\varepsilon_0$) зразка, обумовленої впливом зовнішнього питомого навантаженням (Р, кг/м$^2$) за температури $T_i$ (К). Одночасна реєстрація відносного подовження

$$\Delta\varepsilon_i = (l_i - l_0)/l_0 \qquad 17.1$$

зразка та відповідної даному моменту температури $T_i$ дозволяє відобразити процес у вигляді двомірної кривої $\varepsilon = f(T)$ (рис. 17.1.).

Загалом вирізняють термомеханічні дослідження на стискання полімеру, коли зразком є таблетка (на поверхню якої діє кварцевий циліндр (ендентер) з певною питомою загрузкою ($P_{пит}$). В процесі нагрівання зразка відбувається проникнення ендентера у зразок до досягнення «нульової» товщини.

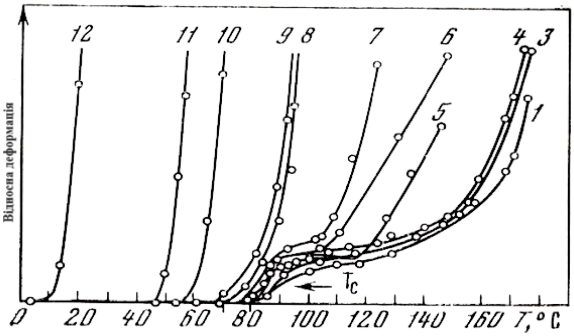



*Рис. 17.1. Температурна залежність деформації серії зразків ПВХ при сталому питомому навантаженні Р=12МРа, для дослідження зміни фазового стану полімеру в залежності від зростанням їх ММ. зразки12-8 мають кристалічну структуру, 7 вперше в даному ряду демонструє присутність аморфної фази.*

У разі дослідження термомеханічних властивостей полімерів на розтяг використовують зразки у вигляді тонких пласких смужок, і розтягуюча сила направлена донизу.

Дослідження закінчується в′язкоплинною руйнацією зразка під дією температури та розтягуюючої сили F. В якості ілюстрації з інформаційної насиченості подібних досліджень пропонуються ТМА дослідження зразків поліізобутилену різного ступіня полімеризації (рис. 12.4а) та відповідно (рис. 17.1.) полівінілхлориду з впливу ММ на температурне визначення склування, високоеластичності та перехід до в'язкого плину. Для поліізопрену це вже це зробили і визначили їх температурні області існування. В термопластичному ПВХ жорсткість карбонового ланцюгу підсилюється міжмолекулярною атракцією Хлорину до сусідніх ланцюгів. Вплив цих факторів простежується в ТМ поведінці ряду олігомер →полімер. На рис. 17.1. представлено температурну залежність деформації (ε,%=$f$(ММ, Т °С) зразків полівінілхлориду (ПВХ), молекулярна маса яких послідовно змінюється від полімеру ММ=71.900 зразок (12) до олігомеру (1 ММ= 1.250 (12) [75]. Низькомолекулярні зразки №12-№8, молекулярна маса яких знаходиться в межах 1250-4370 г/моль здатні кристалізуватись при охолодженні до 0°С, плавляться при певних температурах, характерних для кристалічних сполук. Критичною ММ, яка свідчить про появу аморфної фази, є ММ=12500 г/моль, про яку свідчить плато високоєластичності в області 90-100°С. Зростання жорсткості кінетичних сегментів внаслідок збільшення атомів Cl, подовження макроланцюгів ПВХ і сімбатного зростання міжмолекулярних взаємодій в полімері приводить до поступового утруднення здатності до кристалізації кінетичних сегментів ПВХ. З рис. 17.1. видно, що зі зростанням ММ зразків 12-8 температура топлення змістилась з 20°С до 70° і практично збіглася з $T_c$ високомолекулярних зразків. Процес вичерпання присутності кристалічної фази в зразках ПВХ засвідчує температура в'язкої течії зразків (4-1).

Наведене порівняння термомеханічної поведінки, гнучколанцюгового та жорстколанцюгового полімерів на рис. 17.1. відкриває можливості їх взаємноможливої модифікації для створення композитів, які мають властивості, відсутні в полімері, який обертається матрицею.

Різні поведінки еластомерів і термопластів в температурній області в'язкої плинності при утворенні полімерних композитів дозволяють визначити зміни в'язкості кожного полімеру, використовуючи вираз:

$$\eta = \eta_0 \, exp[\frac{A}{T-T_0}] \qquad 17.2$$

де $\eta_0$ та А сталі для певного гомологічного ряду даного полімерів.

Треба відмітити, що термомеханічні дослідження полімерів започаткували вчені Каргін В.А та Соголова Т.І. в далеких 60-х 20-го столітті, але і зараз вони можуть бути використані в учбовому процесі.

З викладеного зрозуміло, що рівняння (17.2) може бути трансформовано на суміш (композит) за бажання визначити зміни в'язкості розтопу/ плину з метою визначення вкладу термодинамічної несумісності полімерів при впливі концентраційного параметру.

Даний напрямок можна розширити шляхом залученням залежності $T_c$ та $T_{вп}$ на суміші полімергомологів, які відрізняються $n_i$ – ступенем полімеризації, це дозволить визначити розміри $N_k$ кінетичних сегментів макромолекул, температурний інтервал високоеластичності $\Delta T = T_{вп} - T_c$ і загалом встановити, що:

$$lg\, n = lg\, n_c + \frac{A(T_f - T_g)}{B(T_f - T_g)} \qquad 17.3$$

де А та В – константи, що характерні для даного гомологічного ряду, n – ступінь полімеризації полімеру, $n_c$ – ступінь полімеризації сегменту макромолекули, $T_f$ – температура язкоплинності та $T_g$ – температура склування.

Це дослідження надало можливість *наближеного визначення молекулярної маси полімеру* без переводу його в розчин. Зрозуміло, що запропонований засіб визначення ММ лінійних аморфних полімерів не набув поширення: а) через складність отримання достатньо широкого ряду полімергомологів, б) часу, потрібного для їх синтезу, в) визначення відсутності розгалужень ланцюгів, д) препаративних складностей для створення зразків і таке ін. Але він може бути використаним як дослідження в оцінці

дисперсності констант А та В для визначених полімерів. Тобто як дослідження заради чистої науки.

Нижченаведені криві ТМА (рис. 17.2) мають одну мету – ознайомити студентів з достатньо високим рівнем інформаційності термомеханічного методу, який продовжує залишатись важливим інструментом поводження полімерних матеріалів сучасності в експлуатаційних умовах, коли на елементи конструкції одночасно діють не лише знакозмінні напруження, але й температурні і інші агресивні фактори. Саме тому класичні термомеханічні дослідження поступаються місцем комплексним сучасним методам, коли створюються універсальні термічні прилади (УТП), які дозволяють досліджувати конденсовані полімери на розтяг або

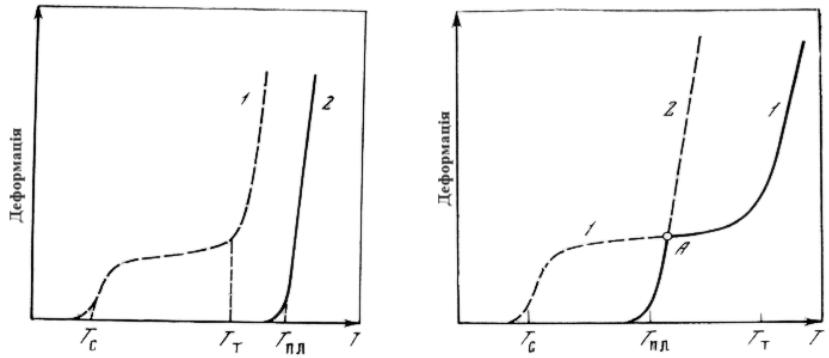



*Рис. 17.2. а – порівняльні криві ТМА частково кристалічного поліуретану на основі диетиленгліколю (ПУДГ) (1) та ПЕ високої густини (2); б – частково кристалічного поліпропілену (1) та ПЕНГ (2). Точка А на кривих ТМА є місцем пересічення високоеластичного стану ПП та кривої плавлення ПЕНГ.*

на стискання в режимі періодичного або постійнодіючого зусилля в інтервалі температур 100 ÷ 700К. УТП дозволяє досліджувати релаксацію напруги при постійній величині деформації у ізотермічному режимі, а також досліджувати температурні переходи у полімерних плівкових матеріалах шляхом запису діаграм ізометричного нагріву зразків.

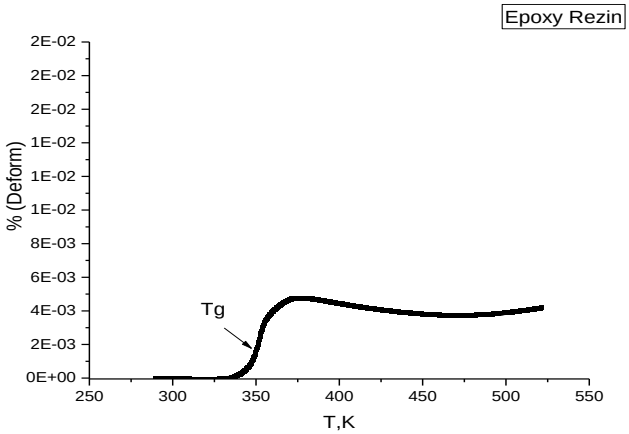



*Рис. 17.3. Крива термомеханічного аналізу тверднення полімеру (ЕД-20).*

В області температури 360К (рис. 17.3) відбувається релаксаційний перехід склування (Тс). спостерігається часткове збільшення об′єму зразку, як внаслідок обертальних коливань сегментів молекул довкола простих зв’язків.

Саме такий прилад був створений автором і його співробітниками, а блок-схему приладу наведено на рис. 17.4. Прилад використовувався у відділі модифікації полімерів ІХВС для досліджень не лише термомеханічного аналізу, а також релаксаційних спектрів полімерів

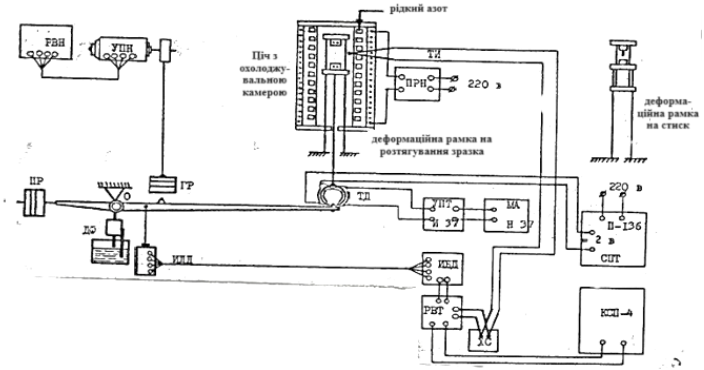



*Рис. 17.4.Універсальна термомеханічна установка (блок-схема)*

Як видно зі схеми, в основу дії УТП-1 закладено принцип нерівноплечих ваг, що дозволяє за допомогою противаг (ПР) та демпферів (Д) компенсувати власне навантаження конструкції, яке утворюється рухливими елементами деформаційних рамок, наслідком чого створюється можливість накладати на досліджуваний зразок навантаження Р від ≈ 0 до Р~ 100 МРа.

Блоки РВН та УПН дозволяли змінювати час силового навантаження на зразок від 10 сек до 90сек, тоді як пауза між навантаженнями змінювалась від 30 до 300сек та дозволяла заходити в область повзучесті полімерного зразка.

Система тензометричних датчиків СПТ, УПТ та МА забезпечувала запис діаграм ізотермічного нагріву та релаксації напруги при ε=Const.

Деформація досліджуваного зразку в тих чи інших експериментах вимірюється індуктивним датчиком деформації (ІДД), сигнал з якого через мостову схему подавався на реєструруючий прилад КСП-4.

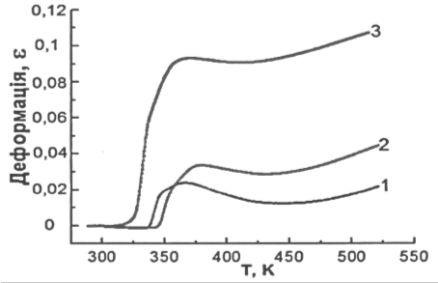



*Рис. 17.5. Термомеханічні дослідження зразка поліепоксиду ЕД-20 (1), композиту ЕД-20+PbO+ПАНі (2,3). Зразок 1 – сформований в постійному магнітному полі (ПМП); зразок 3 – сформований в постійному електричному полі (ПЕП).*

Термомеханічні дослідження поліепоксиду на основі ЕД-20+ТЕТА(0,18 моль) (зразок 1) та композитів поліепоксиду ЕД-20+ PbO+ПАНі, отверднутих в постійному магнітному (зразок 2) або в постійному електричному полі (зразок 3), сприяє збільшенню здатності композиту протистояти зовнішним факторам, а саме температурі Т, (К) та напруженню

σ (кРа), це видно з порівняння кривих 2 і 3 ввідносно ЕД-20+ТЕТА на рис. 17.5.

## Підрозділ 18. ЗАСАДИ ІНФРАЧЕРВОНОЇ ФУРЬЄ-СПЕКТРОСКОПІЇ ПОЛІМЕРІВ

Інфрачервона спектроскопія [76-78] є потужним аналітичним інформаційним методом якісного та кількісного аналізу речовин. В той же час вона не може бути використана за відсутності інших аналітичних методів підтверджуючих та/ або доповнюючих інформацію про зразок, що досліджується.

Інфрачервоний спектр, має декілька областей характеристичних частотних груп коливання а їх характеризація складається віднесенням до сполуки яка є об'єктом дослідження. Мета дослідження вивчити, як відомі хімічні групи проявляють свою присутність в спектрі і як структурні та міжмолекулярні взаємодії впливають цю групу або групи (власно кажучи на її частоту, індуковану інфрачервоним випроміненням. Розглянем складові ІЧ-спектру.

1. видима область електромагнітного випромінення поширюється від ~0,38 до 0,78μm.
2. ІЧ область поширюється від кінця видимої області 0,78μm до мікрохвильової області з довжиною хвилі ~ 1mm.

ІЧ область ділиться на три сектори:

1 – сектор, що використовується більшістю хіміків є середнім (mid-IR region), охоплюючи від 2,5μm, або 4000см$^{-1}$ до ~50μm або 200см$^{-1}$. Відділ від 4000см$^{-1}$є високо хвильовим обмеженням для фундаментальних смуг поглинання у ІЧ спектрі. Нижня межа хвильових чисел є більш варіаційною так як може бути більш або менш обмеженою лише приладом, що використовується;

2 – між видимою та середньою областями знаходиться (mid-IR) ближня (near-IR region). Ця область ІЧ спектру використовується для багатьох цілей, як правило, до числового аналізу спектрів.

3 – область за ~50μm (200см$^{-1}$) має назву далека (far- IR region). Ця область використовується для вивчення низькочастотних коливань та деяких молекулярних обертань.

Інфрачервоний спектр будь-якої наперед взятої речовини, до прикладу на рис. 18.1, наведено спектри бензолу ($C_6H_6$) та толуолу ($C_6H_5CH_3$), складається з великої кількості смуг поглинання. Але тільки незначна їх кількість може бути віднесена (визначена) до коливань певного атомного угрупування, яке присутнє в даній речовині. З рисунку ІЧ-спектру видно, що кожна смуга поглинання має свою інтенсивність, займає певний інтервал смуг коливання в області від 400 до 5000 см$^{-1}$ і тип поляризації. Ще треба додати, що інтенсивність смуги визначається концентрацію хімічних груп, що поглинули енергію (в даному разі світло) з довжиною хвилі λ, а також молекулярною структурою речовини.

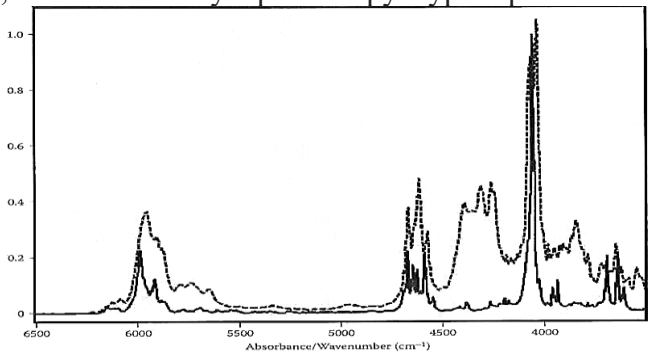



*Рис. 18.1.Наведено порівняльний інфрачервоний спектр бензолу (суцільна крива) та толуолу (точкова крива).*

З порівняння спектрів толуолу та бензолу видно, які разючі зміни відбулись в спектрі останнього при заміщені в ароматичному кільці атому Гідрогену на метиловий радикал. Результатом є комбінований максимум при 4350см$^{-1}$. Смуги поглинання якісно поділяють на сильні, середні та слабкі в залежності від висоти смуги в максимумі поглинання, або від

величини площі під кривою максимуму. Для якісної оцінки смуги визначають її значення на півширини максимуму урахуванням його інтенсивності.

Для широкого кола досліджень ІЧ-спектрів хіміків органіків приваблює інтервал довжини хвиль (частот) у діапазоні від 2,5 до 15 мікрометрів (μ).

На практиці використовувати одиниці, пропорційні частоті (хвильове число в $см^{-1}$), суттєво краще ніж довжину хвилі, яку загалом використовують для ділянки спектру 2,5≈15μ. Це приблизно відповідає ~4000 до 600$см^{-1}$. Призмені одно- та дволучеві спектрометри з високою роздільною здатністю і чутливістю придатні для дослідження полімерів, оскільки смуги поглинання твердих полімерів, як правило, мають на півширину ~10-20$см^{-1}$.

Для отримання ІЧ спектрів полімерів використовують дрібнодисперсні порошки, тонкі полімерні плівки або таблетки речовини, запресовані у KBr. При сучасних числових ІЧФТ (Фур'є перетворення) спектрометрах нівелюються проблеми з неодномірністю плівкових зразків.

Детальне визначення коливального спектру складної макромолекули пов'язане з громіздкими обчисленнями, оскільки абсорбційне випромінювання в цій частині спектру органічних молекул є результатом ***розтягуючих коливань***, ***обертань*** та ***маятникових мод***, тоді як власне самі частини молекули (атоми) залишаються у основному електростатичному стані. Для пояснення наведемо (рис. 18.2) як приклад впливу на спектроскопічні результати дослідження структури речовин, де прості розтягуючи коливання відбиваються на смугах поглинання у ІЧФТ спектрах:

C ≡ C ***(ν=2150$см^{-1}$)*** C=C ***(ν=1650$см^{-1}$)*** C–C ***(ν=1200$см^{-1}$)***

*Рис. 18.2. Зміни частоти коливань C···C груп від насиченості зв'язку.*

Для подальшого спрощеного розгляду будем вважати, що атоми є точками мас $\mathbf{m_1}$ та $\mathbf{m_2}$, що їх валентний зв'язок подібний пружині, яка має постійну силу **k** та її розтягувальна здатність **ε**. Вважаємо, що взаємозв'язок відповідає закону Гука ($\sigma \propto \varepsilon$). Використовуючи наближення рівняння Гука

(18.4), яке наведено нижче, може бути використаним для обчислення частоти $\nu^{-1}$двох атомів з масами $\mathbf{m_1}$ та $\mathbf{m_2}$, що з'єднані зв'язком з силою k:

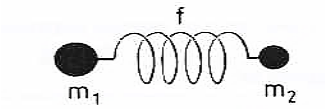



*Рис. 18.3. Фізичне наближення закону Гука до взаємодії двох пов'язаних атомів.*

$$\nu = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad 18.4$$

де $\mu = m_1m_2/(m_1+m_2)$ приведена маса, с – швидкість світла.

Нижче наведено розтягуючі коливання типових органічних молекул з тенденцією до зменшення частоти $\nu^{-1}$ в вищезазначеній області інфрачервоного спектру в якості зразка наведено групи X–Y нижче:

- 3700-2500 $см^{-1}$: X–H розтягуючі X=(C, N, O, S)
- 2300-2000 $cm^{-1}$: C≡X- коливання-X= (C, N)
- 1900-1500 $cm^{-1}$: C=X - - - - - - - - X= (C, N, O)
- 1300-800 $cm^{-1}$: C–X розтягуючі X= (C, N, O)

Вище ми вже зауважували про складність обрахунків коливального ІЧФ спектру макромолекул полімеру, але в умовах коли, є підстави для певного наближення, яке використовується в подібних випадках. Одним з таких наближень є аналіз характеристичних коливань, які можна віднести до певної групи атомів, незалежно від того, до якої макромолекули належить дана група. До таких груп відносяться $CH_2$, $CH_3$, OH, C=O, $NH_2$ та деякі інші. Їх коливання вважаються *характеристичними.*

Для прикладу використаємо ФТІЧ-спектр, (рис. 18.4.) наповненого поліепоксиду для аналізу положення характеристичних груп з області довкола $3000см^{-1}$, де проявляються смуги, спричинені CH-розтягуючими коливаннями (можна бачити широке розгалуження максимумів у регіоні $3000\text{-}2800см^{-1}$, яке зачіпає $CH_2$, $CH_3$ смуги).

Довкола частот 3400-3100см$^{-1}$ діагностуються алкоголі та аміни показом сильних та широких О–Н та N–Н розтягуючих смуг.

Область частот 1800-1700см$^{-1}$ відповідає за смуги поглинання карбонільних груп. Смуги загалом дуже сильні та широкі.

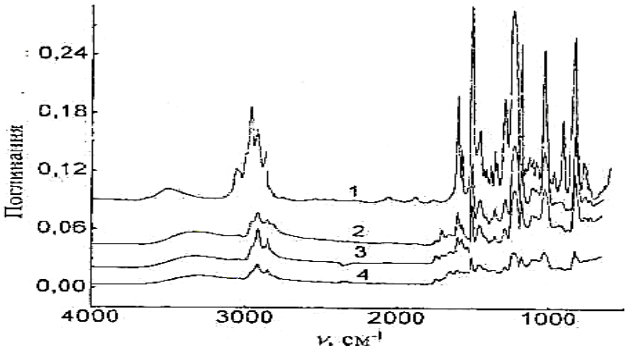



*Рис. 18.4. Інфрачервоні спектри зразків Епоксидної смоли (1); ЕП-епоксидного полімеру (2); ЕП-3%$Al_2O_3$-епоксидного композиту (3); та ЕП-3%$Fe_2O_3$-епоксидного композиту (4)*

## Підрозділ 19. РЕНТГЕНОГРАФІЯ ТА РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІМЕРІВ

В літературі про відкриття рентгенівських променів та їх застосування [79-80,87] перш за все згадують медицину, а далі йдуть дослідження природи і властивостей цього явища і відповідно дослідження особливостей розсіювання X-Rays (Röntgens Rays) на практично всіх матеріалах які застосовуються людством в його діяльності. Тому бажано згадати, що рентгенівські промені були відкрити німецьким фізиком Рентгеном у 1845 році. Унікальне застосування до характеризації матеріалів залученням рентгенівських променів почалось на початку XX-сторіччя. Причому всепроникаюча здатність Х-променів зумовила той результат, що до цієї пори вони є методом стандартизації і еталоном

якості продукції технічного застосування і мірою захисту людини від проникаючої радіації у її діяльності в умовах радіації, як на Землі, так і у Всесвіті.

В даному разі метою застосування рентгенівських променів є вивчення структури та фазового складу високомолекулярних сполук, їх олігомерів та мономерів.

Природа рентгенівського випромінення – гальмування електронів, що залишають Анод і, прискорені полем, налітають на Катод, який їх зупиняє. Наслідком такого гальмування є γ-кванти. Довжина хвилі ($\lambda$, $\overset{o}{A}$- традиційно ангстрем) такого випромінення визначається природою матеріалу *Катоду*. Найбільш поширеним катодом є мідна пластина, тому довжина хвилі в даному разі $\lambda_{\alpha 1}$=1,54 $\overset{o}{A}$ (0,154нм) і традиційно вимірюється у ангстремах – $1 \cdot 10^{-8}$ см. Треба зазначити, що будь яка хвиля матерії, яка виникає внаслідок гальмування електронів, має гармоніки, що позначаються латинськими літерами, як зразок для Cu катоду це $\alpha$, $\beta$, $\gamma$. В даному разі показано, для міді головна гармоніка за інтенсивністю – це $\alpha$. В сучасних дослідженнях, коли вимірювання просторових характеристик речовини в системі Cl визначається в м або нм для, досліджень полімерів використовують *Х-промені* з довжиною 0,1-0,2 нм (*нм* = $1 \cdot 10^{-9}$см).

Коли хвилі будь-якого виду розсіюються від структур, з якими вони стикаються, кути розсіювання великі, якщо довжини в структурі *порівняні з довжиною хвилі* $\lambda$, і малі, якщо *довжини великі порівняно з довжиною хвилі*. Це дуже важлива взаємопов'язаність між кутами розсіювання та масштабами розмірів структури, яку ми досліджуємо. Великі кути розсіювання (WAXS) рентгенівських променів відповідно до закону Брегга визначаються рівнянням:

$$2d \sin\vartheta = n\lambda, \qquad 19.1$$

або відносно кута розсіювання певного максимуму вираз набуває виду:

$$\sin\vartheta_i = \frac{n\lambda}{2d} \qquad 19.2$$

де $sin\,\vartheta_i$ – кутове положення $i$-го максимуму розсіювання рентгенівських променів (вимірюється в дугових градусах ($^o$), $d$ – величина міжплощинного розміру в структурі кристаліту, що досліджується (визначається в нм, $см^{-9}$ інколи також використовується традиційна міра ангстрем $см^{-8}$).

Оцінку ефективного розміру кристаліту $L$ в частково кристалічному полімері, визначають з рівняння Шеррера:

$$L = \kappa\lambda(\beta\, cos\,\vartheta_m)^{-1}, \qquad 19.3$$

де $\beta$ – кутове розширення дифракційного максимуму, яке визначається з половини довжини перпендикуляру з максимуму до основи на половині ширини останнього. k – коефіцієнт форми кристаліту, в наближених розрахунках приймається рівним k≈0,89-0,9.

Кристалічні максимуми дозволяють визначати *розміри кристалічних ґраток*, довжини яких вимірюються в 0,1-0,2нм і співставні з довжиною хвилі рентгенівських променів. І навпаки, малі кути розсіювання (SAXS) дозволяють визначати присутність в полімері елементів *надмолекулярної* структури, розміри яких сягають 10-1000нм.

Оскільки частково кристалічні полімери є двофазові, а саме складаються з аморфної кристалічної фаз, то для визначення ступеню кристалічності полімеру використовують метод Метьюза і різного ступеня довершеності та розміру

$$X_{\text{кр}} = \frac{S_{\text{кр}}}{S_{\text{пол}}} \qquad 19.4$$

де $S_{кр}$ – площа кристалічних рефлексів, віднесена до сумарної площі ($S_{полім}$) обмеженою дифракційною кривою та лінією фону в межах кутів $\theta_i$-$\theta_m$.

Необхідно розділити особливості застосування рентгенівських променів в хімії полімерів. За свою практику мені довелось багато разів залучати методи розсіювання для дослідження полімерів, і ці завдання визначали, в якій якості було використано метод розсіювання рентгенівських променів. Якщо полімер аморфний каучук або аморфний, але насичений водневими зв'язками, як представлені зразки на рис. 19.1.

Аналіз цієї дифрактограми є типовим прикладом рентгенографії полімерних сполук, яким притамане ближнє

впорядкуванням макромолекул. Для нього характерна міжмолекулярна взаємодія з залученням водневих та дисперсійних зв'язків, яка розповсюджується лише на відстань однієї сусідньої молекули або її сегменту. Для дифрактограм (так називають картину розсіювання рентгенівських променів) аморфних полімерів, як правило характерне існування одного максимуму при куті розсіювання 2θ~20°. В даному разі на дифрактограмі присутній другий аморфний максимум, який може бути утворений регулярними бічними відгалуженнями від ланцюгу головних валентностей полімеру.

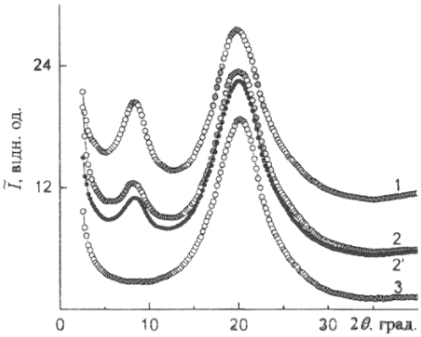



*Рис. 19.1.Дифрактограми зразків поліуретану (3) та його композитів (1,2) на основі полярних наповнювачів.*

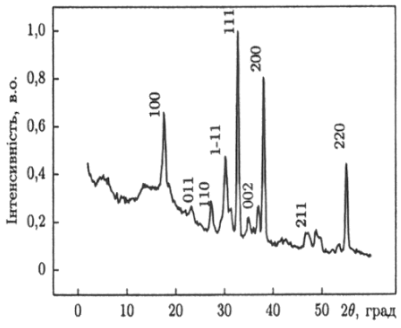



*Рис. 19.2. Дифрактограма частково кристалічної полімерної сполуки*

Прикладом можуть бути полівінілові похідні полістирол, поліметилметакрилат і таке інше. Таким чином, залучену для опису особливостей структури аморфних полімерів і її композитів рентгенівську спектроскопію часто називають рентгенографією полімерів. І я погоджуюсь з цією думкою, оскільки дана назва дає достатньо об'єктивну картину стану структури високомолекулярної сполуки, яка непов'язана далекодіючими взаємодіями, характерними для полімерів, в яких кристалічна фаза обумовлена складанням сегментів макромолекул, в широкому розумінні «фрагментів», в ламелі, сфероліти, стрічки, або іонні кристали. На рис. 19.2. наведено дифрактограму частково кристалічної полімерної сполуки.

Той, хто зіткався з дослідженнями кристалічних структур в полімерах, знає, наскільки це складна, обтяжлива і в кінцевому разі не дуже вдячна праця зібрати цей пазл. В *напрямку*19а представлено алгоритм першої частини завдання з встановлення типу кристалічної ґратки полімеру та кількість атомів, які її утворюють.

## Підрозділ. 20. ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРІВ

Словосполучення «діелектричні властивості полімерів», якщо вдуматись, то його походження не є вже таким давнім і може бути оцінено кожним з нас, якщо за основу взяти два постулати. А саме те, що до недавнього часу всі матеріали, що застосовувались нами в усіх видах діяльності, поділялись на *провідники*, що проводили тепло, та електричні заряди, були металеві конструкції (відразу зазначу, що тут не розглядаються розчини) і *діелектрики*, теж саме теплоізолятори (дерево, цегла, натуральні рослинні волокна, стебла, бітуми і таке інш). З 1839 року – це поява вулканізованої натуральної резини (патент Чарльза Гуд'їра) і далі, як зі скрині Пандори, стало наростати число полімерів переважно карболанцюгової будови, і зрозуміло, що це діелектрики. Хто цікавиться історичною хронікою, появи на протязі півтора століття нових високомолекулярних сполук, раджу звернутись чудової монографії ***Charles E. Carraher «Polymer Chemistry»***.

Залучення до задоволення потреб індустріального суспільства полімерів, макроланцюги яких складались з гетероатомів, як-то C, H, O, N, F, S, Si, Cl та циклічних сполук, вносило в поведінку полімерів неочікувані процеси, як-то релаксаційні та усадочні, і не лише конформаційної природи. Інша проблема, яка створювала більш виражену небезпеку для споживачів полімерної продукції – це накопичення статичної електрики, що притаманне найбільш вживаним полімерам, як

синтетичної природи, так і на основі природовідновлювальної сировини. І ці недоліки потребували також наукового вирішення.

З іншого боку, розвиток засобів синтезу полімерів і, особливо синтезу мономерів з ароматичних сполук, і наступний синтез полімерів на їх основі виявив зростання запиту такими галузями, як космічна, мікроелектроніка, авіаційна, мілітаристична та інші на полімерні матеріали з високими параметрами термостійкості, міцності, оптичних та інших важливих фізичних властивостей.

Синтез американськими хіміками конюготивних полімерів, як-то поліаніліну і трохи пізніше поліацетилену, відкрило можливості створення органічних провідників струму [81-82]. Далі пішла хвиля нових полімерів: поліпіролу, політіофену, поліфенілену і багато інших, бо це відкривало можливості запропонувати свій продукт на ринку полімерів з незвичайними властивостями. Зрозуміло, що хвиля науково-технічних досліджень з особливостей синтезу та закономірностей не лише струмопровідності, але як виявилось, і люмінесценції, мікроелектронних приладів, які вимагали такого роду електропровідності.

Це відкриття не лише закрило проблему перманентної відмінності між діелектриками та провідниками і молекулярною електронікою, але й визначило, що дослідження діелектричних властивостей полімерів/ полімерних композиційних матеріалів, нанокомпозитів є однією з головних вимог до їх застосування не лише в середовищі людей, а й інших біологічних учасників нашої цивілізації.

Діелектричні властивості полімерних композитів (в подальшому, під цим словосполученням будемо розуміти, що мова іде про полімери, полімерні композити, нанокомпозити і мезокомпозити), як правило характеризуються термінами «комплексна величина діелектричної проникності ε(ω) відносно абсолютного вакууму» і визначається рівнянням:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega), \qquad 20.1$$

де $i = \sqrt{-1}$ та $\omega = 2\pi f$ і $f$ – вимірювана частота струму.

Реальна частина проникності ε’ та фактор втрат ε” в полімерних композитах залежать від частоти коливань, завдяки:1 – поляризації атомів в ланцюгу через рух електронів, зіткненню дипольних моментів, 2 – внаслідок перемінного струму, переносу електричних зарядів під впливом прикладеної напруги на кінцях досліджуваного полімеру.

Для полегшення сприйняття природи діелектричних властивостей, в даному викладенні, полімерів типу поліолефінів: діелектриків, пропоную схему мосту перемінного струму, який використовується для дослідження полімерних матеріалів.

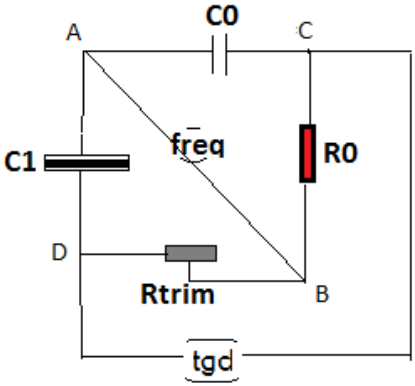



*Рис. 20.1 Мостова схема для дослідження діелектричних властивостей полімерів*

На схемі (рис. 20.1.) **C1** конденсатор з досліджуваним зразком між пластинами; **Co** – еталонний конденсатор вакуумований; **Ro** – еталонний резистор; **R trim** – резистор змінної величини. В діагональ мосту включено джерело змінного струму, а саме генератор, який подає струм в діагональ **AB** з частотою ω від 1Гц до $1 \cdot 10^4$кГц. В діагональ **CD** на вихід з мосту включають підсилювач, який на реєструючий прилад виводить значення частоти струму, який був поданий на пластини **C1** і відповідні значення ε’ – діелектричної проникненості та tgδ – кута втрат, про які мова далі. Щоб завершити експериментальну частину логічно, зверніть увагу на схему, яку називають мостовою, і законом її

створення є рівняння (20.2), яке вимагає еквівалентності протилежних компонентів, а саме:

$$C1x\ R0 = C0\ x\ R\ trim. \qquad 20.2$$

Вище ми навели рівняння 20.1, яке визначає загальний вираз діелектричної проникності полімерів, її дійсна складова ε’ є часткою відношення ємності конденсатора С1 до С0 (еталонний конденсатор з вакуумним простором середині):

$$\boldsymbol{\varepsilon'} = \frac{\boldsymbol{C1}}{\boldsymbol{C0}} \qquad 20.3$$

При взаємодії зовнішнього електричного поля загалом з діелектриком частина поля енергії витрачається на поляризацію та поглинається молекулами речовини. У випадку перемінного струму вектор напрямку струму, що утворюються у діелектрику буде випереджати на фазу вектор напруги між якими утворюється кут δ, величина якого пов’язана з діелектричними втратами. Цей кут має назву tgδ – тангенс дельта кута діелектричних втрат.

Величини tgδ, ε’та ε’’пов’язані рівнянням, яке свідчить, що тангенс кута втрат є похідною величиною від:

$$tg\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \qquad 20.4$$

Раніше ми обговорювали релаксаційні процеси в високомолекулярних сполуках, природа яких обумовлення механічними навантаженнями. Електричні диполі, природа яких є результатом взаємодії потоку енергії електричного поля з атомами діелектрика, призводить до їх поляризації і формування пар. По то як, ми маємо справу з перемінним полем, то зміни поляризації в часі накладають певні залежності від частоти струму на дійсну і уявну складові проникності, які можна представить наступними виразами:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau^2}\varepsilon' \qquad 20.5$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \qquad 20.6$$

відповідно, що $\varepsilon_0$ та $\varepsilon_\infty$ є діелектричними проникностями, що відповідають частотам ω=0 та ω=∞, а τ – час релаксації наведеної поляризації після впливу перемінного електричного поля. Діелектричні дослідження полімерів включають залежності τ, ε та tgδ від **ω** та **T**, що відображається виразом:

$$\tau = \tau_0 e^{U/RT} \qquad 20.7$$

відповідно $\tau_0$ – константа, що відповідає початку вимірювання; U – енергія активації процесу релаксації поляризації; R – константа (універсальна газова постійна) і T – температура відповідного часу дослідження.

В практичному Додатку в якості демонстрації наведено результати дослідження діелектричних властивостей композитів, підданих впливу фізичних полів. Подібні дослідження, як і методи диференціального визначення впливу полів, були проведені вперше в експериментальних дослідженнях на даний час.

## Підрозділ. 21. МЕТОДИ ПОПЕРЕДНЬОГО ВИЗНАЧЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРІВ

THE STRUCTURE DERIVED PROPERTIES! Ця фраза з Органічної Хімії достатньо довго серйозно не сприймалась синтетиками полімерів через багатостадійний процес самого синтезу. І основний висновок про зв'язок структури вихідних олігомерів і властивостей створеного (синтезованого) високомолекулярного (?) продукту визначався після препаративних зусиль для визначення: його ММ, або хоча б в'язкості (η), модулю міцності ($E_{руйн}$), руйнівного подовження ($\varepsilon_{руйн}$), температури плавлення/в'язкого плину (T, $^oC$) та склування ($T_c$), і начебто достатньо для певних визначень. Як видно з цього переліку, тут не прийнято до уваги термодинамічні характеристики самого синтезу і досвідчений синтетик додасть ще декілька важливих параметрів, які не перелічив автор.

Достатньо довгий період наповнення запитів сучасного промислового та громадянського споживного ринку на гомополімери не спонукав спеціалістів до узагальнення зв'язку між структурою і властивостями високомолекулярних сполук. Накопичення знань про засоби синтезу, їх механізми у

зв'язку з встановленими фізико-хімічними, фізико-механічними та технологічними знаннями з переробки полімерів створили умови, коли спільнота хіміків, інженерів та науковців почала об'єднуватись для аналізу цих даних. Наступний крок пошуків був винайденням кореляції між експериментальними результатами та пропонованими теоретичними знаннями, носіями яких були відомі вчені того часу, а саме з кінця XIX і по 60-і роки XX століття.

Є бажання назвати ОСОБИСТОСТІ, які заклали термінологію ВМС, винайшли полімери, що актуальні і на сьогодні. Запропонували хімічні технології і запатентували їх, синтезували вперше полімер Найлон, що є одними з поширеніших, але на той час не знали, як його можна використати. І, нарешті, вчені, які запропонували стереоспецифічну полімеризацію, поява якої спричинила всесвітній вибух виробництва кристалічних ПЕ, ПП, ПЕТФ. Такими були і є ідеї :Дж. Берцеліуса, Ж. Лайбіга, Хенкока в Англії та Ч. Гуд'їра, А. Паркса, Е. Баумана, В. Корозерс, Отто Байєра, П. Хогана та Р. Бенкса, К. Циглера, Дж. Натта, Р. Ульріха, Ф. Бовейя, К. Марвела, Ф. Ейріха, Д. Феррі, Х. Моравеца, П. Флорі, М. Мортона, Л. Манделкерна, А. Петерліна і Х. Марка. Збільшити цей перелік може кожен, відповідно до своєї спеціалізації та Chemical History [23].

Мені, людині яка займалась на той час дослідженнями впливу хімічної будови та зовнішніх впливів на структуру та фізико-хімічні властивості поліуретанів сегментної будови, поява у 1974 році монографія D.W. van Krevelen «Properties of Polymers Correlations With Chemical Structure» стало вікном у світ, в якому ми могли вирахувати та порівняти властивості полімерів, які до цього часу ми отримували за алгоритмом, який було згадано вище. Книга стала в повному розумінні настільною для нас, молодих академічних дослідників, і черга скористатись можливістю створити таблиці груп полімерів, що отримані нами, і порівняти фізико-хімічні розрахунки з експериментальними результатами, і визнати корисність нових методів, запропонованих проф. Ван Кревелен.

Я не буду передавати особливості встановлення автором монографії типології кількісних характеристик груп,

які складають полімери, а кількість їх дуже значна, це краще зробити самому читачу (зараз це досить просто: набираєте https://1lib.eu/book/sourcerecommend і електрона версія навчального посібника у Вас на столі). Зрозуміло, що теперішні можливості визначення характеристик майбутніх полімерних композитів/ нанокомпозитів незрівнянно більш ємні, оскільки інструментом теоретичних досліджень є програмні пакети і багатоядерні комп'ютери частотою обробки результатів 3-4Ггц.

Але є бажання на прикладі декількох розрахунків фундаментальних властивостей полімерів показати, як професор Ван Кревелен [24] в далеких 70-х роках минулого століття відкрив для нас можливість відчути на кінчику пера зв'язок між хімічною будовою полімеру і його реальною суттю. Тому, що без цього етапу наступні дослідження конструкції:

«*хімічна будова→ структура→ властивості полімерів*»

ніколи б не відбулися. Написав і зрозумів, що на теперішній час викладена конструкція має суттєво інший вигляд:

*«хімічна будов→каталіз→середовище→силові поля→ структура → властивості полімерів/ композитів*» тощо.

Після синтезу нового полімеру, як і при визначенні умов його переробки перед вченим і технологом постає питання, в яких умовах може бути розчинений даний полімер. Зрозуміло, що завдання, які стоять перед дослідником і технологом, в подальшому різняться, але перехід полімеру в розчинний стан і умови цього переходу знову є актуальними, оскільки треба визначити здатність і ступінь набухання полімеру, а також який визначальний період його розчинення.

Дж. Гільдебранд в 1916 році встановив, що розчинність даної сполуки у ряді розчинників визначається внутрішнім тиском, характерним для певного розчинника. Поступове вивчення цього явища розвинуло його механізм і аналітичне представлення. В 1950 році автор дав аналітичний вираз процесу і назву «параметр розчинності – δ»:

$$\delta = \left(\frac{\Delta E_{вип}}{V}\right)^{1/2} \qquad 21.1$$

де $\Delta E_{вип}$ – енергія випаровування при Р=0 атм. тиску, що відповідає ідеальному стану молекул.

Відповідно до теоретичних застав Гіндельбранду теплота суміщення компонентів у ендотермічному процесі пропорційна $(\delta_1-\delta_2)^2$ і має вираз:

$$\Delta q_{суміш} = \phi_1\phi_2(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad 21.2$$

де $\Delta q_{суміш}$ – теплота суміщення одиниці об'єму; $\phi_1$ та $\phi_2$ відповідно мольні частки речовини та розчинника.

При аналізі співвідношення сполук для параметру розчинності було зроблено зауваження про відсутність специфічних взаємодій між компонентами, в іншому разі процес розчинення набирає значних складностей. Інше зауваження стосувалось параметру розчинності $\delta_р$-розчинника, який може бути визначений у той чи інший спосіб, тоді як $\delta_п$-полімеру виміряти напряму неможливо, оскільки полімер не може випаровуватись.

Таблицю констант молекулярного притягання (табл. 21.1), які дозволяють розрахувати параметр розчинності лише по структурній формулі сполуки та її густині, у 1953р опублікував Small P. A. Константи молекулярного притяжіння адитивні та пов'язані з параметром розчинності наступним рівнянням:

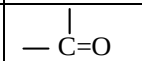
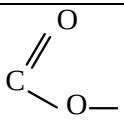
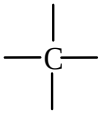
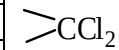
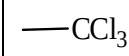
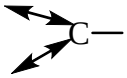
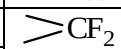
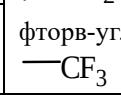
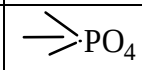
$$\sum F_i = \delta\frac{M}{\rho} \quad 21.3$$

Про коректність рекурентних формул для розрахунку параметру розчинності δ ($cal^{1/2}/cm^{3/2}$) для реальних полімерів свідчить таблиця (табл. 21.2) з залученням розрахунків, виконаних незалежними дослідниками.

Визначення параметру розчинності $\delta_{пол}$ і підбір розчинника з подібним параметром $\delta_{розч}$ відкривають шлях до встановлення в'язкості отриманого полімеру. Зрозуміло, що треба прийняти до уваги відмінність природи речовин які будуть взаємодіяти (розчинятись), і яку необхідно максимально зменшити.

*Таблиця 21.1*

**Константи молекулярного притягання при Т=298К авторів Small P.A. та Hoy K. L. широкого набору груп полімерів**

| Групи | F, $(кал \cdot см^3)^{1/2}$/моль | | Групи | F, $(кал \cdot см^3)^{1/2}$моль | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Смол | Хой | | Смол | Хой |
| $-CH_3$ | 214 | 148,3 |  (кетон) | 275 | 263,0 |
| $>CH_2$ | 133 | 131,5 |  | 310 | 326,6 |
| | 28 | 86,0 | $-C\equiv N$ | 410 | 354,6 |
|  | -93 | 32,0 | –F | - | 41,3 |
| $=CH_2$ | 190 | 126,5 | Cl (в середньому) | 260-270 | – |
| =CH- | 111 | 121,6 |  | 260 | – |
| =C < | 19 | 84,5 | | 250 | – |
| | – | 117,1 |  | | |
|  | – | 98,1 | –Br поодинокий | 340 | 258 |
| HC=C– | 285 | – | –I поодинокий | 425 | – |
| $-C\equiv C-$ | 222 | – |  лише фторв-углеводні  | 150 | – |
| Феніл | 735 | – | | 274 | |
| Фенілен | 658 | – | –S– сульфіди | 225 | 209,4 |
| Нафтил | 1146 | – | –SH– тіоли | 315 | – |
| спряження | 20–30 | 23,3 | $-ONO_2$ | 440 | – |
| H– (в різних варіантах) | 800 | – | $-NO_2$ | 440 | – |
| –O–(простий етер) | 70 | 115,0 |  | 500 | – |
| –NH | – | 180,0 | –CO–O–CO– | – | 567,3 |

*Таблиця 21.2*

**Експериментальні та розрахункові значення δ різних полімерів**

| Полімер | δ (дослід) | δ (розрахунок) | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Small | Van Krevelen | Hoy |
| Поліетилен | 7,7-8,35 | 8,25 | 8,4 | 8,45 |
| Поліпропілен | 8,2-9,2 | 7,55 | 8,3 | 7,35 |
| Поліізобутилен | 7,8-8,1 | 7,1 | 8,2 | 7,0 |
| Полібутадієн | 8,1-8,6 | 8,05 | 8,05 | 8,25 |
| Поліізопрен | 7,9-10,0 | 8,05 | 8,3 | 8,05 |
| Полістирен | 8,5-9,3 | 9,0 | 9,4 | 9,25 |
| Полівінілхлорид | 9,4-10,8 | 9,55 | 9,65 | 9,45 |
| Полівініліденхлорид | 9,9-12,2 | 10,2 | 10,55 | 10,2 |
| Полівінілбромид | 9,5 | 9,3 | 9,4 | 8,85 |
| Поліхлортрифторетилен | 7,2-7,9 | – | 8,1 | 6,85 |
| Політетрафторетилен | 6,2 | 6,0 | 6,4 | 4,6 |
| Поліметилметакрилат | 9,1-12,8 | 8,9 | 9,15 | 9,0 |
| Поліетилметакрилат | 8,9-9,15 | 8,8 | 9,0 | 8,85 |
| Полібутилметакрилат | 8,7-9,0 | 8,75 | 8,9 | 8,85 |
| Поліізобутилметакрилат | 8.2-10,5 | 8,4 | 8,8 | 8,4 |
| Поліепіхлоргідрин | 9,4 | 9,25 | 10,1 | 9,7 |
| Полігексаметиленадипамід | 13,6 | – | 12,4 | 10,55 |
| Поліетилентерефталат | 9,7-10,7 | 10,7 | 10,4 | 10,95 |

Незнання молекулярної маси полімеру потребує встановлення Т – температури, при якій буде визначатись в'язкість полімеру. Для цього потрібно провести дослідження з залежності концентрації розчину і оптимальної постійної температури.

Таким чином, вибудовується алгоритм визначення однієї з визначальних характеристик полімеру: η(в'язкість) → природа полімеру →розчинник → природа полімеру + розчинника→с – концентрація полімеру в розчині→ $\overline{MM}$ – середня молекулярна вага полімеру→Т – температура → υ - швидкість зсуву полімерного розчину в капілярі віскозиметру,

а саме характеристичної в'язкості (η), яка визначається рівнянням:

$$(\eta) = \lim_{c \to 0} \frac{\lim \eta_{відн}}{c} \qquad 21.4$$

З рівняння витікає, що характеристична в'язкість залежить від природи полімеру, його молекулярної ваги та розчиннику. На практиці широко використовується рівняння Куна-Марка-Хаувінка, яке є результатом емпіричних досліджень:

$$[\eta] = \overline{KM^a} \qquad 21.5$$

де емпіричні постійні K та **a** залежні від природи розчинника і при визначенні експериментальних визначень $\overline{MM}$ певного полімеру залучаються з довідників з збереженням умов віскозиметрії.

Віскозиметричні дослідження розчинів лінійних полімерів з залученням рівняння Куна-Марка-Хаувінка показують не лише широкий діапазон значень K та **a** для різних систем полімер-розчинник, але її існування зв'язку **K ↔ a.** Це встановлено при визначеннях в'язкостей певного полімеру у різних розчинниках, які мають близькі значення параметру δ. Цю кореляцію можна представити наступним рівнянням:

$$-lg\frac{K}{K_\theta} = C(a - 0{,}5) \qquad 21.6$$

де C – постійна, яка змінюється в інтервалі 3,0-4,5 від природи розчинника, $K_\theta$ – константа, яка характерна для ідеальних розчинників (відсутня взаємодія полімер ↔ розчинник і **a**=0,5).

Якщо вираз 21.6 підставити у 21.5, то рекурентне рівняння набирає вигляду:

$$[\eta] = 70{,}7K_\theta \left(\frac{\overline{M}}{5000}\right)^a \qquad 21.7$$

В цьому рівнянні $K_\theta$ є постійною величиною певного полімеру, а вплив природи розчинника на [η] визначається лише постійною a. Дослідження Ван Кревелена та Хофтіцера методів оцінки $K_\theta$ дозволили встановити її залежність від характеристичних сегментів полімерів, а саме:

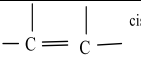
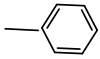
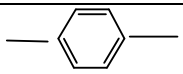
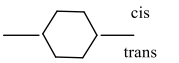
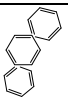
$$K_\theta = [\frac{\delta/Z}{(M/Z)^{1/2}}]^3 \qquad 21.8$$

де $K_\theta$ вимірюється у 100см$^3$/г, а $\delta = \sum_i \delta_i$ є адитивною молярною функцією характеристичної в'язкості полімеру, отриманою від групових внесків атомів і молекул, що утворюють його ланцюг (див. табл. 21.3); Z є числом атомів у повторювальному сегменті ланцюгу головних валентностей полімеру, в'язкість якого в даному разі визначається.

В табл. 21.3 наводяться групові вклади параметру розчинності $\delta_i$, певних сегментів наперед визначеного полімеру щоб розрахувати загальну величину $\sum_i \delta_i$.

*Таблиця 21.3*

**Групові вклади параметру розчинності $\delta_i$ певних сегментів складу головних валентностей та бічних ланцюгів наперед визначеного полімеру**

| біфункціональні групи | $\delta_i \cdot 10^2$ | | Багато-функціональні групи | $\delta_i \cdot 10^2$ головного/ бічного фрагменту |
|---|---|---|---|---|
| | головний ланцюг | бічні фрагменти | | |
| | 50 | 5 | –H | 0 |
| | 65 | 10 | –$CH_3$ | 5 |
|  | 75<br>100 | |  | 35 |
|  | 250 | 30 | | 50 |
|  | (140)<br>(170) | (20)<br>(25) |  | 75 |
| –O– | 35 | 5 | –COOH | 10 |
| –N– | 60 | (10) | –$SO_3H$ | (40) |
| –Si– | (70) | | –CN | (40) |
| | | | –OH | (20) |
| | | | –$NH_2$ | (40) |
| | | | –Cl | 20 |
| | | | –Br | (10) |

Нижче на підтвердження коректності розрахункових значень $\sum_i \delta_i$ та $K_\theta$ в табл. 21.4 наведені величини характеристичної в'язкості [η] визначені експериментально та розраховані за формулою (21.7).

*Таблиця 21.4*

**Розрахунки характеристичної в'язкості деяких полімерів.**

| Полімер | Розчинник | $K_\theta \cdot 10^5$, дл/г | | $K \cdot 10^5$, дл/г | | a | | [η] $M=2.5 \cdot 10^5$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | досл. | розр. | досл. | розр. | досл | розр. | досл | розр. |
| Поліізобутилен | Діізобутилен | 100 | 112 | 36 | 34 | 0,64 | 0,70 | 1,02 | 1,20 |
| | Циклогексан | – | – | 40 | 17 | 0,72 | 0,73 | 3,06 | 1,34 |
| | Четирихлоро-ваний карбон | – | – | 29 | 24 | 0,68 | 0,70 | 1,35 | 1,20 |
| | Толуол | – | – | 87 | 67 | 0,65 | 0,65 | 0,91 | 0,99 |
| | Бензол | – | – | 83 | 87 | 0,53 | 0,60 | 0,82 | 0,82 |
| Поліпропілен (атактік) | Циклогексан | 150 | 150 | 16 | 1312 | 0,80 | 0,74 | 3,29 | 1,87 |
| | Толуол | – | – | 22 | 22 | 0.80 | 0.70 | 1,88 | 1.64 |
| | Бензен | – | – | 27 | 25 | 0.71 | 0.66 | 1,82 | 1.38 |
| Полістирен (атактік) | Метилцикло-гексан | 80 | 82 | 76 | 82 | 0.50 | 0.50 | 0,38 | 0.44 |
| | Бутилхлорид | – | – | 15 | 21 | 0.66 | 0.60 | 0,55 | 0.60 |
| | Етилбензол | – | – | 18 | 18 | 0.68 | 0.62 | 0,82 | 1.02 |
| | Толуол | – | – | 12 | 13 | 0.72 | 0.75 | 0,90 | 1.06 |
| | Циклогексан | – | – | 82 | 82 | 0,50 | 0,62 | 0,41 | 0,64 |
| Поліметилметакрилат (ізотактік) | Бутилхлорид | 65 | 69 | 51 | 69 | 0,50 | 0,50 | 0,25 | 0,34 |
| | Метилізо-бутират | – | – | 10 | 16 | 0,67 | 0,60 | 0,41 | 0,50 |
| | Метилмета-крилат | – | – | 6,8 | 11 | 0,72 | 0,74 | 0,52 | 0,66 |
| | Толуол | – | – | 6,6 | 9,6 | 0,73 | 0,69 | 0,57 | 0,71 |
| | Бензол | – | – | 6,3 | 7,6 | 0,76 | 0,73 | 0,79 | 0,83 |

Ми бачимо, що деякі параметри рекурентних рівнянь відрізняються на 1,20 і навіть 30%, але це обумовлено і

природою середовища, в якому вимірюється в'язкість полімеру, і ще недостатньо розвинутою теорією розчинів полімерів, і їх поведінки на межі полімер-поверхня та іншими термодинамічними чинниками цього процесу. До того не був розроблений метод розрахунків сили притягнення певних сегментів полімеру як в самому ланцюгу, так і між сусідніми ланцюгами в розчині полімерів, що заважало достатньо закономірно визначити параметри attractions'. Все це буде можливим коли настане час Комп'ютерної хімії. Але корисність результатів, наведених в таблицях 21.1 та 21.4, полягає (навіть сьогодні) в тому, що вони вперше надали хімікам-синтетикам можливість не тільки зазирнути але й спрогнозувати умови розчинності, і після того спрогнозувати вірогідність в'язкості полімерної сполуки, яка буде створена завтра.

Важливими характеристиками полімеру, що буде створений, є температурна область, яка визначає його здатність до примушеної високоеластичності, іншими словами, $T_c$ – температуру склування і відповідно температуру втрати форми і плавлення або в'язкої течій.

Дана тема не має мети викладення історичних напрямків визначення температури склування полімеру. Почнемо з загального визначеного співвідношення для $T_c$:

$$T_g \sum_i s_i = \sum_i s_i T_{gi} \qquad 21.9)$$

де $T_{gi}$ – характеристичний внесок у склування певної функціональної групи; $s_i$ – ваговий внесок, який приписаний цій групі, виходячи з рекурентних (атракційних) її особливостей.

Співвідношення (21.9) можна переписати як:

$$T_g = \sum_i s_i T_{gi} / \sum_i s_i, \qquad 21.10$$

в результаті перевірки експериментальних розрахунків для $s_i$ визначено число атомних відстаней Z в ланцюгу головних валентностей, а саме в межах мономерної ланки. Особливістю може бути присутність в головному ланцюгу циклічних сполук. Тоді Z набуває значень:

о-фенілен Z=2

m-фенілен Z=3

р-фенілен Z=4

На підставі цих значень було пораховано $T_{gi}$ для характеристичних функціональних груп. Для полегшення розрахунків для молярної функції переходу у склоподібний стан ($Y_g$) введемо позначення $Y_g = \sum_i s_i T_{gi}$ в такому разі рекурентна формула для $T_g$ набуває виразу:

$$T_g = \frac{Y_g}{Z} = \frac{\sum_i Y_{gi}}{Z} \qquad 21.11$$

В якості інформативного матеріалу для самостійного розрахунку температури *склування полімерів*, для читачів, в табл. 21.5 наведені вклади найбільш характерних груп у молярну функцію переходу до склоподібного стану $Y_g$, за визначенням Ван Кревелена.

Дуже короткий коментар до значень $T_c$, отриманих більше як півстоліття тому (табл.21.6). Слід визнати чудовим, тим більше, що до розрахунків температури склування були залучені полімери, це гнучкі і жорстко ланцюгові полімери, карболанцюгові та гетероатомні, і до того ж ізомерними та іншими відмінностями.

Абсолютно необхідним в даній частині матеріалу є визначення наперед такої властивості високомолекулярних сполук, як їх плавлення і перехід в рідкий (в'язкий) стан при певній температурі $T_m$. Цей фазовий перехід має назву «точка плавлення», при якій вільні енергії кожної з двох фаз «кристал↔розтоп» знаходяться в стані, що можна виразити рівнянням:

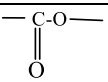
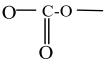
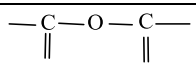
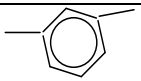
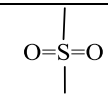
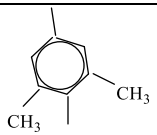
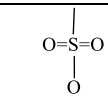
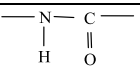
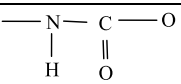
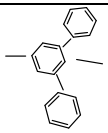
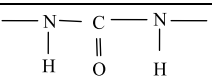
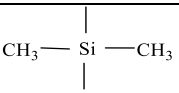
$$T_m \Delta S_m = \Delta H_m \qquad 21.12$$

де $\Delta S_m$ – ентропія плавлення; $\Delta H_m$ – ентальпія плавлення.

Д. Ван Кревелен використовуючи відому корреляцію між $T_g$ та $T_m$ для одного і того ж полімеру вирішив використати рівняння (21.10) для визначення Т плавлення кристалічних полімерів (табл.21.7) з тими застереженнями, що масив даних про температури плавлення кристалічних полімерів свідчить, що навіть для полімерів однакової хімічної структури їх $T_m$, як правило, мають розбіжності. Тепер ми знаємо природу цього результату і знаємо межу його досяжності.

*Таблиця 21.5*

**Залежності $Y_g$ від складу та конфігурації сегментів полімеру**

| Групи | | $Y_g$ | Групи | $Y_g$ |
|---|---|---|---|---|
| —$CH_2$— | поліаміди, полікарбонати | – | –CHCl– | 580 |
| | поліуретани | 270 | $–CF_2–$ | 300 |
| | інші полімери | 170 | $–CCl_2$ | 330 |
| — $CH(CH_3)$ — | | 336 | –CFCl– | 350 |
| —$C(CH_3)_2$— | | 226 | –O– | 280 |
| —$CH(C_6H_5)$— | | 576 | | 365 |
| — $C(CH_3)(C_6H_5)$ — | | 730 |  | 640 |
| | Поліаміди | 2200 |  | 780 |
| | Поліуретани | 1500 |  | 555 |
| | Поліоксиди | 1500 | | |
| | Полікарбаміди та інші аромовмісні | 1200<br>1800 | –S– | 280 |
|  | | 1500 |  | 1200 |
|  | | 2000 |  | 450 |
| | | |  | 1000 |
| | | |  | 1200 |
|  | | 2300 |  | 1450 |
| –CH=CH– *cis* | | 340 |  | 20 |
| *trans* | | 700 | | |
| –CH=C($CH_3$)– *cis* | | 480 | | |
| *trans* | | 480 | –CHF– | 330 |

*Таблиця.21.6*

**Порівняльні приклади температури склування ($T_g$) найбільш поширених полімерів та розрахункових її значень ($T_{gc}$)**

| **Полімер** | **$T_g$, K** | **$T_{gc}$, K** |
|---|---|---|
| Поліпропілен | 253 | 253 |
| Полістирен | 373 | 373 |
| Поліізобутилен | 198 | 198 |
| Полівінілфторид | 253/313 | 250 |
| Полівінілхлорид | 356 | 354 |
| Полівініліденфторид | 233/286 | 235 |
| Полівініліденхлорид | 255/288 | 250 |
| Полі-α-метилстирен | 390/465 | 450 |
| Цис-полібутадієн | 171 | 170 |
| Транс-полібутадієн | 259 | 260 |
| Поліоксиметилен | 190/243 | 225 |
| Поліоксиетилен | 206 | 207 |
| Поліетилентерефталат | 343/350 | 347 |
| Поліетиленадипінат | 203/223 | 230 |
| Полі-м-феніленізофталат | 428 | 428 |
| Полігексаметиленадипамід | 318/330 | 335 |
| Поліфенілендіетиленгексаметилендіуретан | 329 | 337 |
| Полігексаметилендодекаметилендисечовина | 322 | 323 |
| Поліметилен-біс(оксиди-n-фенілен)-сульфон | 453 | 467 |
| Поліізопропіліденді-n-фенілен-м-фенілен-дісульфонат | 388 | 395 |
| Полідиметилсилоксан | 150 | 150 |
| Полі-м-метиленізофталат | 428 | 428 |

Було спокусливим використати трансформований вираз (21.10) у вигляді (21.13) для розрахунків температур фазового переходу до ряду лінійних полімерів без бічних ланцюгів.

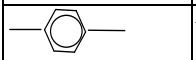
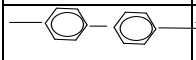
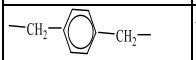
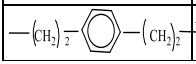
$$T_m = \frac{Y_m}{Z} = \frac{\sum_i Y_{mi}}{Z} \qquad 21.13$$

Методами наближення кореляції взаємопов'язаних величин $T_m \leftrightarrow Y_m$ сегментів з відомими $T_m$ були розраховані

значення мольної функції $Y_m$ з рівняння (21.13). Результати цих досліджень наведено в табл. 21.5 як групові внески у температуру фазового переходу кристалічних полімерів з домінуючими сегментами без бічних відгалужень. В табл. 21.8 порівнюються експериментальні та розрахункові $T_m$ для ряду полімерів (*наводяться скорочені дані*).

*Таблиця 21.7*

**Групові внески у температуру плавлення ($Y_m$ ) кристалічного полімеру**

| Група | Полімер (позначення) /$Y_m$ | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Полі оксид | Полі сульфід | Полі етер | Полі карбонат | Поліангі дрід | Полі амін | Полі уретан | Полі карбамід |
| –$CH_2$–{n=1-4<br>n=5 | 170<br>380 | 170<br>380 | 170<br>380 | 170<br>380 | 170<br>380 | 170<br>380 | 170<br>380 | 170<br>380 |
| –O– | 900 | – | 750 | – | – | 600 | 450 | – |
| –O–$CH_2$–O– | 1390 | – | – | – | – | – | – | – |
| –S– | – | 960– | – | – | – | 750 | – | – |
| –S–$CH_2$–S– | – | 1800 | – | – | – | – | – | – |
| –S–S– | – | 1140 | – | – | – | – | – | – |
| –COO– | – | – | 1160 | – | – | – | – | – |
| –O–CO–O | – | – | – | 1500 | – | – | – | – |
| –CO–O–CO– | – | – | – | – | 1720 | – | – | – |
| –CONH– | – | – | – | – | – | 2560 | – | – |
| –OCONH– | – | – | – | – | – | – | 2430 | – |
| –NH–CO–NH– | – | – | – | – | – | – | – | 3250 |
|  | – | – | 2100 | – | – | 2300 | – | – |
|  | – | – | 5600 | – | – | – | – | – |
|  | – | – | 1900 | – | – | 2700 | 2300 | 2450 |
|  | – | – | – | – | – | 4000 | – | |

Пізніше були розроблені методи розрахунків мольної функції $Y_m$ для визначення $T_m$ полімерів з бічними ланцюгами, але як кажуть, це вже інша тема.

Можна з впевненістю стверджувати, що цікавість хіміків до цього напрямку знань сприяла постійній роботі проф. Ван Кревелена по вдосконаленню його книги і вона впродовж 2-х десятиліть декілька разів перевидавалась, і у

2009році була повністю перероблена, і видана ця фундаментальна монографія у співавторстві [25].

*Таблиці 21.8*

**Експериментальні та розрахункові значення $T_m$ для ряду полімерів**

| Полімер | $T_m$, K | $T_{mc}$, K* |
|---|---|---|
| Поліоксіетилен | 333/471 | 352/460 |
| Поліоксиетилен | 335/345 | 413 |
| Поліокситетраметилен | 308 | 315 |
| Політетраметиленацеталь | 308/333 | 316 |
| Полідекаметиленацеталь | 296 | 295 |
| Поліетилентерефталат | 538/557 | 476 |
| Політетраметиленангідрид | 350/338 | 342 |
| Полігексадекаметиленангідрид | 368 | 366 |
| Політетраметиленкарбанат | 332 | 311 |
| Полідекаметиленкарбонат | 328 | 343 |
| Полігексаметиленадипамід | 523/545 | 517 |
| Політетраметиленгексаметилендіуретан | 446/457 | 436 |
| Полігексметиленоктаметилендікарбонат | 498/526 | 507 |
| Полі-n-феніленді метиленгексаметилендікарбонат | 579 | 577 |

*$T_{mc}$-calculated date

Раніше я вже сформував враження від монографії Ван Кревелена, як вікно в Новий Світ і нові можливості передбачити властивості полімеру, який відтворений на папері. Таке враження і нові можливості, які відкрились перед хіміками, спонукали не лише користуватись тим, що запропоноване, але шукати свої шляхи в новому напрямку обчислювальної хімії. Праця Марка Е Девіса «Числові методи та моделювання для хімічних технологій», яка опублікована у 1984 році, на мою думку, є прямим розвитком інтуїтивного, на першому етапі шляху, як про це свідчать власні ремарки автора, залученням числових диференціальних рівнянь у область моделювання фізичних явищ в царині хімічних технологій. Він розуміє, інженеру, який працює в математичному проекті, заздалегідь не цікаві елегантні

теоретичні намагання. Але якщо мова їде про математичні моделі, які вирішують практичні завдання, тоді цей напрямок буде сприйнятий, і навіть такий інженер буде готовий до об'єктивного сприйняття математичного програмування. Важливо, що ці ідеї Марк Е Девіс розвиває в своїх курсах у Політехнічному Інституті (Virginia State University), а ремарка з дуже цікавої і корисної монографії важлива тим, що цілком вірогідно, такі обізнані молоді інженери, зіштовхнувшись з методами Ван Кревелена, запропонують програму комп'ютерного розрахунку не тільки певної передбаченої властивості полімеру, але й запропонують програми з розрахунку передбачених (Prediction results) властивостей. Це надзвичайно важливо, оскільки подібні комп'ютерні дослідження дозволяють без витрат хімічних реагентів, фізичних факторів впливу на синтез (як загальний приклад) створити новий матеріал і визначити необхідні властивості для його характеристики.

Працюючи над цією темою, я неочікуване встановив, що існує тренд досліджень, який я загалом назвав «Prediction in the Modern Direction», ознайомлення з яким мені здається буде корисним не лише студентам.

## Підрозділ 22. ПЕРЕДБАЧЕННЯ НОВИХ МАТЕРІАЛІВ – СУЧАСНИЙ ТРЕНД ПОЛІМЕРНОЇ НАУКИ

*Знання визначає спосіб поведінки (стратегію)*. Все виявилось ближчим і зрозумілішим, оскільки відповідало Закону: «*Кількість залучень певних знань породжує їх якісний стрибок у виробництві*». Монографію Jozef Biceranos' «PREDICTION OF POLYMER PROPERTIES» (Third Edition. Teylor & Francis e-Library, 2009)» в Інтернеті «скачати» неможливо, проте ознайомитись з особливостями і відмінностями напрямку Джефа Бісерано від класичної монографії Ван Кревелена автору пощастило. Висновок був однозначний джерелом «Prediction in the Modern Direction» є

Дж. Бісерано, який був у захваті від класичного підручника D.W.van Krevelen's «Властивості полімерів» перевиданого Elsevier, Amsterdam in 1990, але як талановита людина він бачив, що напрямок додавання структурних угрупувань, що утворюють структурну ланку полімеру і додає внесок у певну структурну характеристику полімеру сягнув свого апогею. Нова методологія, яку розвивали з 1989 року Джеф. Бісерано і його група, включала метод, в якому багато властивостей полімерів були виражені в термінах топологічних змінних, які були згруповані з геометричними перемінними і/ або іншим структурним ідентифікатором. З слів пана Бісерано, це обумовлює просторове розташування атомів, що складають *сполуку* і повністю визначається топологією та геометрією. Часто це виражається у вигляді таблиці зв'язків. Геометрія також охоплює координати атомів, зазвичай у декартових (x, y, z) координатах; але іноді в альтернативних системах координат, таких як сферичні, циліндричні або внутрішні координати. Топологія та геометрія системи забезпечують додаткові типи інформації. І це було суттєвою відмінністю від адитивного апарату ван Кревелена. Другою відмінністю було залучення теорії графів, яка є піддисципліною топології. Вона широко використовується для вивчення фізико-хімії полімерів, і особливо тих властивостей полімерних ланцюгів, які можна вивчати у розчинах, включаючи в'язкопружну поведінку та конфігурації ланцюгів. Результатом діяльності Дж. Бісерано і його групи є монографія J. Bicerano «Prediction Polymer Properties», за результатами математичної моделі «Prediction Polymer Properties» створено комп'ютерну програму «SYNTHIA». Це вперше заклало підвалини бізнесового успіху автора хімічного напрямку у складі теоретичного підґрунтя і створеної на його основі комп'ютерної програми.

Далі коротко розглянемо найбільш виражені приклади застосування напрямку «Передбачення певних властивостей полімерів, залученням моделей для досягнення мети» за період з 1999 по 2020 рік.

В великій і обґрунтованій роботі [34] R. Zheng, P. Kennedy описують числовий метод передбачення, детально

досліджують взаємовплив нагріву та тиску індукованого залишковою напруженістю в термопластах, армованих короткими волокнами після інжекційного формування. Показано, що ефект тиску, термічної передісторії, орієнтації волокон та релаксація напруги є складовими моделювання наповнення, пакування та стадій охолодження інжекційної маси в процесі формування розтопу. Фінальні розміри та форма частини після інжекції (вприску) розраховуються аналізом кінцевого числа елементів. Розраховані залишкові напруження присутні як передбачені усадки та короблення в залишкових (фінішних) продуктах. Авторами було залучено анізотропна версія рівняння Folgar-Tucker обертальної дифузії для розрахунку індукованого обертанням потоку на разупорядкування деревинної волокнини. Передбачений стан орієнтування волокнини разом з застосуванням мікромеханічної теорії дозволили включити анізотропію у властивості матеріалу через модель високоеластичності. Автори вважають, що створені ними три числові (*numerical*) реальні зразки свідчать про успіх представленої моделі.

Думка Celia Duce, Alessio Micheli etc. авторів роботи [32] про бажаність передбачати фізико-хімічні властивості полімерних матеріалів з певної структури їх повторювальної ланки, до початку їх синтезу є видатним досягненням полімерної науки. І саме таку потенційну можливість надає раніше розвинена рекурсивна нейронна мережа (RecNN) [36, 37]. Автори бачать головну перевагу нейронної мережі у її можливості до структурної презентації сполуки і модель направлення для адаптації відношення між молекулярною структурою і бажаними властивостями.

Загалом зрозуміле представлення для макромолекулярної структури, яке адаптоване до подальшого аналізу полімерів різної будови, в якості двовимірного (2D) графа наведеного нижче на рис. 22.1.

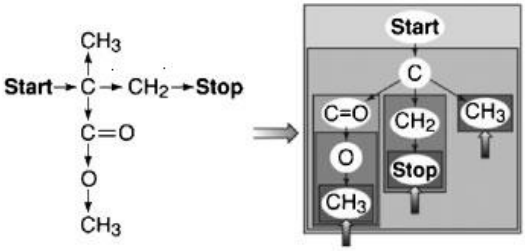



*Рис. 22.1. Представлення поліметилметакрилату (ПММА) як хімічного дерева та розгортання процесу кодування через структурну послідовність.*

Передбачення полімерних властивостей починається з їх структури і відкривається у QSPR (чисельному представленні співвідношення структура↔властивості) і завершується їх представленням в якості таблиці чи графіку. В даному дослідженні метою було визначення $T_c$ ПММА, структура якого змінювалась в залежності від стереорегулярності головного ланцюгу (рис. 22.1.).

У висновках зазначений метод показав кореляцію $T_c$ полімерів зі зміною стереорегулярності головного ланцюга, а самі результати відповідають літературним джерелам. Інший висновок дуже показовий тим, що можливості моделі RecNN вчать, що залежність полімерних властивостей від молекулярної структури є усередненням макромолекулярних властивостей і надзвичайно важливим для цілей передбачення.

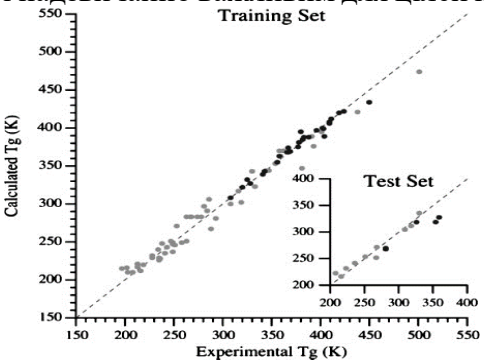



*Рис. 22.2. Криві розрахунку $T_c$ vs експериментальні дані: а. ПММА різні за стереорегулярністю (чорні крапки); б. тестові зразки (світлі крапки).*

Автори роботи [33] Luca Bernazzani, Celia Duce, Alessio Micheli, присвяченої передбаченню фізико-хімічних властивостей сполук відомої молекулярної структури з залученням методу рекурсивної нейронної мережі подібна мережа була раніше розвинена для сполук відомої хімічної структури, але, на відміну від попередніх авторів, автори[33] вважають, що RecNN є поєднанням системної гнучкості та загальних переваг моделі нейронної мережі з представленням структурованого домену. Як результат, цілком нове наближення до кількісної структури, відповідно активація співвідношення «кількісна структура–співвідношення властивостей (QSPR/ QSAR) what is mean: quantitative structure–activity relationship/ quantitative structure–property relationship». Автори пропонують нову модель RecNN, яка подає новий підхід до аналізу QSPR (рис. 22.2). Модель авторів показує більш образний та передбачуваний результат, точність оцінки якого зростає в наслідок використання мультілінійного регресивного аналізу.

RecNN модель була застосована для аналізу вільної енергії Гіббса ΔsolvG° на воді та 138 монофункціональних ациклічних органічних сполуках та перевірена на наборі зовнішніх даних із 33 сполук. В результаті статистичного аналізу автори отримали властивості прогнозної точності, оціненої на наборі тестів, коефіцієнт кореляції R = 0,9985, (стандартне відхилення) S=0,68 кДж·моль$^{-1}$, а середня абсолютна похибка (MAE) = 0,46 кДж·моль$^{-1}$. Прогнозна точність оцінки RecNN загальних хімічних знань через адаптивне вивчення процесу досліджено принциповими складовими аналізу внутрішніх представлень нейронною сіткою. Встановлено, що модель розпізнає хімічні сполуки на основі нетривіального поєднання їх хімічної структури та цільові властивості. Таким чином, ми поступово входимо в царину, де комп'ютерні програми починають виконують роль, яка раніше належала виключно людині, а саме *порівнювати, аналізувати* і *робити кінцеві висновки*.

В цьому напрямку мене зацікавила стаття, авторами якої є **14** науковців, яка піднімає тему «Machine-Learning

Prediction of polymer with Polymer Genome»[F]. Назва статті позначена редакцією індексом [F], що перекладається як «має риси чогось знайомого». Дійсно, у резюме зазначено: Полімерний Геном – це можливість машинного навчання на основі Інтернету для виконання майже миттєвих передбачень щодо різних властивостей полімерів. Моделі передбачення тестують (та інтерполюють між ними) на основній бази даних полімерів та їх властивостей, отриманих з розрахунків експериментальних вимірювань та усталених принципів. З цих застережень в статті спочатку наведено огляд деяких критичних технічних аспектів полімерного *Геному* (установчі принципи Геному Полімеру викладені на платформі www.polymergenome.org), включаючи супровід, представлення, алгоритми навчання та використання моделі прогнозування полімерних даних. Потім наведено серію педагогічних прикладів, щоб продемонструвати, як полімерний Геном можна використовувати для прогнозування десятків властивостей полімерів і відповідних для цілого ряду застосувань. Стаття завершується обговоренням проблем, що залишилися, та можливими напрямами подальшого розвитку та висновків.

Зрозуміло, що читачеві цікаво, як виглядає Геном Полімеру, коректніше, за визначенням авторів, архітектура полімерного генному

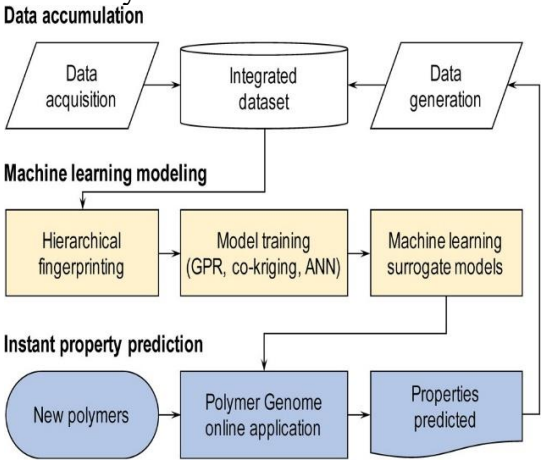



*Рис. 22.3. Загальний вигляд архітектури Полімерного Геному.*

З наведеної структури видно, що в цілому Геном Полімеру в даному етапі представлено у вигляді двовимірної матриці (рис. 22.3) з дев'яти блоків. Верхні три блоки це «Акумуляція даних», 1-й зліва – «Набуття даних і їх передача» у 2-й – «Інтегрований набір даних»; 3-й верхній – «Генерація даних», отриманих з блоку «Передбачених властивостей» та їх передача до блоку «Інтегрований набір даних», який в свою чергу направляє накопичені дані на вхід другого набору матриці «Машинного вивчення моделювання», а саме «Ієрархічна ідентифікація», після якої дані потрапляють до блоку «Підбору Моделі Властивості» оцінюванням алгоритмами GPR, co-kriging, ANN, після чого обраний результат передається до блоку «Машинного вивчення Сурогатних моделей». Обраний результат передається блоку «Полімерний Геном онлайн використання», де зустрічається з новим полімером, який переданий з блоку «Нові Полімери». Після їх порівняння визначений результат передається до блоку «Властивості визначені». Такий цикл визначення «Передбаченої властивості» може повторюватись декілька разів, як для підвищення вірогідності ступеня Властивості Полімеру Майбутнього, так і зміни завдання з визначення іншої властивості полімеру, що тестується.

Ми розглянули загалом сурогатну модель Геному Полімеру, проте сама стаття велика (14 с.), і детальне викладення виходить за межи даної теми. Вона, як на мене, дуже актуальна для нашого часу комп'ютерів, комп'ютерних програм, цифрового документообігу, прийняття рішення у житті суспільства. Шалена кількість нашого життя визначається питанням, чи є час дискретним чи неперервним, і іншими питаннями, які вчора здавались безглуздими. Тому для бажаючих ознайомитись з повним матеріалом статті наведу її адресу: https://doi.org/10.1063/5.0023759 і лише додам в статті наводяться результати визначення **22-**х властивостей кристалічного полімеру. Зрозуміло, що використання подібного приладу в лабораторії збільшить наші теоретичні знання про полімер, який ми завтра будемо синтезувати і будемо розраховувати, що комплекс його

фізико-хімічних, фізико-механічних і таке інших властивостей буде таким, який ми очікуємо.

## Підрозділ 23. КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ МОЛЕКУЛЯРНИХ ТА ПОЛІМЕРНИХ СПОЛУК ТА ВИЗНАЧЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

### 23.1. Хімічні та фізичні складові формування квантової хімії

Парадигмою комп'ютерної хімії було моделювання просторового відтворення атомів/ молекул хімічних сполук, що були синтезовані (в широкому розумінні) хіміками ще на початку дев'ятнадцятого сторіччя [John Dalton, May,1808]. На рис. 23.1. наведені частинки води, квадратна форма відповідає впорядкованій воді (1), тоді як ромбоїдальна форма визначає впорядкований лід (2) (визначення та рисунок з оригіналу).

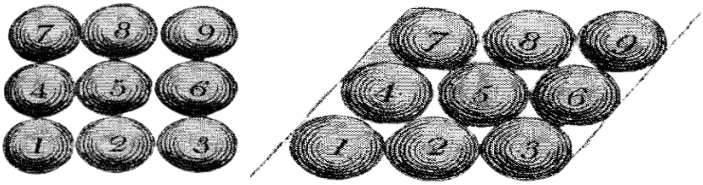



*Рис. 23.1. Модель крапельок води впорядкованої у квадрат (1), модель (2) крапельки води замерзлої впорядковуються у льоду у ромбоїдальну структуру з кутами 60º та 120º за визначенням оригіналу.*

Звичайно, це світоглядні модельні представлення сполук дуже далекі від їх внутрішньої структури, і для створення реальних моделей речовин, які увійдуть до першої Періодичної системи елементів, ще треба більше століття . І через те, що відтворення індивідуальних речовин в якісних моделях, на думку автора, пов'язано з офіційним представленням Періодичної системи (1882), відкриттям атомного ядра, пропонуванням Моделі атому Гідрогену і відкриттями фізики, пов'язаними з уособленнями структури

атома, і певних застережень квантової фізики, і квантової хімії потрібно зупинитись на подіях найбільш визначних кінця XIX-го і початку XX-го століття.

Серед вчених, які працювали над створенням Періодичної Системи елементів були француз-хімік Антоніо Лавуазьє, який у *1789*р намагався згрупувати елементи як метали та неметали; сорока роками пізніше німець-фізик Джохан Дйобереїнер групував за *подібністю в фізичних та хімічних властивостях* певні елементи. Ці результати з аналізом переліку елементів та їх атомних мас були вперше презентовані на міжнародній конференції з хімії в *Карлсруе у 1860р*. Вони визначали, що Гідроген отримав атомну вагу 1, і атомна вага інших елементів була визначена через вагу Гідрогену, як приклад, Карбон (С) у 12 разів важчий за Н отримав атомну вагу 12.

Російський вчений Дмитрій Менделєєв у лютому *1869* року розіслав російським і закордонним хімікам надрукований на окремому аркуші свій варіант Періодичної системи з титулом «*Досвід системи елементів, заснований на їхній атомній вазі і хімічній подібност*і»[F]. Ніхто не відгукнувся на це посилання. Важливим елементом в пропозиції Менделєєва був запропонований механізм для визначення місця в системі нових, ще не відомих елементів. Визначивши певну подібність у властивостях елементів у певному ряду він, як приклад, запропонував назву ще не відкритому елементу, що стояв нижче відомого, як приклад «еко-алюміній», що буде подібний за властивостями *алюмінію, що стоїть вище*. І дійсно, відкритий «галіум» мав атомну масу, передбачену вченим! Наступні відкриття передбачених «еко-елементів» підтвердили відкриту закономірність.

У 1870 році Лотар Майєр виклав свою версію Періодичної системи подібну до Менделєєвської, але запропонований механізм передбачення положення не відкритих ще елементів в подальших відкриттях елементів не підтвердився. У 1882 році Королівське Товариство Лондона визнавши внесок у створення Періодичної системи, вшанувало Дмитра Менделєєва та Лотара Майєра Медаллю Гемфріда

Деві (Davy – «за надзвичайно важливі нові відкриття в будь-якій галузі хімії» [1]) .

В подальшому наповнення поняття «модель хімічного елементу» набувало внутрішнього глибинного змісту. У 1913 році Ернест Резерфорд експериментально довів, що атом має масивне ядро, яке має позитивний заряд, і розмір ядра становить ~ $10^{-10-13}$ см, визначена густина 1 $см^3$ становила ~$10^9$тон. Це вразило всіх.

Поява спектрометрів для дослідження структури елементів сприяла стрімкому прориву у їх вивченні, чому підтвердженням є, те що молодий фізик Нільс Бор, аналізуючи спектри водню, запропонував (1913р) *модель будови ГІДРОГЕНУ*. Відповідно до неї, атом складається з ядра, довкола якого обертається один електрон. Ця планетарна модель викликала у багатьох *фізиків і хіміків* несприйняття, бо на відміну від реальної механістичної моделі *електрон, що обертається довкола ядра, не втрачає обертальної енергії* і не падає на ядро. Це було диво для світу 1913 року, який виріс на законах Ісака Ньютона. Проте у 1922 році Н. Бор отримав Нобелівську премію за вивчення структури Гідрогену.

У 1927 р Вальтер Хейтлер та Фріц В. Лондон впевнено довели, чому два нейтральних атоми, на зразок Гідрогену, притягуються (attracted) один до одного з силою, що може бути порівнянна з Кулонівською силою між двома іонами, використавши принцип виключення Паулі (неможливість існування електронів у ядрі з однаковими характеристиками і навіть спинами (магнітними моментами)), що є визначальним для розв'язання рівняння Шрьодінгера. Ця праця, що направлена до друку 30.06.1927р сьогодні вважається *днем народження квантової хімії.*

Треба сказати, що раніше, завдяки прецеденту, була народжена *квантова механіка*. Ервін Шрьодінгер у 1925р виступав з лекцією в університеті Цюріха про хвильові властивості електронів і по її завершені його запитали: «*Ви розповідаєте про хвилі, а де хвильове рівняння у вашій розповіді?»*. Через рік він сформулював те, що зараз має назву «*хвильова механіка»,* в основі якої лежить хвильове рівняння Шрьодінгера в загальному виді:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} = \widehat{H}\Psi(x,t) \qquad 23.1$$

в розгорнутому виді:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \qquad 23.2$$

де Ψ (x,t) – хвильова функція квантової частинки, визначає її просторове та часове положення, $\widehat{H}$– системний Гамільтоніан є оператором повної енергії частинки.

І останнє, що хочу привести в цій частині для її адекватного сприйняття. Це *Принцип невизначеності* Вернера Хайсенберга. Аналітично представлена ця проблема має вигляд:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} \qquad 23.3$$

де: Δx – просторова характеристики частинки; Δp – імпульс динамічна характеристика частинки.

Хайсенберг визначив, що ***неможливо*** виміряти одночасно позицію (x) та момент руху частинки з імпульсом $\vec{p}_x$довільно визначеною наперед точністю. Більш розлого, якщо ви вимірюєте з малою похибкою позицію (Δx), але за цей час зростає похибка у вимірюванні моменту ($\Delta p_x$). Ця аксіома і для оберненого трактування. Саме цей принцип невизначеності робить квантову механіку статистичною. А заборона Паулі, що в структурі атома не може бути електронів з однаковими квантовими числами, зробили структуру атома з певною вірогідністю передбачуваною при розрахунках кількості $e^-$ на орбітах .

## 23.2. Моделі хімічних сполук як складова комп'ютерної хімії та квантового синтезу в загальному розумінні

На початку представлення напрямку є бажання навести цитати Френсіса Карі, автора підручника «*ORGANIC CHEMISTRY*», які характеризують сучасну роль молекулярних моделей:

1.*Молекулярні моделі творять органічну хімію більш згуртованою та зрозумілою в процесі отримання освіти*;

2.*Молекулярні моделі зосереджують на суті матеріалу більше ніж слова чи самі структурні формули.*

Ці настанови автора і університетського лектора важливі тим, що напрямок «моделювання (simulation) + молекулярна структура +комп'ютер + комп'ютерні програми для розрахунків властивостей сполук» на теперішний час представлені багаточисельними джерелами [36,40-51], в тому числі спеціалізованими журналами для публікації досліджень в даному напрямку науки.

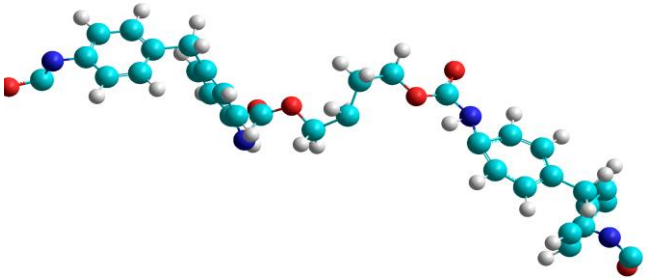


*Рис. 23.2. Модель сполуки: 1-6 diizo-diphenyl-butyl-urethane*

Формат даного навчального посібника передбачає ознайомлення з напрямками молекулярного моделювання з використанням Комп'ютерної та квантової хімії, оскільки перелічені складові на даний час утворюють нову галузь науки, яка підживлюється бажанням зазирнути у властивості продукту синтезу, який ще не виконаний. Це об'єднує її з раніше розглянутим напрямком «*Передбачення Нових Матеріалів*». Такі можливості створювати образи невідомих сполук, в тому числі і полімерів, які не можуть бути синтезовані на даному рівні хімічних технологій як апаратурне, так і екологічно на нашій Планеті. До слова, це вже розуміють дехто з геніїв людства, які пропонують винести промислові комплекси у ближній Космос, що докорінно змінить саме поняття «технологія», в тому числі хімічна технологія. Я повністю підтримую таку ідею і вважаю, що наша Земля вже досягла стану, коли ми маємо їй допомогти зберегтися.

З метою визначення конкурентних напрямків курсу Молекулярне моделювання→ Комп'ютерна хімія →Квантова хімія, які в даний час розвивають в університетах таких країн, як США, Канада, Швеція та інші, було проведено вибірку

курсів Syllabus, які встановлюють обов'язково Теоретичний і Практичний об'єми часів (кредитів) для своїх Університетів. Декілька прикладів для наслідування. Встановлено, що в Uppsala University (Швеція) подібний курс має назву «*Computational Quantum Chemistry for Molecules and Materials*», це об'єднання сприяє цілісному викладанню теоретичної та лабораторної складових матеріалу, який оцінюється у певною кількістю кредитів. Теоретична частина базується на «*Introduction to computational chemistry» 2* Edit*:* [52]; В університеті Manitoba, Канада, викладають курс «*Introduction to Computational Chemistry».* Теоретична складова на основі E.G. Lewars «*Computational Chemistry»* 3-rd Edit.[53]. Також залучені: C.J. Cramer *«Essentials of Computational Chemistry»*, 2-rd Ed. 2004 [54]; Foresman J. B. Frisch A.E. «*Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*», 3-rd. Edit [55]; до лабораторних занять залучено програмний продукт GAUSIAN, Inc.: Wallingford, CN,2015(see also: *https://expchem3.com/)* [56]. В університеті штату Айова проф. Mark A Young викладає дисципліну «*Quantum and Computational Chemistry»* [57], теоретичне забезпечення покладене на «*Quantum Chemistry»*, 6th Ed. автор Ira N. Levin, 2009 [58]. В Rutgers University – Camden, New Jersey USA, викладають курс «*Computational Chemistry»*. Його теоретичну складову становили Christopher Cramer, «*Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models»* [59], 2-nd Edit. 2004; Frank Jensen, «*Introduction to Computational Chemistry»*, 3-rd Edit. (2017[60]. Steven M. Bachrach, «Computational Organic Chemistry», 2nd Edit. (2014)[61]. Jan H. Jensen «Molecular Modeling basics», 2nd Ed. (2010) [62]. Andrew R. Leach «*Molecular Modeling: Principles and Applications»*, 2nd Ed. (2001)[63]; Tamar Schlick «*Molecular Modeling and Simulation: An Interdisciplinary Guide»*, 2nd: Edit.(2010)[64].

Як видно з наведеного, курси моделювання та квантової хімії охоплюють широкий набір напрямків, що відображає, на мою думку, вподобання і кваліфікаційний рівень лекторів.

Для подальшого викладення я обрав монографію E.G. Lewars «Computational Chemistry *Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics»* [53]. Мені

сподобалась манера викладання, широке охоплення матеріалу і, що також сприяло, це цитування філософа-позитивіста та астронома і математика з протилежними поглядами на розвиток науки.

А коли ці думки були в унісон?

Вище ми вже ознайомились з Головним рівнянням Квантової хімії і її характерними особливостями, як-то Принцип невизначеності, Принцип Паулі і тепер потрібно викласти основні методи Комп'ютерної хімії, які залучаються для визначення властивостей моделей хімічних сполук і, достатньо коротко, які обмеження спонукають замінити метод дослідження на інший.

Molecular Mechanics (Молекулярна механіка) використовує закони класичної фізики для передбачення структури та властивостей молекул. Метод Молекулярної Механіки доступний у багатьох Комп'ютерних програмах, включаючи MM3, HyperChem, Quanta, Sybyi and Alchemy. Існує багато різних методів молекулярної механіки. Кожний з них характеризується частковим силовим полем. Силове поле має такі компоненти:

1. Набір рівнянь, що визначають, як потенціальна енергія молекули варіюється з локацією цих компонент атому.

2. Серією типів атому, які визначають характеристики елементу в середовищі особливого хімічного стану. Типам атому приписане різні характеристики та поводження елементу, що залежить від оточуючого середовища. Як приклад, атом Карбону у карбонілі (COOH) піддається більшим змінам, ніж одночасно пов'язаний Карбон до трьох Гідрогенів. Тип атому направлений на гібридизацію, заряд та типи інших атомів з якими він у зв'язку.

3. Один або більше наборів параметрів, що задовольняють рівняння та типів атому даного експерименту. Параметричний набір визначає *силові константи*, величини яких використовують у рівняннях відносно атомних характеристик компонент енергії та даних структури, як-то довжина зв'язків та кутів.

Розрахунки Молекулярної Механіки не будуть точними відносно електронів в молекулярній системі. В той же час ці

розрахунки базуються на взаємодіях за участю ядра. Електронні ефекти у явній формі включені у силові поля через параметризацію. Молекулярна механіка є швидким і точним методом встановлення Енергії оптимізації обраної структури. Автор, використовує:

1. Молекулярну Механіку досліджував моделі Олігоетерів молекулярної маси (ММ) OTMG-1000; OEGTPh-2000 за термін ~15-20хв.

2. Ab initio розрахунки (перекладається з латинської, як *від початку*) базується на рівнянні Шрьодінгера. Оскільки це рівнянням є визначальним у розв'язанні завдань сучасної фізики, то зрозуміло, що в основу розрахунків покладається поведінка електронів у молекулі сполуки, яка буде досліджуватись. Ми вище зазначали, що в рівнянні Шрьодінгера енергія частинки представлена хвильовою функцією (Ψ) і залучається для розрахунку розподілу електронів в молекулі. Цей результат дозволяє нам встановлювати особливості стану полярності молекули і які частини їх можуть бути атаковані нуклеофілами або електрофілами.

Інший висновок, який витікає з залучення рівняння Шрьодінгера, це те що результат цього рівняння не буде кінцевими для довільної молекули, якщо у неї на орбіталі присутнє більше ніж один електрон. Принцип невизначеності Хайсенберга переводить кінцевий результат у вірогідний! Підвищення ступеню точності рішення завдання потребує додаткового часу і сприяє відносному зменшенню швидкості його досягнення як результату.

3. *Semi-empirical* calculations, навпіл-емпіричні розрахунки, подібні до *Ab initio,* оскільки базуються на рівнянні Шрьодінгера. Проте більш висока точність апроксимації результату збільшує досягнення результату; більш складні інтеграли, що мають бути обчислені, не роблять актуальним залучення методу Ab initio задля навпіл-емпіричних розрахунків. *Semi-empirical methods*, а саме його складові: Extend. Huckel, CNDO, INDO, AM1, MINDO/3, PM3, RM1 імплементовані у програмні продукти: MOPAC, AMPAC, HyperChem, та Gaussian, використовуючи параметри визначені

з експериментальних даних, спрощених для розрахунків. Вони (програми) вирішують у наближеній формі рівняння Шрьодінгера, що має залежність від відповідних (appropriate) параметрів, які можуть бути використані до хімічних систем, що піддаються дослідженням. Різні Semi-empirical methods в значній мірі охарактеризовані різними параметричними складовими.

З порівняльних досліджень відомо, що навпіл-емпіричний метод розрахунків є більш повільним, ніж ММ, але значно швидший ніж, Ab initio метод розрахунку. Для усвідомлення: навпіл-емпіричні обчислення більше ніж у 100 разів повільніші, ніж ММ.

4. *Density Functional Theory* (DFT) – теорія функціональної густини є відгуком на запити кристалічних сполук, які на відміну від класичної одноелектронної хвильовій функції в рівнянні Шрьодінгера (22.3) характеризувались багаточисельною кількістю електронів біля ядра. І, відповідно, їх чисельність не могла бути представлена хвильовою функцією. Вирішенням проблеми обчислення енергетичних та просторових характеристик електронів та їх взаємодії з ядром, як однієї субстанції кристалу могла стати вірогідність, а точніше сказати функція вірогідності густини електронного стану. Або, мовою фізики, густини заряду, що представлено як **ρ**(x,y,z) атому. Корегування Ab initio та Semi-empirical програм для вирішення завдань конденсованої матерії викликало «has enjoyed a dramatic surge» [63] цікавості у 80-90-х роках м.с.

Наголосимо, що центральною ідеєю укріплення DFT є співвідношення між повною електронною енергією та загальною електронною густиною. Це не було частковою моделлю з метою розвинути *модель Томаса-Фермі* (1920-і), це було введенням поняття, що енергія **E** є своєрідним *функціоналом* ρ(**r**). Функціонал дозволяє позначити функцію числом, яке в подальшому буде використовуватись і записане у квадратних дужках. Таким виразом:

$$Q[f(r)] = \int (r) dr \qquad 23.4$$

де функція $f(\mathbf{r})$ за визначенням залежить від чітко визначеної функції.

На завершення додамо ще характерні визначення до теорії **DFT**, а саме функціонал енергії записують як суму двох величин:

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}\,(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)]dr \qquad 23.5$$

де $V_{ext}(r)\rho(r)dr$ – характеризує взаємодію електронів з зовнішнім потенціалом $V_{ext}$ **(r),** як правило це кулоноські взаємодії з ядром; F[ρ(**r**)] – є сумою кінетичної енергії електронів та внесок від інтерелектронних взаємодій. І ще наведемо параметр: це напруга на електронну густину загального числа електронів (N), яка є фіксованою:

$$N = \int \rho(r)dr \qquad 23.6$$

На закінчення цього короткого представлення DFT приведемо декілька кінетичних характеристик. Розрахунки Методом DFT, як правило, більш швидкі, ніж Ab initio, але повільніші, ніж Semi-empirical. DFT є відносно новим Комп'ютерним методом, широке застосування з 80-х років минулого століття, тоді як комп'ютерна хімія вважає початок залучення навпіл-емпіричного методу 1960-і роки.

5. *Molecular Dynamics Simulation Method* на мою думку, є найбільше наближеним до прогнозованого визначення характеристик сполуки (олігомеру/ полімеру), синтез, якого ми завтра почнемо. Лише треба звернутись до опції **Setup** та **Compute** і відповідно узгодити час оптимізації, включити опції, що характеризують природу моделі, яка створена, вибрати температурні інтервали дослідження методом DM і саме головне не забути включити*.LOG файл.

## ЗАПИТАННЯ ДЛЯ ЗДОБУВАЧІВ:

1. Як пов'язане визначення конфігурація макромолекули з формою та її властивостями?
2. Чи готові Ви нести відповідальність за створену макромолекулу і набуті властивості полімеру, які Ви в нього заклали?
3. В чому різниця між конфігурацією і конформацією макромолекули?
4. Які ви знаєте рівні конфігурації і в чому важливість їх дослідження і знання?
5. Які форми конформації макромолекули Вам відомі і які методи використовують для її визначення?
6. Які зовнішні характеристики полімерів визначають тип конформації макромолекули і яким має бути цей полімер?
7. Як Ви ставитесь до залучення Комп'ютерної хімії в діяльність хіміка (моделювання синтезу полімерів, визначення їх властивостей тощо) чи краще проводити синтез відразу on live?
8. Надайте приклади полімерів: аморфних, частково кристалічних та кристалічних.
9. Ви можете назвати основні 2-3 визначальних характеристик, щоби сполуку визнати полімером?
10. Що відбувається з полімером, якщо він піддається впливу температури, фізичному навантаженню чи впливу рідини?
11. Які ви знаєте фізичні моделі, які відтворюють поведінку полімеру при дії одночасно чи послідовно вище зазначених чинників?
12. Що ви можете сказати про релаксаційні процеси, які супроводять полімери в умовах експлуатації в оточенні людей?
13. Що ви можете сказати про фазово-агрегатні стани полімерів і як вони використовуються в умовах експлуатації?
14. Що таке надмолекулярні структури полімерів? Яка їх роль в температурних впливах на полімери?

15. В чому визначальна роль розчинів полімерів? Які є розчини полімерів і чим відрізняються ньютонівський розчин від неньютонівського?

16. Що визначає віскозиметрія полімерів і який вирок вона виносить розчину, який був зараз досліджений?

17. Чим важливо залучення рідкісної Хроматографії при дослідженні полімерів?

18. Будь ласка назвіть методи фізико-хімії, які на вашу думку, є визначальними для висновку: полімерна сполука може служити людині і не надасть їй шкоди?

# РОЗДІЛ 3. ТЕХНОЛОГІЯ МОДИФІКАЦІЇ І ПЕРЕРОБКИ ПОЛІМЕРІВ

## Підрозділ 24. ОСНОВНІ МЕТОДИ ПЕРЕРОБКИ, ЛИТТЯ ТА УТИЛІЗАЦІЇ ПОЛІМЕРІВ У 21-У СТОРІЧЧІ

### 24.1 Історичні перспективи у розвитку науки та технології полімерних сумішей

В нещодавньому огляді про особливості розвитку полімерних сумішей [83] відмічалось, що останні 50 років полімерні суміші є на піку розвитку наукових досліджень та розвитку полімерних технологій. На теперішній час, на мою думку, студент-хімік старших курсів заявить, що це ж очевидно, бо вже не може бути немодифікованих гомополімерів через дорожнечу якісних мономерів, складність синтезу та наступної пуріфікації продукту синтезу. І ще одне сьогочасне застереження і питання: *який ресурс часу корисної експлуатації полімерного продукту?* Як довго буде у повторному використанні цей продукт, і як його утилізувати без шкоди оточуючому нас середовищу? Ми бачимо, як багато запитань виникає на початку ланцюгу: наукова розробка→хімічний синтез замовленого полімерного композиту→розробка хімічної технології його виготовлення→початок ресурсного використання №1→завершення використання і утилізація→ початок ресурсного використання №2→завершення цивілізаційного використання→забруднення середовища нашої цивілізації.

Цей період відповідно до розвитку технологічних процесів використання полімерів можна поділити на два етапи: перший – відкриття хіміком певної високомолекулярної сполуки, її патентування і створення Технології промислового виробництва слід вважати ПОШУКОВИМ. Це пояснюється простим прикладом: Едуард Сімон у 1839 році «відкрив *полістирол*», як пишуть в історичних розділах розвитку полімерів, як приклад [54], в той час як термін *полімер*, не мав визначення «високомолекулярна сполука». Цей термін міжнародній хімічній спільноті запропонував у 1920 році

професор Х. Штаудінгер, коли представив декілька реакцій, в яких формувались високомолекулярні сполуки, що приєднувались одна до другої (linking) утворюючи разом макромолекулу. Час цієї реакції був названий автором *полімеризацією*. У 1922 році Штаудінгер поєднав обидва полімери синтетичний та природний – концепцією *макромолекулярної* будови, і саме це був ключ до створення сучасних полімерних матеріалів, багато з яких ще мали бути винайдені засоби до їх використання. Якщо подивитися на календар винаходів полімерів, що визначили невпинне зростання Хімічних технологій і перш за все полімерної індустрії, то він закінчується десь 1964-67 роках на піку зростання, спричиненого відкриттям потенціалу стереоспецифічної полімеризації.

Приблизно з 1964 аж по 1980 почалась активна діяльність як вчених академічного середовища, так і практиків інженерів-хіміків полімерної промисловості, обумовлена встановленням явища термодинамічної несумісності складових в полімерних сумішах (композитах), в блок-кополімерах та сегментованих уретановмісних полімерах, блоки яких відрізнялись молекулярною масою і природою. Цілком зрозуміло, що такі полімерні системи з великим перебільшенням можна назвати сумішами через те, що термодинамічні взаємодії в цих сполуках відбувались за участю всіх відомих міжмолекулярних взаємодій, від слабких поляризаційних впливів і до іонних зв'язків. Але при нагріванні таких систем ефект термодинамічних взаємодій завжди проявлявся у аномальному зниженні $T_c\downarrow$, зростанні $E_п\uparrow$-модуля пружності та відносної деформації – $\varepsilon\uparrow$. Слід відмітити визначальну роль П. Дж. Флорі та М.Л. Хаггінса у визначенні природи явища термодинамічної несумісності, яке інколи називали «аномальним» в роботах з термодинаміки розчинів полімерів та довголанцюгових сполук в далеких 1941 та 1942 роках, спираючись базові термодинамічні співвідношення для вільної енергії сумішей, встановлені J.W. Gibbs в його роботах, а саме:

$$\Delta G_{mix}=\Delta H_{mix} -T\Delta S_{mix} \qquad 24.1$$

$$[d^2\Delta G_{mix}/d\varphi_i^2]_{T,\,p}>0 \qquad 24.2$$

де $\Delta G_{mix}$ – вільна енергія Гіббса суміші, $\Delta H_{mix}$ – ентальпія суміші, $\Delta S_{mix}$ – ентропія суміші при температурі $T_i$.

При суміщенні елементів суміші $\Delta G>0$ ця нерівність є необхідним критерієм для рівняння 23.1, але для випадку параметричного рівняння 24.2 цей критерій не є обов'язковим членом.

Флорі у своїх роботах [56,57] та Хаггінс [59,60] розвинули теорію сумісності полімерних сумішей, яка в подальшому у науковців була відома, як теорія Флори-Хаггінса, результативне рівняння їх аналізу величини вільної енергії суміщення двоелементної суміші полімерів набуло вигляду:

$$\Delta G_{mix} = kTV\left[\frac{\varphi_1}{V_1} ln\,\varphi_1 + \frac{\varphi_2}{V_2} ln\,\varphi_2\right] + \varphi_1\varphi_2\chi_{12}kTV/\upsilon_r \qquad 24.3$$

де відповідно $V$ – загальний об'єм, $V_i$ – молярний об'єм компоненти $i$, $\varphi_i$ – об'єм фракції компоненти $i$, $k$ – константа Больцмана, $\chi_{12}$- параметер взаємодії Флори-Хаггінса, $\upsilon_r$ –об'єм сегменту взаємодії (відповідає повторювальній одиниці об'єму).

Одним з визначальних чинників характеризації полімерних сумішей та їх розчинів є параметр *розчинності*, який дає можливість оцінити здатність до сумісності розчинів (розчинників) полімерів. Концепція ідеї розчинності матеріалу (в загальному розумінні) та її вплив на внутрішній тиск розчинника на полімер належить Хілдебранду [61]. Скеткард [62] визначив густину енергії когезії, як енергії випарування на одиницю об'єму Хілдебранду і нарешті Скотт [63] сформулював, що параметром розчинності ($\delta_p$) є корінь квадратний (C) з функції густини (D) енергії (E) когезії. Аналітично, це визначення виглядає значно простіше:

$$\delta_p = (CED)^{1/2} = \left(\frac{\Delta E_v}{V}\right)^{1/2} \qquad 24.4$$

У доведеному до кінцевого вигляду зв'язку між параметром взаємодії ($\chi_{12}$) та параметром розчинності ($\delta_{pi}$) рівняння має вигляд:

$$\frac{\chi_{12}}{\upsilon_r} = (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2/RT \qquad 24.5$$

На завершення слід зробити висновок про те, що рівняння 24.4 та 24.5 разом з множиною функціональних груп, що утворюють полімер і кожна з яких вносить певну величину у визначальну його характеристику, утворили метод передбаченого розрахунку властивостей полімерів. І така можливість розуміти термодинамічний процес як з'єднання/ розділення на фази сумішей полімерів було досягнуто талановитими людьми, прізвища яких, було б не чемним не згадати: Flory P.J., Huggins M.L., Hildebrand J.H., Scatchard G., Scott R.L., Small P. A., Van Krevelen D. W., Hoy K.L., Fedors R.F., Coleman M.M., Bicerano J.

На кінець 70-х минулого століття, *термін* композити по відношенню до полімерних сумішей став набувати визнання, оскільки до сумішей полімерів стали активно залучати дисперсні сполуки. Я назвав інтервал з 80-х по теперішній час (початок 21 ст.) розвиток полімерної науки і технології ***КРЕАТИВНИМ*** не тільки тому, що з'явились методи передбаченого прогнозування властивостей полімерних сполук, але все частіше до створення полімерних композитів почали залучати фізичні поля. Відбулись величезні зміни в технологічних підходах до створення полімерних матеріалів як за складом (композити, нанокомпозити, мезокомпозити), так і за їх функціональним призначенням (мембрани різних функцій, транспортування ліків, зарядів, захист від радіаційного випромінення та інше). При цьому самі методи технологій полімерних матеріалів, а саме, екструзія, литтєве формування, вспінене формування, розчине, термоформування, піноутворення та змішування, формування під тиском не зазнали кардинальних змін, як це можна побачити з [56,57].

## 24.2. Нові принципи створення полімерних композитів

Сучасне застосування в авангардних галузях промисловості полімерних композиційних матеріалів вимагає чіткого знання терміну гарантованого зберігання набутих властивостей. Внаслідок таких жорстких вимог до залучених композиційних полімерних матеріалів (КПМ) період їх створення через лиття розчинів чи розтопів фізичної суміші

інгредієнтів минув вже більше ніж 20 років тому. Криза настала тоді, як стало зрозумілим, що в основі стабільності структури та властивостей КПМ лежить термодинамічна природа сумісності/несумісності складових, що утворюють полімерний композиційний матеріал [88-90], і про що сказано вище. Слід зазначити, що, оскільки число сумісних складових КПМ прогнозоване, то для інгібування процесів мікрофазового розділення стали використовувати наповнення полімерів іншими високомолекулярними сполуками як лінійної будови, так і здатними до формування взаємопроникнених сіток різної густини.

З метою надання певних функціональних властивостей та регулювання структури КПМ до їх складу стали вводити дисперсні метали, оксиди та солі металів, які обумовлювали розширення набору фізичних (дисперсних, водневих, іонних) міжмолекулярних зв'язків. Це приводило до зміни ієрархії гетерогенної структури КПМ. Такий поступ у зміні складу полімерних композицій, очікувано обумовлював те, що при наповненні матричного полімеру (в цій темі ми розглянемо головним чином уретановмісні полімерні композиції) неорганічними дисперсними або органічними оліго- та високомолекулярними наповнювачами, отримували композиції з прогнозованим адитивнім внеском кожного з компонентів. В той час, як створення багатокомпонентних полімерних систем з стійким комплексом «склад→структура→властивості» вимагає врахування певної міри несумісності як компонентів, так і їх блоків (сегментів) в середині ланцюга, і керування процесом мікрофазового розділу, залученням широкого набору фізичних міжмолекулярних зв'язків. Така прогнозована схема побудови КПМ хоча ще не є домінуючою, але залученням сучасних програм моделювання та передбаченими розрахунками рівноважного стану макроланцюгу і полярних складових композиту з часом буде стверджуватись із залучення програмного забезпечення, подібного до «SYNTHIA» або «ACCELRYS».

Розглянемо перелічені напрямки створення полімерних композицій. Вплив дисперсних наповнювачів на формування

структури та властивостей КПМ на різних етапах синтезу полімерів розглядався в роботах [91-97]. Форполімери поліетеруретану, що містять тонкоподрібнені неорганічні частинки, і полімери на їх основі були розглянуті в роботах [90,92]. В яких показано, що форполімери на основі дифенілметандіізоціанату (ДФМДІ) та поліоксіпропіленгліколю (ПОПГ) одержують з додаванням до реакційної маси тонко подрібнених частинок $SiO_2$. Варіюючи температурний режим та концентрацію наповнювача, змінювали твердість полімеру за Шором до 90 од. і міцність на розрив 4500-6600 МПа. Введенням до поліуретану (ПУ) різної кількості скловолокна (с.в.), досліджували вплив наповнювача на характеристики лінійного термічного розширення композиції. Заміною м'якого ПУ на жорсткий шляхом підвищення концентрації жорстких блоків з ізоціанату та етиленгліколю, зміщували максимум лінійного термічного розширення ($\alpha_c$) [93]. Дослідження показали, що для обох типів ПУ без наповнювача (с.в.) та із його зростанням збільшується коефіцієнт термічного розширення, знижується модуль пружності $E_{пр}$. Показано, що з урахуванням цих змін значення лінійного коефіцієнту термічного розширення $\alpha_c$ змінюється за формулою:

$$\alpha_c = \frac{K_m \alpha_m V_m - K_f \alpha_f V_f}{K_m V_m - K_f V_f} \quad 24.6$$

де $K_m$ та $K_f$ – об'ємні модулі поліуретану та волокна, які оцінюються за рекурентним рівнянням:

$$K = \frac{E}{(3-6\mu)} \quad 24.7$$

$\alpha_f$ – лінійний термічний коефіцієнт розширення волокна; $V_m$, $V_f$ відповідно об'ємні частки полімеру та волокна; $\mu$ – коефіцієнт теплопровідності волокна.

Використання як наповнювача сажі, яку вводили на стадії одержання форполімеру [94], дозволило змінювати pH реакційного середовища. Встановлено, що зміна кислотності середовища в інтервалі 2-8.8 дозволяє регулювати гелеутворення у форполімері, при цьому гелетворна здатність саж, яка визначається природою цього наповнювача, збільшується із вмістом COOH- або OH- груп. Показано, що

обробкою поверхні сажі, як приклад, $CH_2N_2$ можна змінювати глибину гелеутворення, а також спряти вбудові часток сажі в ланцюг поліуретану завдяки щепленню його з поверхнею сажі по NCO- і OH-групах.

Проблема модифікації низькомолекулярних наповнювачів з метою підвищення спорідненості з полімерним зв'язуючим була об'єктом вивчення в роботах [95-96]. Автори модифікували поверхню мінеральних наповнювачів пероксидним кополімером. Модифікацію здійснювали шляхом сорбції кополімеру поверхнею кварцевого порошку, оксидів цинку та титану з розчину в органічних розчинниках [93]. Спосіб модифікації наповнювача тетрафторетиленом у низькотемпературній плазмі показав, що в цьому разі у високонаповненому ПУ відбуваються суттєві зміни у перехідних шарах полімеру. Вивчення впливу складу сумішей, що містять гнучколанцюгові полімери та полімери з термотропними групами в основному ланцюгу [97], як і сумішей жосрстколанцюгових полімерів (полістирол з полікарбонатом) у присутності аеросилу [95], було спрямоване на дослідження фазового розділу і формування міжфазних шарів у полімерних системах. Покращення властивостей полімерних композитів можливе шляхом утворення на поверхні частинок наповнювача проміжних шарів. При цьому часто для створення перехідних зон між полімером та наповнювачем застосовують поверхнево-активні речовини. Зазначається, що в таких системах еластична складова відіграє подвійну роль: гнучкого граничного шару, який зменшує напругу по межі розділу фаз, і самостійної дисперсної фази, яка покращує механічні властивості поверхні КПМ.

З метою розширення типів міжмолекулярних взаємодій як способу впливу на процеси структуроутворення у блоккополімерах і аніономерах блочної структури у роботах [98-100] застосовували в якості наповнювача LiCl та $LiClO_4$. Дослідженнями показано, що LiCl не впливає на гетерогенну структуру поліетерамідоуретану, проте ускладнює процеси зростання жорстких доменів та їх упорядкування. Роль $LiClO_4$ у зміні властивостей зшитих поліуретанів виявилась у

зменшенні відношення рівноважного об'єму набряклої сітки до об'єму сухої, що свідчить про зростання густини фізичної зшивки ПУ.

Розчинність перхлорату літію в розчині поліуретану в ацетоні надала можливість дослідити іонну провідність та її кореляцію з морфологією комплексу поліуретансечовина+ $LiClO_4$. Результати показали, що іонна провідність поліуретан-електроліт є функцією концентрації перхлорату літію та молекулярної маси олігоетерних сегментів.

Одним з нових напрямків, що привертає увагу вчених це дослідження впливу термодинамічної несумісності блоків/ складових сучасних полімерних систем, які залучаються практично до всіх викликів сучасного матеріалознавства. Частково мова про це йшла і раніше. Але вивчення фазових переходів і фазовий стан бінарних сумішей поліетероуретан (олігобутиленгліколькадипінат ОБГА з М=2200 та 4,4-ДФМДІ) – діоктилфталат (ДОФ) виконано в роботі [102]. Побудова діаграм фізичних станів вказаних систем показала, що ДОФ обмежено розчинний в поліетероуретані (13±2%) у температурному інтервалі [-90…-50$^o$C]. З іншого боку, дослідження системи поліетероуретан-олігоетер показало, що ці системи необмежено розчинні в аморфному стані. Доведено вплив природи олігомерного компоненту на розчинність та фазовий склад високомолекулярної матриці. Авторами роботи [104] досліджувалося співвідношення між природою олігомерного етеру та його розчинністю в ПУ, в якому ароматична складова не поєднувалася з полівініл-метиловим етером при температурі 338К. Це підтверджується не лише даними FTIR-спектроскопії про відсутність водневих зв'язків між уретановими групами та ефірним Оксигеном, але й даними ДСК, на термограмах якої спостерігається дві температури $T_c$ складових суміші. Підвищення ступеню спорідненості олігоетеру-гостя і олігоетеру-хазяїна (складового полімеру), тобто перехід від полівінілметилового етеру до поліетиленоксиду (ПЕО) веде до змішування його з ПУ при Т=110$^o$С. Із зростанням вмісту ПЕО в суміші зростає частка С–О груп, які не беруть участі у утворенні водневих зв'язків. Виходячи зі зміни частки вільних С–О груп від вмісту

ПУ в суміші розраховано константу асоціації уретанових та етерних груп. Розрахунки показали, що величина $\Delta G_{mix}$ змішування для системи ПУ-ПЕО має від'ємне значення, а її друга похідна позитивна для всієї області складів. При тому, що для системи ПУ-полівінілметиломий етер велична вільної енергії має позитивне значення.

З метою покращення механічних характеристик поліепоксидних композитів автори роботи [105] проводили реакцію вторинних ОН-груп простого дигліцидилового етеру *біс*-фенолу **А** з NCO-групами форполімеру на основі політетраметиленгліколь адипінату з М=700 г/моль (ПТМГА=700) або поліоксіетиленгліколю з М=1000 г/моль (ПОЕГ=1000) і дифенілметандіізоціанату. Реакцію уретаноутворення контролювали за смугою валентних коливань 2270см$^{-1}$, обумовлену вільними NCO-групами. Дослідження опору розриву показало, що максимум цієї залежності відповідає 5% вмісту форполімеру на основі ПТМГА=700 та 10% ПОЕГ=1000. За міцностними властивостями поліепоксиди, зшиті форполімерами на основі простого поліетерогліколю, близькі до епоксидів, отверднутих СКН з кінцевими СООН-групами, проте карбоксили переважають простих етерів за енергією руйнування, визначеною на зразках з надрізом. Збільшення ударної міцності для всіх систем композитів за S-подібною кривою встановлено при дослідженні механічних властивостей взаємопроникних полімерних сіток на основі поліепоксиду та ПУ [106]. В даному випадку залучали модифіковану меламіноксидну смолу на основі дигліцидилового етеру *біс*-фенолу А, яку змішували з двохосновними спиртами різної молекулярної маси. Вміст ПУ в композиції варіювали від 0 до 30% (мас.). Дослідження з оптичної мікроскопії поверхні руйнування полімерної композиції свідчило, що поверхня не є гладкою і в міру зростання надрізу переходить у гладку. Також встановлено, що на поверхні є характерні смугу, паралельні напрямку зростання тріщини.

Для опису механічних властивостей композиту ПУ-ПАН була розроблена модель поведінки композиту, що є модифікацією моделі Фуджино-Будянського [109]. Полімерні

композити готували з розчину в ДМФА, а їхні динамічно-механічні властивості досліджували у температурному інтервалі -100 …+ 150°С. Кращі співпадіння з експериментом дали паралельна та послідовна моделі, які описуються рівняннями:

$$E_{\Rightarrow} = \lambda(\Phi_2)E_s(\Phi_2)\partial\Phi_2 \qquad 24.8$$

де $\Phi_2$ – об'ємна частка компонента 2-ПАН; $\lambda(\Phi_2)$ – функція розподілення $\Phi_2$; $E_s(\Phi_2)=[1-\Phi_2/E_1 + E_2/\Phi_2]$, де $E_1$ та $E_2$ – модулі компонентів;

$$E_{\Uparrow} = [\lambda(\Phi_2)E_p^{-1}(\Phi_2)\partial(\Phi_2)]^{-1} \quad 24.9$$

де $E_p^{-1}(\Phi_2)=(1-\Phi_2)\cdot E_1 + \Phi_2 E_2$.

Розроблена модель добре описує значення динамічного модулю, композитів різного складу, а також його температурну залежність. Показана пряма залежність параметру взаємодії $\chi_{12}$ з константою взаємодії $\Psi$ з рівняння Фокса.

Широке застосування полівінілхлориду (ПВХ) в промисловості, а також проблема пошуку нових методів модифікації та стабілізації цього полімеру обумовлює активні дослідження полімерних композицій, створених на основі системи ПУ + ПВХ [109-113]. Тут важливо зазначити, що роль полімеру-хазяїна виконує той, що піддається модифікації. Так, в роботі [112] з метою підвищення технологічності поліуретанового термопласту застосовували різні концентрації ПВХ і довели, що введення до композиції ПВХ в кількості, що перевищує 20% (мас.), сприяє помітному покращенню переробки матеріалу на валковому обладнання і збільшує температурний інтервал вальцювання в області високих температур. При введенні непластифікованого ПВХ (до 50%) встановлено зниження еластичності плівок при розтягу, значне зменшення гнучкості як при позитивних, так і негативних температурах і, відповідно, морозостійкості композиту.

Модифікація термоеластопласту ПВХ-композицією в кількості 30-40% (мас.) забезпечує зберігання еластичності, морозостійкості та гнучкості композиції. Прищеплення ПВХ на термопластичний ПУ утворює продукт з покращеною

прозорістю і зниженою твердістю порівняно із звичайною сумішшю таких полімерів [88].

Слід звернути увагу, що стрижневою ідеєю дослідження впливу компонентів на властивості КПМ складу ПУ+ПВХ є проблема *їх сумісності.* Дослідження сумісності ПВХ з поліуретанами, де гнучким блоком були такі олігоетери: (1)-ОТМГ, (2)-олігокапролактамгліколь (ОКЛГ), (3)-олігопропіленгліколь (ОПГ) та олігоестери: (4)-олігобутиленглікольадипінат (ОБГА), (5)-олігоетиленглікольадипінат (ОЕГА) та (6)-кополімер (етилен-бутилен)адипінат 50:50. Вони показали, що області склування гнучких блоків лежать у інтервалі -40-18$^{o}$C [39]. Максимум модулю втрат E" при T= -140$^{o}$ обумовлений рухом $CH_2$-груп, які містять етерний кисень O–. Тоді як для ПУ на основі гнучких блоків 5 та 4 максимум модулю втрат E" визначається при T= -90$^{o}$C і обумовлений рухом складноестерних COO-груп. Для композитів ПУ на основі гнучких блоків ОПГ та ПВХ температури склування $T_c$ компонентів не залежать від складу сумішей, що ми пов'язуємо з поверхнево-активною роллю бічних метильних груп ОПГ, тоді як для ПУ на основі ОТМГ та ПВХ композити характеризуються двома температурами склування. Це дослідження свідчить, що як базові полімери ПУ та ПВХ показують значні можливості до створення полімерних композиційних матеріалів, і залишається додати функціональну сполуку для вирішення нагальних актуальних завдань *посталої проблеми*.

Наведені вище результати досліджень композитів ПВХ–ПУ є в кінцевому рахунку наслідком впливу несумісності як компонентів в цілому, так і сегментів ПУ з фрагментами ПВХ. Нашими дослідженнями *було заплановано замінити* широкий набір різноманітних складових, які звичайно забезпечують процеси пластифікації, стабілізації і модифікації фізико-механічних властивостей ПВХ, введенням уретановмісних полімерів з іоногенними центрами. Ідея полягала в тому, щоб процеси дегідрохлорування, які властиві ПВХ, спрямувати на утворення іонних центрів шляхом протонізації третинного азоту в складі жорсткого блоку ПУ, а

зміною молекулярної маси та природою олігоетерів забезпечити реалізацію вищезазначених процесів у ПВХ. Для виконання такого завдання було досліджено полімерні композиції ПВХ з ПУ з ОТМГ, ПУ на основі ОБГА і поліуретанового іономеру на основі (етилен-бутилен)адипінат 50:50, жорсткі блоки якого містили третинний, азот здатний зв'язувати HCl з утворенням іонних центрів.

Модифікація ПВХ поліуретанами відкриває певні зміни фізико-механічних властивостей композицій. Дослідження показали, що в ряду систем, де частка ПУ становила 10%, найгіршими деформаційними властивостями характеризується композиція з ПУ на основі складного олігоестеру-олігобутиленадипінату (ОБГА). Заміна його на олігоетер (ОКЛГ) веде до покращення фізико-механічних властивостей композиції. Послідовне зростання частки ПУ в суміші веде до прогресивного покращення властивостей, в той же час характер наростання змін у композиції пов'язаний зі здатністю сегментованих ПУ до мікрофазового розділення [110]. Максимально досяжні величини фізико-механічних властивостей композицій реалізуються при 20%(мас.) ПУ (1,3) при 30%( мас.) ПУ(2). Малокутові рентгенівські та фізико-механічні дослідження дозволили встановити, що причиною даного результату є зростаюче охоплення структури ПВХ фізичною сіткою жорстких доменів. Менша розвинутість до сегрегації ПУ(2) ($\alpha_{сег}$=0.18), визначена великою взаємодією між жорсткими та гнучкими сегментами, обумовила необхідність збільшення масової частки ПУ у складі КПМ.

Підсилення міжмолекулярних і міжатомних взаємодій між складовими полімерних композицій відбувається при зміні ПУ(2) на ПУ(1) ($\alpha_{сег}$=0.22) і дальше поглиблення цього процесу має місце при заміні ПУ(1) на ПУ(3) ($\alpha_{сег}$=0.36) внаслідок втягування у процес структуроутворення іонних центрів типу $-\underset{|}{N^+} \cdots HCl^-$

Таким чином, було показано, що катіоноактивний ПУ може вступати як ефективний комплексний модифікатор структури і властивостей ПВХ. Зазначені закономірності характерні і для композицій ПУ-іономерів з полістиролом

(ПС)[119], в якому до взаємодії з третинним аміном залучається карбоксильна група кополімеру ПС з акриловою кислотою.

В ряду досліджень по створенню ієрархії взаємодій між елементами полімерних композиційних матеріалів останнім часом значну увагу привертають метали, їх оксиди і солі [121-127], оскільки природа металу і його здатність до утворення комплексів можуть вплинути як на процес синтезу самого полімеру, так і на надання йому певних функціональних властивостей. Для нас, в першу чергу, цікаво було дослідити процес формування системи міжмолекулярних зв'язків у полімері за участю металу і його вплив на процес структуроутворення під дією термодинамічної несумісності сегментів полімеру. Використання дисперсних металів міді та заліза, вміст яких змінюється від 0 до 5 мас.%, показало, що у випадку міді відбувається різьке послаблення процесів мікрофазового розподілення. Дані малокутового рентгенівського розсіювання, ДСК і термомеханіки дозволили показати, що ослаблення спричинене координаційним впливом міді на полярні групи жорстких блоків, внаслідок чого утворюються комплекси Cu+жорсткі блоки. В той же час частки заліза не руйнують просторову макрорешітку жорстких доменів, а зміни, які спостерігаються на кривих малокутового розсіювання композицією з різним вмістом заліза, дозволяють робити висновки, що частки заліза, перебуваючи в магнітному полі рухливих електричних диполів, наприклад:

$$^{-}N - H^{+} \cdots O^{-} = C^{+}; \quad ^{-}N - H^{+} \cdots {}^{-}O <$$

можуть виявляти феромагнітні властивості, тобто намагнічуватись і бути джерелом зовнішнього магнітного поля за впливом на внутрішню структуру жорстких доменів.

Заміна міді на її оксид, як показали дослідження, виключає можливість зв'язування карбоксильного Оксигену, проте складає конкуренцію йому за реалізацію водневих зв'язків з NH-групами і справляє інгібуючий вплив на процеси асоціації жорстких сегментів у домени. Зміна концентрації оксиду міді веде до процесів формування просторової макрорешітки, вузлами якої є асоціати «CuO–жорсткі сегменти».

Перехід до кристалогідрату $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ показує, що його вплив на надмолекулярну структуру, а отже, і термомеханічну поведінку ПУ, має складніший характер. Зокрема, поява іонних груп у міжмолекулярному просторі веде до розширення інтервалу склування гнучких сегментів і підсиленню жорсткості ПУ-композиції. Останнє виявляється у зменшенні здатності до деформування при відповідних температурах вихідного ПУ і його композиції з 0,5% $CuSO_4$. Збільшення концентрації наповнювача до 5% обумовлює зростання неоднорідності структури композиції, що обумовлює появу другого плато високоеластичності на термомеханічних кривих і зміщення кривої розсіювання рентгенівського випромінювання в область більших кутів.

Заміна сульфату міді на ацетат міді чи кобальту [124] відкриває можливість включити до формування структури КПМ поряд з міжмолекулярними водневими зв'язкам и і іонну зшивку ПУ. Дослідження впливу ацетатів металів на процеси хімічного структурування в поліуретанах [48], а також наші результати для полісечовин показали, що цей процес є багатофакторним, оскільки протікає на фоні мікрофазового розділення сегментів, відмінних не лише гнучкістю, ММ, спорідненістю складових, але й насиченістю жорсткого блоку полярними групами різної природи. Підключення до асоціативних процесів жорстких блоків іонів металів, активність яких визначається ступенем іонності їх зв'язків, потенціалом іонізації, радіусом іона і таке ін., накладає на систему ще процес формування макролігандів. Останній буде супроводжуватись перерозподілом системи міжмолекулярних водневих зв'язків. Дослідження надмолекулярної структури і діелектричної релаксації таких КПМ показали, що іони металів як вузли зшивки є ефективними елементами структуроутворення в полімерах із слабовиявленою мікрогетерогенністю. На характер структури таких металозшитих ПУ можна спрямовано впливати як зміною кількості вузлів зшивки, так і природою діізоціанату. Як було показано дослідженнями температурної залежності тангенсу діелектричних втрат іони металів впливають не лише на надмолекулярну структуру полімеру, але й на його групову та

сегментальну релаксацію. Температурними дослідженнями впливу природи іону металу на провідність в конденсованих поліуретансечовинах було показано, що велична струму та температурна область існування іонної провідності є керованими характеристиками.

Проблеми комплексотворення в ПУ на основі макроциклів ДБ18К6 за участю нітратів міді, барію та свинцю досліджувались в роботі [123]. Показано, що катіони цих металів утворюють з макроциклами сполуки складу 1:1. Відзначено, що полімер, який містить макроцикл ДБ18К6, виявляє підвищену селективність до нітрату свинцю. Слід відзначити спробу встановлення кореляції між структурою, властивостями і іонною провідністю поліуретансечовин, елементами структури ланцюга яких є хелатуючі макроліганди [126]. Автори досліджували вплив комплексотворення Cu(+2) та Fe(+3) з макромолекулярними лігандами дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) або дибензо-24-краун-8 (ДБ24К8), що входять до основного ланцюгу сегментованих поліуретаносечовин. Цими синтезами було показано, що формування у складі макроланцюгу комплексів на основі хелатуючих макролігандів, вносить у процеси структуроутворення нові елементи впливу на кінцеву структуру і властивості: катіони металу, заповнюючи електровід'ємні порожнини краунетерних фрагментів, послаблюють їх комплексоутворюючі властивості, а в процеси координування включаються аніони солей. Нижче (рис. 24.1.) на схемі реакції поліконденсації показаний фрагмент макроланцюгу поліуретансечовини, в якій метал-діамагнетик бере часткову участь у процесах комплексотворення з полярними групами полімеру. На відміну від цього метал-феромагнетик поряд з координуванням справляє і поляризуючу дію на полярні групи. Дослідження іонної провідності ПУС в конденсованому стані показало, що введення до макромолекулярного ланцюгу краунетерів веде до зниження питомого опору на 4-5 порядків.

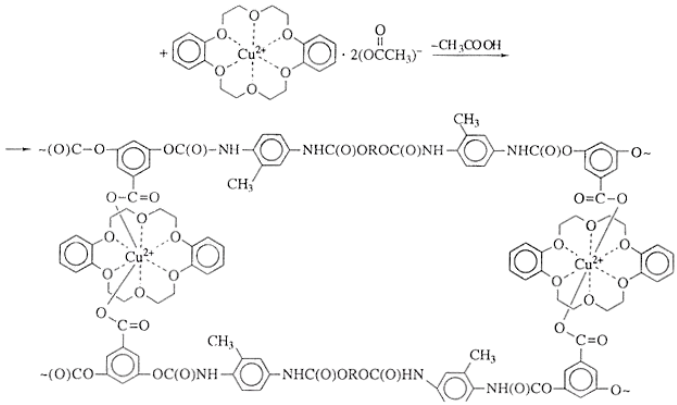


*Рис. 24.1. Схема реакції поліконденсації з залученням краунетеру ДБ18К6 та $Cu^{+}$ до формування хелатних комплексів.*

Таким чином, послідовне залучення до процесу створення полімерних композиційних матеріалів-наповнювачів, які відрізняються природою, фазовим станом, молекулярною масою, полярністю, гнучкістю, розміром та формою дисперсних частинок, відкриває можливості нестійкості – фазової несумісності композиту. В такому разі у систему вводиться речовина, яка за властивостями є компатебілізатором.

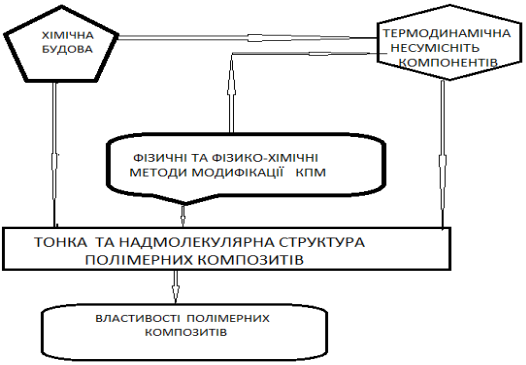



*Рис. 24.2. В комплексній системі-полімеру/композиту: «структура ↔ властивості», визначено вплив «термодинамічної несумісності складових».*

В діаграмі (рис. 24.2.) вперше нами показано, що поряд з визначеною роллю *хімічної будови компонентів* синтезу, *їх*

*співвідношення* у формуванні *структури* та *властивостей полімерних композитів* необхідно брати до уваги вплив *термодинамічної несумісності* (мікрофазове розділення) на визначальні компоненти синтезу. Вперше визначений зв'язок мікрофазового розділення з кореляційними зв’язками між елементами діаграми, що має розширити розуміння у передбаченні і збереженні властивостей композиційних полімерних матеріалів.

## Підрозділ 25. ЗАСТЕРЕЖЕННЯ, ЩОДО РОЗВИТКУ НАУКОВОГО, НАУКОВО-ТЕХНІЧНОГО ТА ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСІВ З ЗАЛУЧЕННЯМ СИНТЕТИЧНИХ ПОЛІМЕРІВ, З ЯКИМИ АВТОР ЗВЕРТАЄТЬСЯ ДО КОЛЕГ

Ніхто не міг уявити, що синтезом перших полімерів у 40-х роках XIX сторіччя (1838 ($–(CH_2–CHCl)_n$ – *полівініліденхлорид*) і 1839 ($–CH_2–CH(C_6H_5)_n$) – *полістирол*) людство відкрило «скриню Пандори». На теперішній час полімерні продукти, матеріали пакування та їх відходи становлять міліарди тон, а вторинна їх переробка та утилізація складають майже в 1000 разів менше. І ця індустрія сконцентрована головним чином в США, Канаді, Австралії та ЄС. Решта країн по більшості викидає відходи пластикового пакування на смітники без переробки. І цим засмічує оточуюче середовище, площі яких в десятки разів перевищують легальні смітники. Останні дані свідчать, що в океанах консолідуються сміттєві плями, природа яких – змивання з суші залишків інфраструктури та зруйнованих будівель приливними хвилями землетрусів у Японії та інших країнах південної Азії та Америки. Загальна маса сміття однієї з таких плям становить 25 млрд тон, а площа – 1,6 млн кв. км. Небезпека зростає тому, що ці плями заселені тваринами, які віднесені від територій де вони мешкали і це інвазійна небезпека для тварин інших континентів. Окрім того, вчені США встановили, що у

світовому океані є щонайменше п’ять «сміттєвих плям», у яких накопичилась величезна кількість пластику. І тепер можна відкрито стверджувати «ПЛАСТИК ЗАГРОЖУЄ ПЛАНЕТІ, тому що ПЛАСТИК ВБИВАЄ ОКЕАН»! Треба діяти – вчені!

Це було сказано у квітні 2019. Я помилився. Через рік, у квітні 2020 ми вже жили у ері Пандемії з назвою «coronavirus COVID-19», жертвами якої стало більше 160 тисяч людей; через рік Пандемія продовжує збирати жертви і вже загинуло наших співпланетян 3,150,000, і в серпні 2021 збирається G-20 надпотужних держав Світу під егідою ООН, щоб обговорити, як зупинити Катастрофу потепління на Планеті. Тому що, якщо нічого не міняти, то через 30-50 років настане біологічна катастрофа з вимирання тварин, людей і цілих країн, через голод і посуху. А сьогодні, 25 листопада 2021, на мій e-mail прийшов лист, в якому шість Геніїв Людства викладають проєкт «How to Create an Artificial Magnetosphere for Mars». Українською цей проєкт «Як створити штучну магнітосферу для марса». Може виникнути питання, що спільного у всіх цих подіях, які перелічені вище. Відповідь однозначна. Головною діючою особою є ми – Науковці. Ми виконуємо замовлення цивілізації людей і за рідким виключенням відмовляємось від їх виконання з етично-моральних застережень. Ми з вами знаємо про ці приклади, але ми також знаємо які проблеми виникали у тих Геніїв Людства.

До слова, завершу лише однією цитатою про масштаби намірів геніїв, які хочуть запустити магнітне поле Марса. Для цього потрібна енергія, еквівалентна 1-й Мегатоні Водневих бомб, щоб розтопити залізне ядро Марсу. Головне питання: для чого це робити, навіть з шляхетних мотивів збереження людства. Коли цей Марс буде готовий нас прийняти? Залишимо це філософське питання і повернимось до головного, що ми мали робити як вчені, ще вчора.

По-перше, ми *маємо мислити креативно*, тобто, якщо високомолекулярні сполуки потрібні людям сьогодні і ми знаємо, як їх створити, і як застосувати, в такому разі ми мусимо вже сьогодні мати алгоритм, як завтра їх вивести з вживання суспільством. І суспільство має знати, якщо когось з

нас не буде після завтра, як ця речовина має стати корисним елементом ґрунту нашої планети їй не нашкодити.

По-друге, продукт синтезу полімерного композиту, гомо- чи гетеро-полімерів, які до цієї пори ще виробляються залученням мономерів, розчинників, каталізаторів, інгібіторів і пластифікаторів, а часом і барвників, є високомолекулярною сполукою, забрудненою всіма переліченими складовими синтезу. Наступні пуріфікації ВМС-продукту не можуть бути досягнуті хоча б на 90-95% без забруднення оточуючого середовища. Куди вже більше? Тому висновок: у 21-му столітті всі засоби синтезу, ініційовані за радикальним та іонним механізмами, мають бути виключені з вживання, окрім лабораторних робіт в університетах. Це саме стосується ступінчатої полімеризації і поліконденсації, за виключенням, вказаним вище. На мою думку, синтез полімерів у 21-му столітті має бути виключно за методом стереоспецифічної полімеризації і лише в газовій фазі. Потреби отримати гетерополімери за механізмом стереоспецифічної полімеризації, як композити з певною функціональністю, мають вирішуватись також у газовій фазі, а певні етапи росту макроланцюгу, відмінного від вуглеводневого фрагменту мають проводитись з заміною газового середовища. Я думаю, що генії, подібні до Циглера та Натта, вже є. Треба лише поставити завдання!

По-третє, на що хотілося звернути увагу молодих і гонорових хіміків і фізиків. Це конфігурація макроланцюгу і її дизайн. Зараз активно розвивається напрямок молекулярного дизайну макромолекул у залученням квантового синтезу, про що свідчать насиченість статтями журналів ***Journal of Computational Chemistry, Journal of Molecular Modeling, Computational and Theoretical Polymer Science,*** і цей перелік можна продовжити.

Цей напрямок, насправді чудовий, відкриває в кожному з нас частинку Бога – ми створюємо матерію. Основа напрямку Комп'ютерна хімія → Квантова механіка→ Квантова хімія. Автор почав моделювати фрагменти поліуретанів різної будову з метою визначенням певних їх характеристик у 1995р, потім були моделі композитів ПУ+ Складні естери целюлози,

сформовані у магнітних полях (2001-2003) рік. Розуміння, що структуру та властивості створеної композиції можна дослідити і зберегти, якщо зразком є термореактопласт, прийшло у 2005 році і було розвинуте в роботах з аспірантами. Використання постійного магнітного/ електричного полів передбачало надання анізотропії епокси-діановим смолам, наповнених оксидами металів – природними лігандами. Частково ці результати наведені в дослідженнях з В.Л. Демченко та Ю.В. Бардадим, яким щиро вдячний за співпрацю.

Завершити цей параграф про нашу спільну відповідальність в часи виклику, останнім з яких є всесвітня пандемія короновірусу COVID-19, фаза якого ще незакінчена.

З самого початку пандемії, коли з'явився сайт **Hopkins University**: https:// worldometers.info / coronavirus/, це був березень 2022, коли я став аналізувати перебіг заражень країн Світу. Вражала та швидкість з, якою вона зростала і я почав вести Статистику. Вона свідчила, що Європа та Північна Америка, як країни з високим соціальним статусом і розвинутим медичним страхуванням, мають вражаюче низький рівень імунного спротиву COVID-19. Ці спостереження підтверджувались і посилювались через брак вакцин для імунізації громадян навіть в таких забезпечених країнах як США, Канада, Німеччина, Італія, Франція, і решта країн ЄС потерпали від пандемії, про що писала преса. З іншого боку, життєвий досвід свідчив, що вакцинація досить часто має побічні ефекти для достатньої кількості людей, а в умовах пандемії поняття «достатньої кількості» набувало величини ~500.000 ÷ 1.000.000 жертв. Це жорстоко стільки людей обрікати на страждання та смерть.

І тоді у мене з'явилась ідея, що «Ми не можемо всіх вакцинувати, але Ми можемо кожному дати таблетку», і знову виникла ідея, що таблетка має містити ядро з ослабленим штатом coronavirus COVID-19 (можливе залучення до базової форми коронавірусу відомі штами: «Дельта», «Альфа», «Бета» і «Гамма»). Решта таблетки складається з полівітамінів та полімінералів.

В листах до колег та небайдужих людей я звертав їх увагу на мій аналіз нерівномірності розповсюдження пандемії в Світі, і мої пропозиції подолання цієї чуми 21 ст., але ніхто не відповів. Завдяки статистичним даним сайту Hopkins university я розрахував расовий спротив coronavirus Covid-19. Hopkins university поділив Світ на: Європу, Північна Америку, Азію, Південна Америку, Африку, Океанію та Світ в цілому. Розрахунки свідчили, що Ψ-коефіцієнт імунного спротиву рас планети Земля до коронавірусу початкового штаму Covid-19 має великий потенціал, про це свідчить зміна Ψ на рисунку, який я вперше опублікував [83] у 23-у році. За результатами цих спостережень була створена «A COMPREHENSIVE PROGRAM FOR RESISTING COVID-19 VIRAL INFECTIONS, INCLUDING INVASIVE FROM MOON OR MARS PLANETS, WHICH ARE A GENERAL THREAT RACE OF HUMANITY» програма була надіслана до Адміністрації харчових продуктів та ліків США у 2021року.

Коротко, що хвилює це відсутність вивчення особливостей метаболізму рас людей планети Земля і можливостями його потенціалу (рис. 25.1) для захисту людей від вірусних інвазій. Для цього потрібно створити Всесвітній *Інститут Людини* при ООН для вивчення унікальності і збереження раси людей. Останні вірусні пандемії Імунодефіциту та COVID-19, показують на яку небезпеку наражається себе наражаємо.

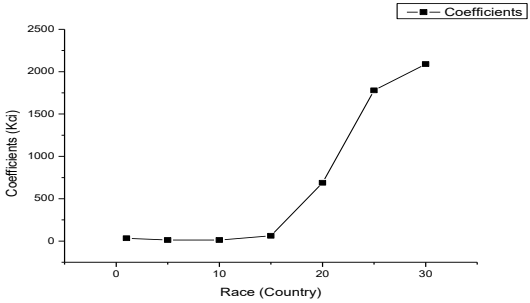



*Рис. 25.1. Ψ– Коефіцієнт імунного спротиву рас коронавірусу на середу 18 Вересня 2021р. Чотири нижні значення Ψ: Європа, Північна Америка, Світ та Азія* Три високі значення Ψ це: Південна Америка, Африка та Океанія.*

Ця небезпека буде зростати із можливістю інвазійного вторгнення вірусів іншепланетного походження, зумовленого розвитком переміщення людей в напрямку Земля ↔Місяць↔Марс і яке в даному випадку є небезпечним. Тому потрібно створити Інститут Людини, досліджувати імунні системи рас і сприяти покращенню метаболізму в цілому раси людей. Бо ми УНІКАЛЬНІ.

## ЗАПИТАННЯ ДЛЯ ЗДОБУВАЧІВ:

1. В чому призначення технологічного напрямку науки про полімери? І яким він має бути на початку 21-го століття?
2. В чому різниця в технології полімерів 20-століття і 21-го?
3. Які застереження висуваються полімерній індустрії сьогодні і які мають бути самі технологічні процеси в перспективі?
4. Які основні зміни використання полімерних матеріалів? Чи відчули Ви, що полімерні наноматеріали стали більш поширеними в нашому житті, в порівнянні з життям Ваших батьків?
5. Чи можете ви виділити які зміни в полімерних матеріалах, обумовлені вимогами до збереження нашого оточуючого середовища, відбуваються сьогодні?
6. Які обставини змусили людей перейти від полімерів до композитів, а далі до нанокомпозитів і мезокомпозитів?
7. Ви знаєте, що зараз розвивається тренд з залучення ПЗ-програмного забезпечення для створення моделей сполук і визначення їх властивостей. Що для Вас більш прийнятне займатись хімією on live чи створювати комп'ютерні моделі, їх досліджувати і лише потім переходити до реальної хімії? Чому?
8. Як на Вашу думку, виникла ідея модифікації полімерів? Це була ідея для уникнення пошуків нових синтезів?
9. Які способи модифікації Ви знаєте? Наведіть приклади.
10. Зараз поширена думка, що пластики з матеріалу, який вирішує практично всі запити нашої цивілізації, але через масове забруднення планети і відсутність колективних і безпечних методів їх утилізації перетворюється на її загрозу. Як ви бачите вирішення цієї проблеми? Чи вас це турбує?

# СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Russel C.A., Roberts G. K. Chemical History Reviews of the Recent Literature. The Royal Society of Chemistry 2005
2. Dorel Feldman Polymer History. Review. Designed Monomers and Polymers 11(2008) 1-15
3. Sivaram S. History of Polymers: The origins and the Growth of a Science. Part I., P. 35, www.ncl-india.org, 09.10.2011
4. Morawetz H, Polymers: The Origins and Growth of a Science, Wiley, New York,1985.
5. Anil Kumar, Rakesh K. Gupta. Fundamentals of Polymer Engineering. Second Edition Revised and Expanded. Marcel, Inc. Copyright 2003
6. Lazar M., Bleha T., Rychly J. Chemical Reactions of Natural and Synthetic Polymers. Ellis Horwood Limited Publishers Chichester 1989 /ALFA/ELLIS.
7. Chemical Reactions of Polymers, by edition of Edward M. Fettes
8. Mark H., *From Small Organic Molecules to Large: A Century of Progress*, American Chemical Society, Washington DC, 1993 (in the series 'Profiles.
9. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry. Braian S. Furniss, Antony J. Hannaford, Peter W.G. Smith, Austin R. Tatchell. Logman Scientific & Technical Copublished John Wiley & Sons Inc. New York. 5th Edition 1989
10. Teraoka Iwao. Polymer Solutions. An introduction to physical properties. Wiley Interscience. A John Wiley & Sons, Inc., Publication Copyright 2002
11. Stuart Barbara. Polymer Analysis. (Analytical Techniques in Science), John Wiley & Sons, LTD, 2003
12. Bower D.I. An Introduction to Polymer Physics. Cambridge University Press, 2002
13. Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications. Edited by Bernhard Schrader. Copyright ©VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995
14. Krull U. J., Thompson M. Encyclopedia of Physical Science and Technology. Third Edition /Analytical Chemistry
15. Teitelbaum B. J. Thermomechanical Analysis of Polymers. Edition Nauka, M.: 1979.

16. Sun S.F. Physical Chemistry of Macromolecules: Basic Principles and Issues. John Wiley & Sons Inc. 2004.
17. Geil Phyllip H. Polymer Single Crystals. INTERSCIENCE PUBLISHERS A Division of John WILEY & Sons.
18.Manas Chanda. Introduction to Polymer Science and Chemistry A problem Solving Approach. CRC Press, Teylor & Francis Group, LLC. 2006
19. Handbook of Polymer Synthesis, Characterization and Processing (page 66) Edited ENRIQUE SALD´ıVAR-GUERRA, EDUARDO VIVALDO-LIMA. Copyright 2013 by John Wiley and Sons, Inc., Published.
20. Throne J. L., Technology of Thermoforming, Hanser Publisher, Munich, 1996
21. Strobl G.K. The Physics of Polymer. Concepts for Understanding Their Structure and Behavior. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007.
22. Mark H. Encyclopedia of polymer science and technology /Ziegler-Natta Catalyst
23. Chadwick J. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier, 2001, p.7703.
24. Seymour/Carraher Polymer Chemistry. Seven Edition. © 2008 by Taylor & Francis Group, LLC
25.Барановський В.М., Черенков О.В., Віленський В.О. Фізичні основи теплових і релаксаційних явищ у полімерах. Навчальний посібник. Луганськ ЛДПІ, 1995.
26.Blythe T., Bloor D. Electrical Properties of Polymers. Cambridge University Press
27.Stuart Barbara H. Polymer Analysis. Copyright *0* 2002 by John Wiley & Sons, Ltd, The Atrium, Southern Gate, West Sussex PO19 SSQ, England
28.X-ray Spectroscopy. Edited by Shatendra K. Sharma. Published by In Tech, Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka, Croatia. Copyright 2011 InTech.
29. Russell C.A., Roberts G.K. Chemical History, Reviews of the Recent Literature, The Royal Society of Chemistry, 2005.
30. Van Krevelen D.W. Properties of Polymers Correlations with Chemical Structure (with the Collaborations of Hoftyzer P.J.).

Elsevier Publishing Company Amsterdam-London-New York 1972
31. Fedors R.F. A Method for Estimating Both the Solubility Parameters and Molar Volume of Liquids. //Polymer Engineering and Science, February, -1974. Vol.14, N2. -P.147-154.
32.Van Krevelen D.W., te Nijenhuis K. Properties of Polymers (Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions). Copyright # 2009 Elsevier B.V. Redarweg 29, Amsterdam, The Netherlands, 2009
33. Davis Mark E. Numerical Methods and Modeling for Chemical Engineers. Copyright © 1984, by John Wiley & Sons, Inc.
34. Bicerano Josef Prediction of polymer properties. Third Ed. Marcel Dekker, Inc.
Published in the Taylor & Francis e-Library,2009
35.Huan Doan Tran; Chiko Kimis Machine-Learning Prediction of polymer Properties with Polymer Genome Journal of Applied Physics,128 (05 November 2020).
36.Farhad Gharagheizi, Poorandokht Ilani-Kashkouli.Group Contribution Model for the Prediction of Refractive Indices of Organic Compounds. Journal of Chemical & Engineering data, May 13, 2014
37.David Porter, Peter J. Glould. Predictive nonlinear constitutive relations in Polymers through loss History. International Journal of Solid Structures 46 (2009) 1981-1993 pages
38.Carlo Bertinetto, Celia Duce Transition Temperature of (Meth)acrylic Polymers Containing Phenyl Groups By Recursive Neural Network. Polymer, (2007) 1-9. Prediction of The Glass
38.Dimitris S. Achilias. Review of Modeling of Diffusion Controlled Polymerization Reactions. Macromolecules Journal, Theory Simul. 2007, 16, 319-347. A .
39.Celia Duce, Alessio Micheli. Prediction of Polymer Properties from their Structure by Recursive Neural Networks. Macromolecular Rapid Communications March 6, 2006.
40.Luca Bernazzani, Celia Duce, Alessio Micheli, Predicting Physical-Chemical Properties of Compounds from Molecular Structures by Recursive Neural Networks. Journal American Society, Published on Web 09/09/2006 PAGE EST; :12.1

41. Zheng J.R, Kennedy P. Thermoviscoelastic Simulation of Thermally and Pressure-Induced Stresses in Injection Moulding for the Prediction of Shrinkage and Warpage for Fibre-Reinforced Thermoplastics. Journal of Non-Newtonian Mechanics 84, (1999) 159-190.
42.Kurt Binder Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulation in Polymer Science. Oxford University Press 1995.
43. Bianucci A. M., A. Micheli, A. Sperduti, A. Starita, Appl. Intell. 2000, 12, 117.
44. Sperduti, A., Starita, A. IEEE Trans. Neural Networks 1997,
45. Dalton John. A new System of Chemical Phylosophy. Manchester: Printed by Russel for Bickerstaff, Strand, London 1808.
46. Cramer Christopher J. Computation Chemistry. 2-d Ed. John Wiley & Sons. 2004
47. Kotelyanskii M., Theodorou D. Simulation Methods of Polymers. Marcel Dekker, Inc., 2004
48.McHoney Roger. Understanding Computer Simulation. 2014Roger McHoney & bookboom.com.
49.Leach Andrew R. Molecular Modelling, Principles and Application. 2-d Edit. Pearson Education Limited 1996, 2001
50.Yakho V.G., Yakho T.M. Modelling and simulation of electric and magnetic fields in homogeneous non-dispersive anisotropic materials. Science Direct Computers and Structure 85, 2007, 1623-1634
51. Narulkar R., Raff L.M., Komanduri R. Monte Carlo - steepest-descent (MC-SD) simulation of nanometric cutting. Proc. Emich Vol.218, 2005 .
52.Per-Olaf Astrand. Atomistic Models, Concepts in Computational Chemistry. 2016 Per-Olaf Astrand & boorboom.com
53.Jubert J.-M. Crystal Chemistry and Calphad modeling of the σ phase. Science Direct Progress in Materials Science 53, 2008, 528-583.
54. Chichester “Introduction to computational chemistry” 2. Ed:
55. https://www.researchgate.net/profile/M_Jaraiz

56. Robinson Lloyd. Historical Perspective of Advances in the Science and Technology of Polymer Blends. Review. Polymers, 2014, 6,1251-1265; doi:10.3390/
57.Akay M. Introduction to Polymer Science and Technology.©2012 Mustafa Akay & dookdoom.com ISBN 978-87-403-0087-1
58.Gibbs,J.W Connecticut Academy of Arts and Sciences: New Haven, CT, USA, 1873; p. 382–404.
59.Flory, P.J. Thermodynamics of high polymer solutions. *J. Chem. Phys*. 1941, *9*, 660–661.
60.Flory, P.J. Thermodynamics of high polymer solutions. *J. Chem. Phys.* 1942, *10*, 51–61.
61.Huggins, M.L. Solutions of longchain compounds. *J. Chem. Phys*. 1941, *9*, doi:10.1063/1.1750930.
62.Huggins, M.L. Some properties of solutions of longchain compounds. *J.Phys. Chem*. 1942, *46*, 151–158.
63. A Brief Guide to Polymer Nomenclature. Subcommittee on Polymer Terminology. IUPAC, Polymer Division. Version 1.1(2012
64.Saunders-J.H., Frisch-K.C. Polymer Chemistry of Polyurethanes/Chemistry and Technology Part I Chemistry/ Interscience Publishers a Division of John Wiley and Sons, New York-London.
65.Oudian George. Principles of polymerization. Fourth Edition. Copyright 2004. JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION
66.Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. Edited by Mohamed Naceur Belgacem, Alessandro Gandini. Copyright © 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.
67. Polymer Nomenclature UPAC. A Brief Guide to Polymer Nomenclature. Version 1.1(2012)
68.Polymer Blends Handbook. Edited L.A. Utracki. Kluwer Academic Publishers Dordrecht/Boston/London. P.O. Box 17, 3300 AA Dordrecht, The Netherlands. 2002
69.Modification of Polymers. Edited by Charles E. Carraher, Jr. with James A. Moore. Polymer Science and Technology, v.21/ Plenum Press· New York and London.1983 Hardcover 1st edition.

70.Speight J. G. Chemical And Process Design Handbook. A Division of The McGraw-Hill Companies. Copyright ©2002 by All rights reserved.
71.Geil Phillip H. Polymer Single Crystals. Interscience Publisher A Division of John Wiley & Sons 1966, New York–London.
72.Physical Properties of Polymer Handbook. Editor James E. Mark. ©1996 by American Institute of Physics.
73.Rabek Jan. F. Experimental Methods In Polymer Chemistry. Physical Principal and Applications. A Wiley-Interscience Publication. JOHN Wiley & Sons. V. 1, 2.
74.Godowsky Y.K. Thermophysical Methods of Polymers Studied Edit. Chemistry.
75.Infrared and Raman Spectroscopy. Methods and Applications. Edited by Bernhard Schrader. VCH, D-69451 Weinheim, 1995
76. Handbook of Spectroscopy, *Edited by G. Gauglitz and T. Vo-Dinh*. Copyright 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
77.Vibrational Spectroscopy. Edited by Dominique de Caro.Published by InTech Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka, Croatia Copyright © 2012 InTech.
78. X-ray Diffraction, National Centre for Catalysis Research Indian Institute of Technology Madras.
79. Handbook X-Ray Spectroscopy. Edited by Rene E. Van Grieken and Andzej A. Markowicz, Second Edition, Revised and Expanded. Copyright©2001, by Marcel Dekker, Inc.
80.Pouget, J. P., et al. Macromolecules 24 (1991): 779
81.Handbook Conducting Polymers Third Edition. Edited Terje A. Skotheim and John R. Reynolds. CRC Press. © 2007 by Teylor & Francis Group.
82.Vilensky V.O. Warnings regarding the development of scientific, technical and technological processes involving synthetic polymers, which the chemist addresses to colleagues. «SCIENTIFIC RESEARCH IN THE MODERN, *12-14. 01 2023. Торонто, Канада*, SECTION CHEMISTRY/54.05; 54.04/ P.156-162
84.Tager A.A. Physico-Chemistry of Polymers. Edit. Chemistry. M. 1972.

85.Віленський В.О., Бардадим Ю.В., Бойко В.В. Термічні залежності діелектричних характеристик мезокомпозитів складу ЕП-3%MeO та ЕП-3%(Me'O+Me" O), сформованих у сталих фізичних полях. Полімерний журнал Т.36, №2. 2014. С.146-154
86.Zachariasen W.H. Theory of X-ray diffraction in Crystals, Dover Publications INC, New York, Copyright 1945
88. Lipatov Y.S. Physical Chemistry of Felled Polymers. Edit. Chemistry.1977
89.Kercha Y.Y. Digest of Articles «Structures Peculiarities of Polymers». Kyiv. Edit. Naukova dumka.1978
90. Noshey A., McGrant J. Block copolymers. Edit. Mir.1980
91.Kia H.G.//Polym. Mater. Sci. and Eng.: Proc. ACS Div. Polym. Vol.57: Spring Meet., Denver, Colo,1987 -Washington, D.C.1987.-P.527.
92.Kia H.G.//Abstr.Pap.,194$^{th}$ ACS Nat.Meet. (Amer. Chem. Soc.) New. Orleans, La, Aug.
93. Pat.45551498 USA /Yeater R.P., Pantone R.S., Rieck J.N. Publ. 05.11.85
94.Tsubokawa N., Sone J.//Int. Rubber Conf., Kyoto, Oct. 15-18, 1985.-S.1, 1985. -P.498-503.
95.Chi Minn-Shong // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1981. -№2. -P. 191-192.
96. Marosi Gy., Bertalan Gy., Rusznak I., Анна P.//Colloids and Surface. -1987. -23. №3,-P.185-198.
97.Friedrich Klaus, Hess Michael, Kosfeld Robert // Macromol. Chem. Macromol. Symp., 1988.V.16. -P.251-265.
98.Watanabe M. Ohashi S., Sanui K., Ogata N.//Macromolecules. -1985.-18, №10. -P.1945-1950.
99. Le Nest J. F.< Defendini F., Gandini A. // J. Polym. Sours. -1987. -20, №3-4. -P. 339-344.
100.Vilensky V.O., Kercha Y. Y., Lipatnikov. //Composition Polymeric Materials. 1987. V. 35. -P.21.
101Lebedev E.V., Vilensky VO., Shandruk M. I. // Composition Polymeric Materials. 1987. V. 34. -P.55.
102.Shifrine V.V., Rossovitsky V.Ph., Lipatov Y.S. //Composition Polymeric Materials. 1987. V. 20. -P.25

103Piglowski J., Laskowsi V. // Angew. Macromol. Chem. -1979. V.-82. -S.157-150.
104. Coleman M.M., Hu J., Park Y., Painter P.C. //Polymer. -1988. -29, № 9. -P1659-1663
105.Han J.L., Tseng S. M., Mai J. H., Hsieh K. H. // Angew. Macromol. Chem. -1990. -182. -P193.
106. Sahraoui S., Lataillade J.L., Pouyet J.//Deform. Yield and Fracture Polym.: 6th Int. Conf., Cambridg, 1-4 Apr. 1985 London's. a.,79/1-79/4.
107.Omoto M., Kusters J., Sophiea D.// Polym. Mater. Sci. and Eng.: Proc. ACS Div. Polym. Mater.: Sci. and Eng. Vol. 58. 3rd chem. Congr. N. Amer., Toronto. June, 1988. Washington (D.C.) 1988. -P.884-888.
108.Zheng Yaguo, Zhou Hong //J. China Text Univ.-1988. -14.№5. -P. 35-42.
109.Sun Tong, Chen Dajun Hanxin // J.Chaina Text. Univ. 1988. -5, №1. -P.1-7.
110.Віленський В. А., Керча Ю.Ю., Яковенко А.Г. //Доп. АН УССР . Сер.Б. -1987. №3. -С. 38.
111.Виленський В.О., Керча Ю.Ю., Штомпель В.И.//Укр. хім. журн.-1991. -57, №11. -С.1202.
112.Віленський В.О., Шаповал Р.Л., Оридинська Т.М. //Пласт. масси. -1981. -№10. -С.21.
113.Шілов В.В., Близнюк В.Н., Летуновський М. П., Ліпатов Ю.С.//Механіка композит. матеріалів. -1988. -№2. -С.195.
114.Xiao F., Shen D., Zhang X. //Polymer. -1987. 28. №13. -P.2335-2345.
115.Gilford K.R., Moore D.R.,Peerson R.G. //Plast. And Rubber; Mather. And Appl. -1980.-5,№4. -P. 161-164
116. Garsia D.//Amer.Chem.Soc.Polym.Prepr. -1986. -27, №1. -P.259-260
117.Бабіков О.Г., Рабінович І.Б., Бусигіна Г.И., Малінін Л.М. //Термодинаміка органічних сполук. -Горький, 1982. -С. 99.
118.Hsien K. H.,Chou L.M., Chiang Y.C. //Polym. J. -1989. -21, №1. -P. 259-260
119.Вдовін Н.А. //Каучук та гума. 1989, №2. -С. 43
. 120.Mukul Biswas, Amit Mukherjee // Indian J. Technol. 1993. -31, №4-6. -P.393-399.

121.Віленський В.О., Штомпель В.І., Керча Ю.Ю., та інш. // Укр.хім. журн. -60, №10. -С.723.
122.Штомпель В.І., Віленський В.О., Керча Ю.Ю. та інш//- Укр.хім. журн.-61, №2. -С.53.
123. Помагайло О. Д., Уфлянд Н.Е., Вайнштейн А.Д. //Успіхи хімії. -1995. -64, -Р. 913-934.
124. Ліпатов Ю.С., Кос'янчук Л.Ф., Віленський В.О. //Високомолекуляр. сполуки. Сер. А. -1996. -38, №7. Р.1110.
125. Віленський В.О., Липатов Ю.С., Кос'янчук Л.Ф., //Там же. -38. №11. -С1.
126.Bsленський В.О., Гончаренко Л.О., Керча Ю.Ю. //Там же. 1996. -38, №11. С.1341.
127.Віленський В.О. Звязок мікрофазового разділення в поліуретанах і поліуретанових іономерах з будовою та складом жорстких та гнучких сегментоів: Дис. … д-ра хім.наук. -1991.
128.Handbook of Chemistry and Physics David R. Lide Editer in Chif 90th Ed. 2009-2010.

# ПРАКТИЧНИЙ ДОДАТОК АКАДЕМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ПОЛІМЕРІВ

## Практичний додаток 1: Особливості структурування сітчастих поліуретанів, зшитих іонами міді та їх комплексами з краун-етерів.

*За матеріалами наукових праць автора*
*Переклад українською з мови оригіналу.*
*Ліпатов Ю.С., Кос'янчук Л.Ф., Віленський В.О., Ліпатова Т.Е. // Високомолекуляр. Сполуки. Сер.А, 1996. А-38. №7. С. 1110-1115.*

Дослідження зшитих поліуретанів показали [1-3], що їх мікрогетерогенність визначається будовою основних ланцюгів, вузлів зшивки та густиною. Якщо зміни таких характеристик головних ланцюгів, як функціональність, гнучкість, ММ олігомерних фрагментів дозволяє керувати мікрогетерогенною структурою сітчастих поліуретанів [4,5], то змінюючи природу вузла зшивки (органічна→неорганічна→іони металу, як приклад) виникає можливість створювати тиск на процеси формування структури. Іони металів, що знаходяться у вузлах сітки, окрім безпосередньо утворення хімічного зв'язку з головними ланцюгами, як правило ще виступають центрами координації полярних груп [6]. Додаткова особливість таких вузлів утворюється при використанні макроциклів, які утворюють з даним іоном металу комплекси, які створюють можливість формування полімерів з катенандовими фрагментами. В хімічній літературі під катенандами розуміють сполуки, коли один макроцикл просунутий крізь другий, а самі макроцикли пов'язані між собою іонами металів [7-9].

Полімери з катенандовими фрагментами практично невивчені. Тому було необхідно провести порівняльне дослідження послідовної зміни структури поліуретану при його трансформації з лінійний → слабкозшитий → включаючий катенандові утворення. При цьому була можливість прослідкувати вплив зміни концентрації вузлів зшивки як у вигляді іонів металів, так і його комплексів з циклічним етером дибензо-18-краун-6(ДБ-18-К-6).

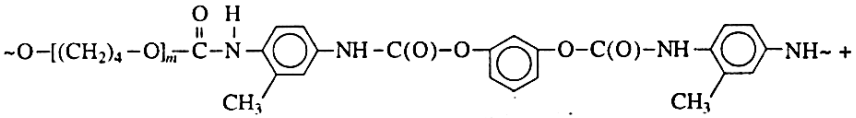
### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

З цією метою синтезовані карбоксиловмісні поліуретани. Лінійний карбоксиловмісний поліуретан (КПУ) отримували за методикою [6] і складом з оліготетраметиленгліколю з М=1000г/моль т а суміші 2,4 та 2,6-толуїлендіізоціанату (65:35) – **ТДІ** та подовжувача ланцюгу жорсткого блоку – діоксібензойної кислоти (**ДОБК**). Металозшитий поліуретан отриманий шляхом зв'язування іоном міді карбоксильних груп КПУ це (ПУ-1). Вміст $Cu^{2+}$ при повному зв'язуванні COOH становило 2мол.%.

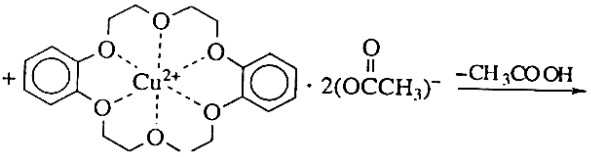
Зразками дослідження були плівки, відлиті методом реакційного формування на скляній поверхні, попередньо обробленої антиадгезивом. Тверднення зразків проводили при 60-70°С впродовж 15 годин. Плівки витримували у вакуумній шафі до досягнення постійної ваги.

Синтез ПУ, що включає катенандові фрагменти, проводили зшиванням КПУ комплексами краун-етеру БД-18-К-6 з іоном $Cu^{2+}$. Такий комплекс формували введенням у диметилформамідний розчин ДБ-18-К-6 еквімольної кількості ацетату міді. Отриманий розчин змішували з КПУ, перемішували ще 20 хв, вакуумували від залишків повітря і отримували за протоколом, як викладено вище.

Схема реакції наступна:

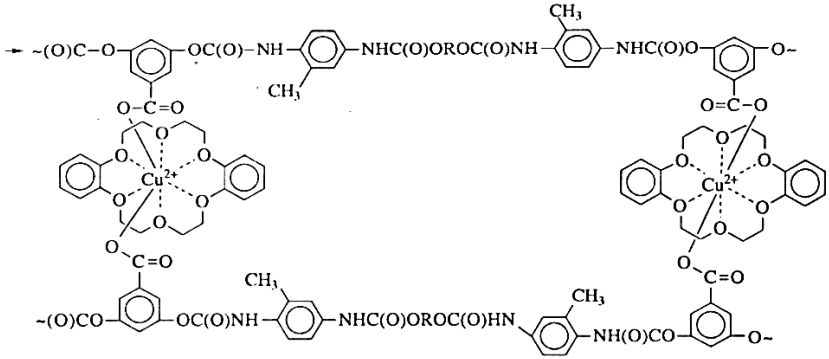


Катенандовий фрагмент полімеру відтворений на схемі нижче. Молекули краун-етерів презентують одні цикли, скрізь які через іони металу пройде більший цикл – фрагмент двох частин між вузлами зшивки. Краун-етер поєднаний з металом координаційними зв'язками. Полімерні зразки досліджували методами рентгенографії та діелектричної спектроскопії.



Сполука-1

Рентгенівські дослідження виконували методом розсіювання рентгенівських променів під малими кутами (устаткування ДРОН-4/07), колімація променя за Краткі [10] та великими кутами розсіювання $Cu_{K\alpha}$– рентгенівське випромінення відфільтроване Ni-фільтром на устаткуванні КРМ-1.



Діелектричні вимірювання виконували в області температур -125…+10°С

на автоматичному цифровому мосту TR97701на частоті 1000Гц. Плівки полімерів клали проміж електродами з матеріалу фторованої бронзи з величиною постійного питомого тиску на зразки 0,1 МПа. Швидкість

нагрівання дослідженого зразку була постійною і дорівнювала 5°/хв. Значення tgδ - тангенс втрат нормували на товщину плівки зразка.

**РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ**

На рис.1а наведено криві дифракції рентгенівських променів під великими кутами розсіювання на сполуці 1 (крива (кр.)1), а також криві розсіювання ДОБК (кр.2), солі міді ДОБК (кр. 3) та ДБ-18-К-6 (кр.4). Аналіз цих даних показує, що, по-перше, всі сполуки за структурою є кристалічними, по-друге, дифрактограма сполуки 1 відрізняється від сполук, із яких вона було отримана. Це дозволяє зробити висновок, що при формуванні поліуретану, в якому сполука 1 відіграє роль вузлів зшивання, створений полімер має катенандові фрагменти.

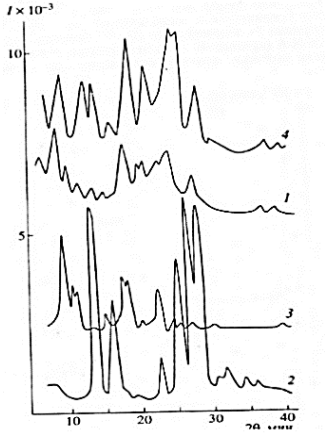



*Рис.1а. Криві рентгенівських променів під великими кутами:1- Сполука 1; 2- ДОБК; 3- Солі Си+ДОБК; 4-ДБ-18-К-6*

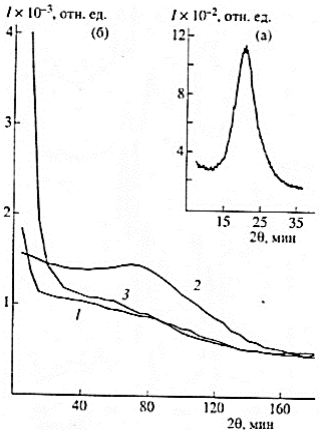



*Рис.1.б. Криві рентгенівських променів: а-під великими кутами ПУ-2; б-під малими кутами:1- КПУ; 2- ПУ-1; 3-ПУ-2*

На рис.1.б. (праворуч) приведена крива дифракції рентгенівських променів полімеру ПУ-2 під великими кутами. Як видно з кривої, полімер ПУ-2 – аморфний. Цей результат очевидний, оскільки усі поліуретани, отримані з несиметричних діізоціанатів та ОТМГ-1000г/моль, завжди аморфні. Масова частка сполуки 1 в полімері складає ~30-35%. Цієї частки кристалічної сполуки, введеної до полімеру в якості наповнювача, буде достатньо для формування окремої кристалічної фази полімеру. Хімічне зв'язування сполуки 1 з макродіізоціанатом призведе до руйнування його кристалічної структури, і полімер в цілому виявиться аморфним.

На рис.1.б. наведено криві малокутового розсіювання рентгенівських променів КПУ (кр. 1), поліуретаном 1, зшитим іонами міди (кр.2) і полімером з катенандовими фрагментами (ПУ-2) -крива 3. Лінійний спад інтенсивності розсіювання в області кутів 2θ=20' – 130', як і відсутність дифракційних максимумів на кр.1, свідчить про гомогенний

характер структури, сформованої гнучкими блоками ОТМГ та асоціатами жорстких блоків (фрагменти ТДІ+ ДОБК) – жорсткими доменами. Інтерференційний максимум на кр. 2 вказує на присутність процесів мікрофазового розділення в ПУ-1, внаслідок якого утворились нові жорсткі елементи структури з великим періодом L=350нм. Плече інтенсивності, що спостерігається в області кутів 2θ~30'–75', свідчить про широку дисперсію розмірів розсіюючих елементів структури металозшитого полімеру. Це, на нашу думку, свідчить про утворення різних за складом та величиною комплексів іонів $Cu^{2+}$, які містяться в вузлах зшивання з різними донорними атомами як жорсткого блоку (атоми О, СООН), так і атомами кисню –О–(простих етерних груп) гнучкого блоку.

**ВИСНОВКИ**

Таким чином, дослідження показали, що використання іонів металів в якості вузлів хімічної зшивки є ефективним елементом структуроутворення в полімерах зі слабко виразною мікрогетерогенністю. Зміна кількості вузлів не міняє характеру процесу структуроформування, оскільки вузли (іони металів) одночасно є і центрами координування різних за будовою полярних груп макроланцюгів.

Використання комплексів ДБ-18-К-6 з $Cu^{2+}$ в якості вузлів зшивання призводить до послаблення таких взаємодій, а зміна їх числа надає можливість до послаблення відкриває можливість направлено керувати структурою зшитого полімеру.

Дослідження тангенсу кута діелектричних втрат показало, що іони металів та їх комплекси з ДБ-18-К-6 впливають не тільки на надмолекулярну структуру, але й на сегментальну релаксацію

**Цитована література**

1. Ліпатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергєєва Л.М. Структура та властивості поліуретанів. Київ: Наукова думка. 1970.
2. Ліпатова Т.Е. Каталітична полімеризація олігомерів та формування полімерних сіток. Київ: Наукова думка. 1974.
3. Ліпатова Т.Е. // Pure and Appl. Chem.1975. v.43. №1/2. P.27.
4. Ліпатов Ю.С., Шілов В.В., Гомза Ю.П. Рентгенографічні методи вивчення полімерних сіток. Київ: Наукова думка.1982.
5. Віленський В.О., Ліпатников Ю.М., Керча Ю.Ю., та інш. //Укр. хім. журн. 1993. Т.59. №1. С.76.
6. Нізельський Ю.М., Кос'янчук Л.Ф., Ліпатов Ю.С., Росовицький В.Ф. та ін. Високомолек. Сполуки. А.1993 Т.35, №7. С.793.
7. Lipatov Yu. S., Lipatova T.E., Kosyanchuk L. F.//Adv. Polym. Sci. 1989. V.88.P.49.
8. Cesario. H., Dietrich-Buchecker C.O. and other. //J. Chem. Commun. 1989. №5. P.244.
9. Dietrich-Buchecker C., Souvage J.P, Wess F.J. // Tetrahedron. Lett. 1988. V.27, P.22.
10. Kratky O.//Electrochem. 1954. B.58. №1. S.49

## Практичний додаток 2. Структура та діелектричні властивості металовмісних природовідновлюваних кополімерів, підданих дії магнітного поля.

*За матеріалами наукових праць автора*

*Віленський В.О., Гончаренко Л.О., Глієва Г.Є., Віленська Л.М. // Полімер. Журнал, 2006, Т. 28. №3, С.201-208.*

Дослідження структури композитів, полімерною матрицею яких були поліуретани (ПУ), наповнені оксидами металів, показали [1-3], що довкола іонів металу формуються ліганди, основною складовою яких є атоми N-нітрогену та О- оксигену уретанових та етерних груп. Такий результат узгоджується з висновками робіт [4-6] про те, що особливістю структури оксиду заліза $Fe_2O_3$ є виключно висока здатність до міжмолекулярних взаємодій з амінами, спиртами і кетонами. Заміна металу на інший, як і зміна концентрації лігандів [7], впливають на структуру, теплофізичні, релаксаційні, адгезивні та діелектричні властивості металовмісних ПУ. Цілком зрозумілим було бажання поширити ці дослідження на гібридні сполуки: металовмісні кополімери, які є продуктом взаємодії похідних целюлози, реакційноздатних олігоуретанів та певних оксидів металів, оскільки такі органо-неорганічні сполуки здатні змінювати свої властивості не лише внаслідок внутрішніх взаємодій, але й під впливом зовнішніх фізичних полів, зокрема постійного магнітного поля [8].

Таким чином, метою дослідження було: синтез металовмісних кополімерів на основі природовідновлюваного полімеру, реакційноздатних макродіізоціанатів та оксидів заліза та алюмінію. Дослідження впливу складу кополімерів та дії постійного магнітного поля (ПМП) на структуру та певні фізичні властивості вище зазначених композитів.

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА**

Вихідні речовини для синтезу металовмісних поліуретанів-це ацетобутират целюлози (АБС), макродіізоціанат (МДІ), оксиди заліза ($Fe_2O_3$) та алюмінію ($Al_2O_3$). АБС фірми РІАП (Україна) переосаджували з водного розчину бензолом, сушили до постійної ваги і залучали до синтезу. Оксиди металів перед застосуванням сушили у вакуумній шафі при Т≅ 80-85°С протягом 6 год. Розмір частинок заліза коливався від 2 до $8\cdot10^{-5}$м, а для оксиду алюмінію $7\text{-}9\cdot10^{-5}$м. Олігопропіленгліколь (ОПГ) нагрівали до температури 100° і залишки вологи видаляли водоструминним насосом; толуїлендіізоціанат фірми РІАП використовували без додаткового впливу.

Синтез проводили у три стадії: на першій – отримували макродіізоціанат (МДІ) у масі реакцією взаємодії суміші 2,4-толуїлендіізаціонату (2,4-ТДІ) з олігопропіленгліколем ММ=1000г/моль (ОПГ-1000) при температурі 80° та співвідношенні компонентів NCO/OH =2:1. Конверсію NCO-угрупувань в уретанові групи (R-NHCOO-) контролювали титруванням розчину наважки реакційної суміші в ацетоні 0,1N соляною кислотою. Реакцію припиняли при досягненні концентрації NCO- груп 6,7% в реакційному середовищі; на другій стадії до MDI

додавали 10%-ний розчин ацетобутирату целюлози (АБЦ) у диметилформаміді (ДМФА) з розрахунку, щоб 0,6моль NCO- угрупувань брали участь у взаємодії з ОН-групами мономеру АБС у присутності каталізатора дибутидилаурату-Sn (ДБДЛ-Sn); реакційну суміш перемішували інтенсивно при 22° протягом 1 год; на третій стадії до отриманого адукту додавали суспензію оксиду металу $Al_2O_3$ або $F_2O_3$ у ДМФА в розрахунку на 0,4 моля реакційноздатних NCO- груп в макродіізоціанаті. Третю стадію повторювали додаванням суспензії $Al_2O_3$ або $F_2O_3$ у ДМФА з розрахунку на 0,6 моля реакційноздатних-NCO в макродіізоціанаті. Реакційну суміш перемішували при 80° ще протягом 1год після цього продукт виливали на підкладку з політетрафторетилену і висушували по постійної ваги при температурі 85-90°. Після чого зразки вважали придатними до досліджень.

## РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

В Таблиці 2.а. наведені позначення металовмісних кополімерів та їх склад.

| Зразки | Складові | | | |
|---|---|---|---|---|
| | МДІ, моль% | АБЦ, моль% | $Fe_2O_3$, мол% | $Al_2O_3$, мол% |
| АБЦ60Fe40 | 100 | 60 | 40 | – |
| АБЦ40Fe60 | 100 | 40 | 60 | – |
| АБЦ60Al40 | 100 | 60 | – | 40 |
| АБЦ40Al60 | 100 | 40 | – | 60 |

Зразки полімерів, наведених в Таблиці 2.а. у вигляді еластичних плівок які попередньо піддавали дії ПМП напруженістю $2 \cdot 10^5$ А/м на устаткуванні, наведеному на рис.2а.

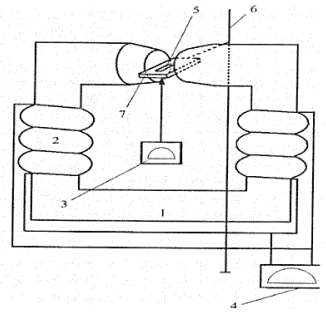



*Рис.2.а. Схема устаткування для модифікації полімерів[9] ПМП:1-електро магніт, 2-катушки постійного магнітного поля, 3-блок вимірювання і регулювання температури, 4-блок вимірювання та регулювання Н- напруженості ПМП, 5- полімеру, що формується у полі, 6- штатив для термопар, 7-де задається температура зразка.*

Структуру металонаповнених плівок досліджували методом рентгенографії в області великих кутів розсіювання. Встановлено, що

частинки $Fe_2O_3$ у складі кополіуретану утворюють кристалічні ґратки сингонії, яких відповідають індивідуальній сполуці $Fe_2O_3$, проте відрізняються від вихідного оксиду заліза міжплощинними розмірами та розподілом інтенсивності рефлексів. Це свідчить про існування специфічних взаємодій між частками оксиду заліза та системою полярних груп кополімеру. Формування подібних структур в кополімері з частинками $Al_2O_3$, як і очікувалось, не спостерігалось, тому що оксид алюмінію є діамагнетиком.

У таблиці 2.б. наведені кутові параметри структури металовмісних уретан-целюлозних кополімерів (УЦК) і сполуки $F_22O_3$, а саме кутове положення рефлексів 2θ, їх відносну інтенсивність ($I_{в.і.}$) та міжплощинні відстані (d, нм) у кристалах, утворених в кополімерах АБЦ та сполукою $Fe_2O_3$. Це свідчить, що уретаноцелюлозні металонаповнені композити є частково кристалічними сполуками.

*Таблиця 2.б. Параметри кристалічної структури металовмісного уретан-целюлозного композиту та порошку $Fe_2O_3$*

| Уретан-целюлозна композиція $Fe_2O_3$ | | | | $Fe2O_3$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| № п/п | 2θ, град | d,нм | I, в.о | 2θ, град | d,нм | I, в.о |
| 1 | 12°<br>12°12'* | 0,370<br>0,365 | 39<br>55 | 12°6' | 0,368 | 18 |
| 2 | 17°12' | 0,260 | 8,5 | 16°36'<br>17°54' | 0,269<br>0,251 | 100<br>75 |
| 3 | 22°24'<br>23°48'* | 0,202<br>0,193 | 47<br>53 | 20°30'<br>24°42' | 0,220<br>0,184 | 18<br>63 |
| 4 | 32°48'<br>33°* | 0,143<br>0,141 | 73<br>85 | 32°6' | 0,145 | 50 |
| 5 | 35°12'<br>35°24'*<br>35°36' | 0,134<br>0,133<br>0,132 | 90<br>84<br>91 | 36°18' | 0,130 | 18 |

*Рефлекси композиції АБЦ40Fe60

Відмінність положення та інтенсивності рефлексів* в Табл.2.б. ми пов'язуємо з присутністю в кополімерах оксиду заліза, і це узгоджується при порівнянні положення рефлексів чистого оксиду заліза (права частина таблиці).

Накладання ПМП напруженістю $2 \cdot 10^5$А/м (рис.2.а.) на розтопи кополімерів і формування в таких умовах кристалічної структури зразків виявили специфічну дію поля на оксиди металів та на діамагнітні властивості кристалітів АЦБ.

Проведеним аналізом дифрактограм зразків кристалізованих у полі: встановлено, що ПМП впливає на кристалічну структуру як органічної структури кополімеру, так і на інтенсивність рефлексів, які відносяться до кристалічної ґратки $Fe_2O_3$. Встановлена кореляція між

повздовжніми розмірами кристалітів і їх довершеністю в залежності від магнітних властивостей оксиду металу, підтверджується даними Табл.2.в.

*Таблиця 2.в. Залежність повздовжніх розмірів кристалітів від умов та складу УЦК*

| Зразок | L, нм | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Вихідна структура | | Структура УЦК після дії ПМП | |
| Структура | $L_{2\theta=6^o11'}$ | $L_{2\theta=32^o}$ | $L_{2\theta=6^o11'}$ | $L_{2\theta=32^o}$ |
| АБЦ | 3,0 | - | 3,2 | - |
| АБЦ60Fe40 | 3,9 | 13,1 | 6,2 | 11,8 |
| АБЦ40Fe60 | 5,6 | 13,0 | 6,6 | 12,3 |
| АБЦ60Al40 | 3,8 | - | 7,0 | - |
| АБЦ40Al60 | 5,3 | - | 6,5 | - |

Повздовжні розміри кристалітів L(нм) розраховували за формулою Шеррера [10]:

$$L = k\lambda(\beta \cos\theta_m)^{-1} \text{ (2.а.)}$$

де k – коефіцієнт форми кристаліту дорівнює 0,9; λ – довжина хвили рентгенівського випромінення, в даному разі 0,154нм для Cu аноду; β – кутове розширення рефлексу при $\theta_m$, (обраховується cosθ, як половина його ширини на піввисоті).

З таблиці 2.в. видно, що склад композитів та магнітне поле впливають на повздовжні розміри кристалітів органічної ($2\theta=6^o11'$) та неорганічних ($2\theta=32^o$) складових. З іншого боку, результати таблиці свідчать, що поява ліганду у складі органічної складової сприяє процесам вторинної кристалізації макроланцюгів АБЦ. Зменшення значень L рефлексу $2\theta=32^o$ ми пов'язуємо частково з орієнтацією кристалічних площин вздовж магнітного поля, що обумовлює часткове уширення рефлексу. Кристаліти АБЦ більш чутливі як до складу композиту, так і до дії магнітного поля: накладання ПМП на розтоп та його орієнтаційний вплив на полярні групи забезпечує зростання повздовжніх розмірів кристалітів їх структури в стані високоеластичності дією ПМП не привело до суттевих змін у електропровідності. Навпаки гетероатомність циклів АБЦ і їх присутність у бічних фрагментах макроланцюгів можуть сприяти процесам переносу електронів. Це приводить до того, що під дією МПМ формується структура, де руйнуються пастки електронів і провідність зростає з частотою. Що підтверджується результатами частотної електропровідності зразків ПУ, АБЦ на металовмісних кополімерів основі $F_2O_3$ як вихідних так і підданих полю.

Дослідження методом діелектричної спектроскопії зразків показали, що на частотну залежність tgδ – діелектричних втрат накладається відмінність фазового складу кополімерів та особливості формування зразків в присутності наповнювачів різної природи. Встановлена залежність зберігається і для вихідних кополімерів складу АБЦ60Fe40 і АБЦ40Fe60. Цей результат можна вважати неочікуваним

оскільки збільшення на 20% вмісту $Fe_2O_3$ у складі полімеру приводить до зменшення провідності кополімеру на 2 порядки. Пояснити це можна тим, що ґратки ліганду оксиду металу є пасткам и для вільних електронів, і падіння провідності відбувається за рахунок зростання концентрації пасток та частково за рахунок зменшення провідної фази.

Феромагнітна природа одного з лігандів і його висока здатність до взаємодії з магнітним полем приводить до того що провідник даного складу (провідність σ від $2 \cdot 10^5$ до $2 \cdot 10^7$ См/м) перетворюється у діелектрика, провідність змінюється від $1{,}6 \cdot 10^8$ до $2 \cdot 10^9$ См/м з лінійною функцією провідності. Такий результат дає можливість створення на основі кополіуретанів, наповненних оксидами різної природи перемикачів електричного струму, які будуть управлятися за допомогою алгоритму магнітного поля «ТАК/НІ».

**ВИСНОВКИ**

Таким чином, рентгенографічні дослідження металовмісних кополімерів показали, що природні ліганди на основі оксиду заліза утворюють кристалічні ґратки, сингонії яких відповідають індивідуальній сполуці $F_2O_3$, але відрізняються від останньої як міжплощинними розмірами, так і розподілом інтенсивності рефлексів.

Дослідження діелектричної спектроскопії показали, що частотна залежність кута tgδ визначається фазовим складом і полярністю органічної складової кополімеру. Накладання ПМП на металовмісний кополімер сприяє уніфікації процесу об'ємної релаксації. За результатами дослідження струмопровідності зроблено висновок про можливість створення на основі досліджених кополімерів перемикачів струму, які управляються ПМП.

**Цитована література**

1.Віленський В.О., Штомпель В.І, Керча Ю.Ю. та ін.//Укр. хім. журн. - 1994.-60, №10.- С.723-727.

2.Штомпель В.І, Віленський В.О., Керча Ю.Ю. та ін.//Укр. Хім. Журн.- 1995. 61 №2.-С.53-58.

3.Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Гончарова Л.Б. та ін.//Укр. хім. журн.- 1989.- 55, №4.- С.424-428.

4.Дронова Л.І., Кокорева А.В., Карасьова Т.М., Давидова О.В. // Високомолек. Сполуки.-Сер.А.-1990.-32.№8.-С1720-1725.

5.Мілаєва Е. Р., Рубежов О.З., Прокофьєв О.А., Охлобистін О.Ю.//Успіхи хімій.-1983.-Вид.10.-С.1638-1673.

6.Мамаєва Є.Р., Дронова Л.В., Давидова Є.В., Карасева Т.М.,// Лакофарбні матеріали.-1987.=№5.-С.33-36.

7.Віленський В.О., Глієва Г.Є., Гончаренко Л.А., Керча Ю.Ю. та ін. // Укр. хім.журн..-2000.-66, 311.-С. 56-61.

8.Купорев Б.О., Віленський В.О., Гончаренко Л.А., //Високомолек. Сполуки., Сер.-В. 2001. -43.- №3.- С.536-541.

9.Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Глієва Г.Є. // Укр. хім. журн.-2004.-70.- №2.-С.119-124.

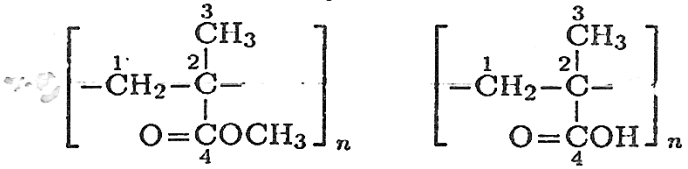
10.Гіньє А. Рентгенографія кристалів. Теорія та практика [пер. з франц. Є.М. Бєлова та ін. під ред. М. В. Бєлова] – М. Фізмат вид. 1961

## Практичний додаток 3. Структура та теплоємність поліметакрилової кислоти, синтезованої в постійних магнітних полях.

*За матеріалами наукових праць автора*
*Віленський В.О., Гончаренко Л.А. // Доповіді Національної академії наук України. 2001, - №9 - С.137-140.*

Раніше при дослідженні структури та властивостей поліметилметакрилату (ПММА), синтезованого з розчину в постійних магнітних полях (ПМП) напруженістю (Н) l- $6 \cdot 10^5$А/м [1-4], нами було показано, що вплив поля на структуру ПММА можна поділити на три рівні. Значення напруженості ПМП в $4 \cdot 10^5$А/м відповідає його резонансу відносно вихідної реплікації зростаючого полімерного ланцюгу; при $H=2 \cdot 10^5$А/м магнітне поле є елементом збурення процесу радикального формування ланцюгу ПММА, і при $H=6 \cdot 10^5$А/м поле набуває якості чинника управління процесом полімеризації.

Розрахунки дипольних моментів ($\mu_i$) елементарних ланок метилметакрилату (ММА) та метакрилової кислоти (МАК), що виконали з залученням програми «HyperChem 5.02": $\mu_{ММА}$=0,143D і $\mu_{МА}$= - 0,299D показали, що дипольні моменти сполук є протилежно направленими відносно вісі С1– С2 атомів ланцюгу головних валентностей.



Зрозуміло, що ці розбіжності у властивостях вихідних мономерів визначили нашу зацікавленість до синтезу поліметакрилової кислоти.

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА**

Для виконання синтезу в ПМП плаский двогорловий реактор вміщували між полюсам постійного магніту, напруженість поля якого в синтезах становила: Н= 0, 1, 4, $6 \cdot 10^5$А/м. Діаметр полюсів електромагніту 70мм, відстань між полюсами 36мм, схема якого наведена на рис.3.а.

Поліметакрилову кислоту (ПМАК) [5] синтезували методом радикальної полімеризації у 10% -ному водному розчині при температурі 353К та безперервному перемішуванні реакційного середовища протягом 3-х годин. Мономер МАК попередньо очищували перегонкою при 310К під залишковим тиском 1,3кПа. Ініціатор полімеризації – *персульфат амонію* $(NH_4)_2S_2O_8$ – очищували перекристалізацією з спиртового розчину; концентрація ініціатора становила 0,02 моля щодо мономеру. Після

завершення синтезу згусток ПМАК промивали гарячою дистильованою водою (353К), сушили протягом 24год на повітрі, потім при 323К досушували у вакуумі до постійної ваги полімеру.

Зразки полімерів у вигляді пластинок вивчали методом розсіювання рентгенівських променів у області великих кутів (5-40°) з використанням $Cu_{K\alpha}$- випромінення та Ni- фільтру. Криві дифракції нормували на товщину зразка та коефіцієнт поглинання.

Температурну залежність питомої теплоємності зразків досліджували методом ДСК у області температур 290-550К при швидкості нагрівання зразка 2град/хв; маса зразка становила 0,1г.

**РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ**.

Аналіз змін структури полімеру ПМАК, отриманий радикальним синтезом у вищезазначених умовах, доцільно почати розглядати з рентгенографічних результатів. Дифрактограми зразків ПМАК, синтезованих у магнітному полі різних напруженостей, наведено на рис.3.а. При порівнянні дифрактограм полімерів, синтезованих у звичайних умовах (кр.1) та в ПМП з $H=6\cdot10^5$А/м (кр.2) видно, що вихідна структура полімеру зазнала змін. На дифрактограмі (2) змінилося положення максимумів 2θ–14°54', ~26° та 30°54' та інтенсивність основних рефлексів вихідної кристалічної структури, а також з'явились нові рефлекси в області кутів 2θ 8°31', 11°46' та 15°30'.

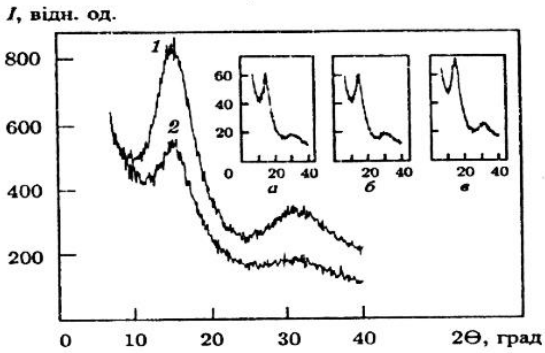



*Рис. 3.а. Дифрактограми рентгенівських промені на зразках ПМАК: вихідної (крива 1) та ПМАК, синтезованої в ПМП з $H=6\cdot10^5$А/м (крива 2); $1\cdot10^5$ (а); $2\cdot10^5$ (б); $4\cdot10^5$ (в).*

Рис. 3.а. (а-в) дозволяє стверджувати, що поява нових рефлексів – це прояв формування нової кристалічної структури у складі ПМАК, яке відбувається під впливом ПМП напруженістю $1\cdot10^5$А/м. Подальше зростання напруженості поля супроводжується несистемною зміною інтенсивності рефлексів у області кутів орторомбічну сингонію, а конформація макроланцюгу – спіраль типу 5/2 (на один оберт спіралі припадає 2,5 асиметричні ланки метакрилової кислоти) [6], тоді зміна параметрів спіралі під впливом ПМП на формування макроланцюгу ПМАК

цілком може бути причиною зміни кутового положення та інтенсивності основних і новоутворених рефлексів. Підтвердженням даного висновку є результати дослідження питомої теплоємності ($C_p$, кДж/кг К) зразків (рис.3.б.).

З аналізу термограм (рис.3.б.) вихідного зразка (крива1) видно, що, згідно з даними роботи [6], ПМАК є частково кристалічний полімер, температура склування ($T_c$) якого знаходиться в інтервалі температур від 325 до 383К і температурна область плавлення ($T_{пл}$) становить 465-522К.

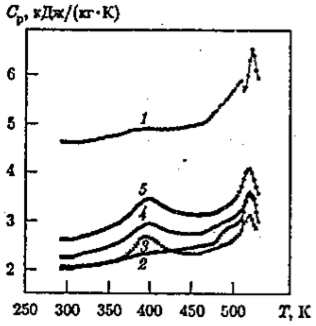



*Рис.3.б. Температурна залежність $C_p$ зразків ПМАК: 1-вихідна; 2-синтезована в ПМП з напруженістю $H=1\cdot10^5$; 3- $2\cdot10^5$; 4- $4\cdot10^5$; 5- $6\cdot10^5$А/м.*

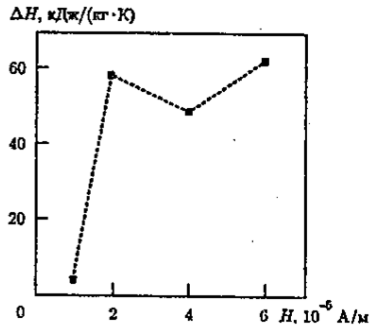



*Рис.3.в. Залежність ентальпії ΔH(кДж/моль) плавлення кристалічної фази ПМАК, сформованої в ПМП різної напруженості магнітного поля.*

Криві 2-5 дозволяють простежити зміни, які відбулися з упакуванням макромолекул ПМАК при її синтезі в полях різних напруженостей. Основний результат синтезу МПАК в полі $H=1\cdot10^5$А/м той, що новий полімер (кр.2) відзначається більшою щільністю пакування макромолекул. При цьому спостерігається зміщення $T_c$ у бік високих температур і розмивання піку $T_{пл}$ при 505К (порівняй криві 1, 2 на рис.3.б.), що є, на нашу думку, результатом плавлення дефектів кристалітів ПМАК. Перехідним станом є структура ПМАК, сформована під впливом $H=2\cdot10^5$А/м (крива 3 на рис.3.б.). При такому значенні напруженості поряд з основною структурою сформована нова, більш дефектна, з інтервалом плавлення від 353 до 394К. Доказом того, що формування нової структури відбувається паралельно з основною, є зменшення інтенсивності високотемпературного фазового і часткове зниження температури фазового переходу «кристал – рідина». Наступні вищі значення напруженості ПМП приводять до чіткішого розділу фаз за рахунок поглинання дефектів основної структури структурою, що сформувалась під впливом ПМП.

Зміни у складі кристалічної структури спонукали оцінити вплив напруженості ПМП на величину ентальпії плавлення ($\Delta H_{пл}$) кристалічної

структури, індукованої дією магнітного поля. З рис.3.в. витікає, що вже при $H=1\cdot10^5$А/м формується нова кристалічна фаза з низьким ступенем впорядкування. Однак процес формування нової структури різко зростає в полі напруженості $H=2\cdot10^5$А/м. Аналіз змін $\Delta H_{пл}$ при напруженості від $2\cdot10^5$А/м до $6\cdot10^5$А/м дозволяє припустити, що в даних умовах має місце конкуренція між процесами формування макроланцюгів за механізмом статистичного (вільного) підходу мономеру до реакційного центру і за механізмом, коли мономер орієнтований (поляризований) полем. Оскільки $T_{пл}$ фази, сформованих дією полів, істотно нижча за $T_{пл}$ основної фази, можна стверджувати. що сформована полем має внутрішні напруги.

**ВИСНОВКИ**

Таким чином, проведене дослідження показує, що в поліметакриловій кислоті, синтезованій в ПМП різної напруженості, вже при $H=1\cdot10^5$А/м починається формування нової кристалічної структури. Аналіз рентгенографічних даних та результати калориметричних досліджень дозволяють стверджувати, що індукована магнітним полем структура відрізняється від вихідної конформацією ланцюга та щільністю його пакування у кристалітах. З аналізу залежності величини $\Delta H_{пл}$ кристалічної фази від величини напруженості ПМП зроблено висновок про паралельний перебіг процесів росту макроланцюгу як за статистичним механізмом, так і індукованим постійним магнітним полем процесом в реакціях синтезу за радикальним механізмом.

**Цитована література**

1.Віленський В.О., Гончаренко Л.А., Петров В.В., Дослідження структури та властивостей поліметилметакрилату, синтезованого в магнітному полі різної напруженості// Збір. пр .з техн. хімії. Київ,1997. – С.27-30.

2.Віленський В.О., Гончаренко Л.А., Петров В.В. Вплив на радикальну полімеризацію поліметилметакрилату магнітного поля різної напруженості: структура та властивості одержаних полімерів // Доп. НАН України -1998.-№2.- С.156-160.

3.Віленський В.О., Гончаренко Л.А., Особливості будови поліметилметакрилату, синтезованого в постійному магнітному полі // Міжнародна конф. «Перспективні матеріали». - Київ, 1999 (Препрінт НАН України, Ін-т. Проблем. Матеріалознавства.

4.Віленський В.О., Гончаренко Л.А. Вплив старіння на структуру та теплоємність поліметилметакрилату, синтезованого у постійному магнітному полі.//Укр. хім. журн.2001.-№5/6.-С.120-123.

5.Дацко П.В., Пущина Н.А., Гаврилюк М.П., Шевчук А.В. Кінетика кополімеризації метакрилової кислоти та метилметакрилату // Наук.-техн. Збір.«Проблеми. високого друку». - Львов, 1984. - С.113-117.-(Препр. УкрНДІ Поліграф. Промисловості)

6. Привалко В.П. Властивості полімерів у блочній будові. Довідн. з фіз.хімії полімерів / За ред. Ю.С. Ліпатова.

## Практичний додаток 4. Вплив поліуретанової матриці на структуру та властивості поліанілінових композитів

*За матеріалами наукових праць автора*

*Переклад українською з мови оригіналу.*

*Віленський В.О., Гончаренко Л.А. //Високомолек. Сполуки, С. А, 1999, Т.41, №10. С.1636-1641.*

На теперішній час значна увага приділяється полімерним провідникам струму і особливо поліаніліну в різних допованих формах та його кополімерам [1-5]. Потрібно зазначити, що широке використання поліаніліну (ПАНі) в електронній, електротехнічній, оптичній і інших передових напрямках промисловості обмежується складностями технології переробки названого полімеру. Одним з шляхів вирішення технологічної проблеми ми бачимо синтез ПАНІ на полімерних матрицях, наділених властивостями гідрофільності, полярності, рівноважної гнучкості ланцюгу і таке інше [6-9]. Вирішення проблеми можливо, якщо використовувати сегментовані поліуретани (СПУ) в якості матриці для синтезу ПАНі. З метою перевірки цієї ідеї в даній роботі синтезували поліанілін в середовищі поліуретанів, які відрізнялись будовою діізоцианатного фрагменту та подовжувача ланцюгу жорстких сегментів. Метою роботи було дослідження структури та властивостей створених композицій.

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА**

Поліанілін синтезували відповідно до роботи [10] у присутності порошкоподібних СПУ:ПУ-1 на основі оліготетраметиленгліколю з М=1000 г/мол (ОТМГ-1000- гідрофільна складова) та 4,4'-дифенілметандіізоціанату (4,4'-ДФМДІ) та 1,4-бутандіол (1,4-БД) (гідрофобна складова); ПУ-2 на основі ОТМГ-1000 –гідрофільна складова, суміші ізомерів 2,4- та 2,6толуілендіізоціанату та 3,3'-дифенілметандіаміну (гідрофобна складова). Матрицю вносили в реакційну суміш у співвідношенні 1:1;2:1; та 4:1 до аніліну, для запобігання флотаційних впливів порошки СПУ вакуумували у водному дистиляті. Отримані полімерні композити відмивали дистильованою водою і видаляли залишки води сушінням при 330К та вакуумі до досягнення постійної ваги зразками. Зразки у вигляді пігуль, пресованих під тиском 10МПа при температурі 295К, досліджували методом рентгенографії під великими кутами розсіювання на устаткуванні ДРОН-4-07 ($CuK_\alpha$, Ni-фільтр). Електропровідність композицій визначали у комірках типу сендвіч з питомим тиском на зразок 0,1 МПа; для дослідження V/A-характеристик залучали Мікровольт-наноамперметр Ф-316 та цифровий вольтметр В-7-32. Термомеханічний аналіз зразків проводили на устаткуванні, (див. тему 17цього підручника) в інтервалі температур 273-523К при питомому навантаженні на зразок 0,3МПа. Температурну залежність питомої теплоємності $C_p$(кДж/кг·К) композиції досліджували методом ДСК, в температурному інтервалі 173-423К; наважка зразка становила 0,1г, швидкість нагрівання зразка 2-2,5град/хв.

**РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ**

Рівноважну жорсткість ланцюгу ПАНі, ПУ-1 та ПУ-2 оцінювали за формулою [14]

$$\sigma^2 = \overline{h_\theta^2}/nl^2, \text{ (4.а)}$$

де $\overline{h_\theta^2}$ – середньоквадратична довжина між кінцями незбуреного ланцюгу полімеру; n – число зв'язків у повторювальній ланці полімеру; $\bar{l}^2$ – середньоквадратичне значення довжини зв'язку в ланці полімеру.

Розрахунки показали, що рівноважна жорсткість ланцюгу поліаніліну σ = 10,5, тоді как як у ПУ-1та ПУ-2 відповідно становить 2,06 та 2,09, тобто суттєво менше. Так як ПУ-1 и ПУ-2 – це аморфні полімери, і тому не можуть мати епітаксіальних факторів впливу на процеси структуроформування у ПАНі та в поліуретані. В цьому зв'язку ми очікували, що адитивна форма дифракційної картини полімерної композиції ПУ: ПАНі=1:1 (рис.4.а., кр.2), отримана з передбаченням об'ємного внеску аморфного ПУ-1(крива 1), має бути близькою до дифракційної кривої 3 реальної композиції даного складу. Рисунок 4.а. кр.1 свідчить, що в полімерній композиції слід очікувати присутність кристалічних максимумів в областях кутів 2θ~7°,15°,20° та 30°, інтенсивність яких повинна зменшуватись пропорційно до вкладу кристалічної складової в композиції. Рис.4.б. дає можливість оцінити, як міняється реальна дифракційна картина в залежності від будови поліуретану і складу композиції. Зміни в дифракційних кривих полімерної композиції, в складі яких послідовно зростає частка ПУ-1 (криві 1-3, в цілому збігаються з прогнозованими, хоча в композиції ПУ-1-ПАНі=1:1 інтенсивність максимумів при 2θ ~20° та 25°суттево більше очікуваної, а ширина максимумів на половині висоти Δθ/2 менша, ніж на адитивній кривій.

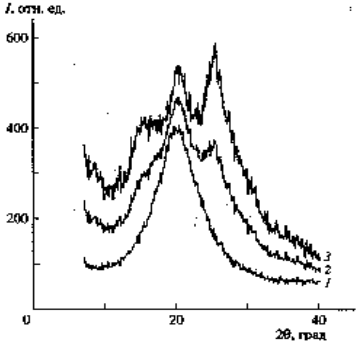



*Рис.4.а. Дифрактограми рентгенівських променів на зразках:1ПУ-2; 2-аддитивна кривая ПУ-2:ПАНі; 3-ПАНі*

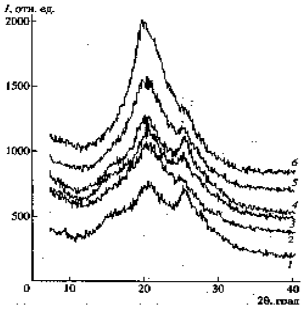



*Рис.4.б. Дифрактограми рентгенівських променів на зразках:1ПУ-2; 2-аддитивна крива ПУ-2:ПАНі; 3- ПАНі*

Це означає, що ПУ– матриця сприяє довершенню кристалітів ПАНі в процесі росту та пакуванню ланок його макроланцюгів. Зменшення удвічі частки ПАНі в композиції ПУ-1: ПАНі=2:1 (рис.4.а. кр.2) приводить до того, що дифракційна картина відповідає очікуваній, але для складу 1:1.

Заміна ПУ-1 на ПУ-2, полярність жорсткого блоку, якого охарактеризована вище, викликала значні зміни в прояві кристалічної складової композиції, як це видно з кривих 4 та 5 на рис.4.б. Послідовне збільшення частки ПУ-2 у складі композиції не відповідає поступовому переходу до її аморфізації. В композиціях ПУ-2:ПАНі=1:1 и ПУ-2: ПАНі=2:1 (рис. 4.б., кр. 4, 5) послаблення кристалічної фази супроводжується одночасним зміщенням максимумів 2θ ~15° и 25° в малокутову область розсіювання. Суттєво, що в композиції ПУ-2: ПАНи=4:1 (рис.4.б., кр.6) знову посилюється прояв кристалічної фази. Цей результат ми пояснюємо тим, що відбувається прояв термодинамічної несумісності цих полімерів і перш за все в складі міжфазних шарів зустрічаються не тільки окремі сегменти компонентів, але й елементи внутрішньо ланцюгової несумісності поліуретану та поліаніліну.

Зупинимось на практично значимій частині нашого дослідження електропровідності композиції на основі ПУ-діелектрика та ПАНі-органічного провідника струму. Ми відмічали відмінності цих полімерів, і саме через ці відмінності виникала необхідність у дослідженні V/A-характеристик у двох областях напруги від 0 до 0,1В та від 0 до 1,0В.

Вибір інтервалів напруги зумовлений дослідженням про існування пасток вільних електронів різної глибини та їх впливу на форму V/A характеристик. На рис.4.в. наведено такі характеристики композиції ПУ-2-ПАНі. Велика струмопровідність ПАНі не дозволяє відобразити його В/А характеристику в цілому, але закономірність струму vs напруга є лінійна, відповідає закону Ома.

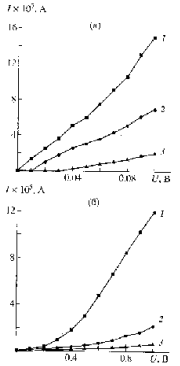



*Рис.4.в. Вольт-Амперні характеристики композицій ПУ-2:ПАНі під напругою 0.1В. б- ПУ-ПАНі =1:1 (1), 2:1 (2) и 4:1 (3)*

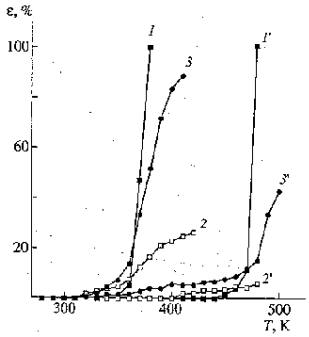



*Рис.4.г. Термомеханічні дослідження композицій: ПУ-1 (1), ПУ-2(1') ПУ-1(2,3) и ПУ-2 (2',3') з поліаніліном состава 1:1(22'); 4:1 (3,3')*

Крива 1композиції ПУ-2: ПАНі=1:1 проявляє квадратичну залежність I vs V з точками перегибу 0,05 0,08, що вказує на існування пасток. Для композиції ПУ-2-ПАНі=2:1 и Пу2-ПАНі=4:1 (криві 2, 3) на наявність пасток вказують бар'єри провідності з глибиною 0,01 і 0,03В.

Перехід до більших значень напруги змінює форму кривих В/А характеристик. Крива струму I на (рис.4.г.) композиції ПУ-2: ПАНі=1:1 виявляє квадратичну залежність струму *vs* напруга, про що свідчить перегин при напрузі у 0,2В, і це свідчить про заповнення пасток вільними електронами. Решта композицій характеризуються класичною залежністю I *vs* V (закон Ома) з деякими відгалуженнями, які супроводжуються поступовим насиченням струмом навантаження.

На рис.4.г. представлені результати термомеханічних досліджень ПУ-1 (1), ПУ-2(1') композиції ПУ-1(2,3) и ПУ-2 (2',3') з поліаніліном складу 1:1(22'); 4:1(3,3'). Навіть побіжного погляду на наведені криві достатньо, аби стверджувати, що композиції ПУ+ПАНі разом з вихідними поліуретанами 1 та 2 заповнюють весь ряд матеріалів, придатних до використання в якості зв'язуючих компонентів композитів, функціональне призначення яких струмопровідність. Дійсно, вихідні дані ПУ-1(Рис.4.г., кр.I) свідчать про його придатність для еластичних плівок, пластин з подовженням ε~100% при $T_{тек}$~100°С; ПУ-2(кр.I') в дійсності поліуретансечовина при ε~100% та $T_{тек}$~220°С, як у всіх ПУ-похідних з розвинутою системою водневих зв'язків.

**ВИСНОВКИ**

На мій розсуд, найбільш придатний для практичного застосування в якості струмопровідних матеріалів - це композиція ПУ-ПАНи=4:1 (кр. 3 и 3'), яка перекриває решту розглянутих матеріалів і може бути запропонована для доопрацювання і використання як струмопровідний матеріал, але без контактів з сонячною інсоляцією.

**Цитована література**

1.Boudreaux D.S., Chance R.R., Wolf J.F.//Chem.Phys. 1980. V.85, №8. P. 4584.

2.Походенко В.Д., Крилов В.А. //Теорет. та Эксперим. Хімія. 1994. Т.30. №3. С.111.

3.Genies Eugene. Pierre Gerard, Santier Chistian, Tsintavis Constantin. Pat.2545494 France.1984.

4.Kogan Ya.I., Fokeyeva L.S., Savchenko V.J.//Synth. Met.1990. V.37. №1-3.P.75.

5.Jtnine A. Conklin, Shu-Chuan Huang, Shiou-Mei Huang. //Macromolecules. 1995. V.28. №19. P.6522.

6.Pallab Banerjee, Broja M. Mondal// Macromolecules.1995. V.11. №28. P.3940

7.Terlezyan L., Ivanova B., Tacheva S.//Eur. Polym. J. 1993. V.29. №7., P.1009.

8. Subramaniam C.K., Kaiser A.B., Gilbert P.W., Wessling B.//Polym. Sci., Polym. Phys.1993. V.31. №11. P.1425.

9.Сайфулліна С.П., Яришева Л.М., Волинський О.Л.//Високомолек. Сполуки Сер.А. 1997. Т.39. №3,С.456.

10.Syohey Tamura. Pat.61-266435Jpn.1985
11.Віленський В.А., Файнерман А.Е., Керча Ю.Ю.//Фізичні методи дослідження полімерів. Київ: Наукова думка. 1981. С.71
12.Годовський Ю.К. Теплофізичні методи дослідження полімерів.М.:1976
13.Привалко В.П. Молекулярна будова та властивості полімерів. Л.: Хімія. 1986.
14.Laridjani M., Pouget J.P., Scherr E.M., MacDiarmid A.G., Jozefowicz.ME., Epstein A.J.//Macromolecules.1992. V.25. №16. P.4106.

## Практичний додаток 5. Isotactic polymerization of α-olefinfs: sterioregulation for different reactive chain ends

*Zambelli Adolfo, Sacchi Maria C., Locateli Paolo, Zannoni Giolio. . Macromolecules, 1982, 15, P. 211-212.**

**The author of the monograph did not apply for permission to respectable journals, where the data of the work were printed, for the reason that he considered them characteristic of scientific directions that form the content of a completely new book in terms of structure.*

As reported in previous paper [1], $^{13}C$-eriched methyls have been detected by $^{13}C$ NMR on isobutyl end groups of isotactic polypropylenes (sample *a*) produced in the presence of catalytic system δ-$TiCl_3$[2]-$Al(^{13}CH_3)_2I$ (system I).

The stereochemical placement of the enriched carbon is mostly threo (or syndiotactic) with respect to the methyl substituent lying four bonds apart (δ methyl).

The stereospecific enrichment of the end groups, albeit lower than the average stereoregularity of the polymer, called for a sort of isotactic steric control of the polymerization, coming from stereospecific nonbonded interactions of the incoming monomer woth the chiral ligand environment of the active site [1]. We have observed similarly enriched end groups in isotactic polypropylene (sample *b*) produced in the presence of catalytic system δ-$TiCl_3$-$Al(^{13}CH_3)_3$-$Zn(^{13}CH_3)_2$ (system II), but in the case, the placement of the enriched methyl carbon is stereoregular. Actually, in the $^{13}C$ NMR spectrum of the just mentioned sample (Figure 1b) one can observe, in addition to the usual resonances for isotactic polypropylene, two more peaks, having very close intensities, at $21,6_4$ and $21,7_3$ ppm from hexamethyldisiloxane. As previously reported [1-4], these resonances are expected for methyl carbons of isobutyl end groups in erythro ($21,7_3$ ppm) and threo ($20,6_4$ ppm) placement with respect to a further δ methyl.

It has also been previously reported [5] that the chemical shift of the quoted methyls is affected by the stereochemical placement of further methyl substituents up to 6 bonds distant. In the fact, four resonances, instead of two, have been detected for the enriched methyl of isobutyl end groups of stereo irregular poly[(3-$^{13}C$) propylene]. The complete assignment of these resonances is reported in Table I according to the literature [4,5].

On the matter it is worthwhile to observe that for both samples *a* and *b* (the spectrum of a is reported in Figure 1a) the resonances at $21,5_4$ and $20,8_7$ ppm are negligible in comparison with those at $21,7_3$ and $20,6_4$ ppm. Therefore, on inspection of Figure 1 and Table 1, one can conclude that for both samples the stereochemical placement of the δ and ζ methyls relative to each other is isotactic to an extent comparable with the average stereoregularity on the whole polymer.

In isotactic polypropylene prepared with the catalytic system δ-$TiCl_3$-$Al(^{13}CH_3)_2Cl$ a stereochemical placement on the enriched metyles like that of sample b [6] was observed.

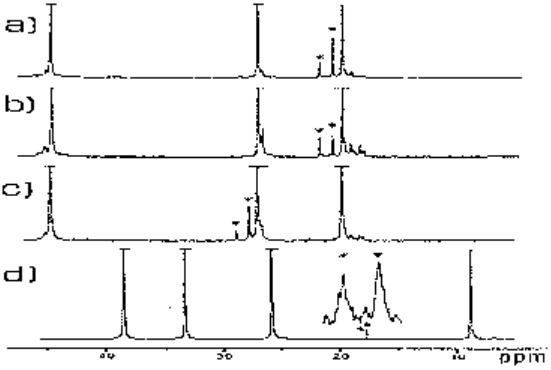



*Figure.1. $^{13}C$ NMR spectra a boiling-heptane-soluble, boiling-pentane-soluble fractions a samples a-c and of the fraction insoluble in boiling diethyl ether of sample d.*

The resonances of the methylene $^{13}C$-enriched carbons of the end groups are marked by star. Chemical shifts are in ppm downfield from HMDS. A 32-fold vertical expansion on a 0,1 ppm/cm scal of the enriched methyl end groups is also reported in the spectrum of high molecular weight poly(1-butene). The spectra of the heptane-soluble fractions are reported instead of those of the residues because the low molecular weight enhances the resonances of the end groups. From the spectra it can be appreciated that the stereoregularity of the fractions is very high (comparable with that of the residues). The unusual solubility in boiling heptane comes from the low molecular weight and from a lack in stereoregularity.

In the spectrum of isotactic poly(1-butene) (Figure 1d) produced in the of catalytic system II, sharp resonances having very close intensities are detected at $18,1_3$ and $17,8_4$ ppm together with to usual resonances of the carbons of the inner monomer units[7] (see Figure 1d). Comparison with the spectrum of 2,4,6-trimethyloctane reported elsewhere [5-7] allows one to assign the quoted resonances to the enriched carbon of (2-$^{13}C$)-2metylbutyl end groups in erythro ($18,1_3$ ppm) and threo ($17,8_4$ ppm) placement with respect to the inner (δ) ethyl substituent: …$CH_2CH(C_2H_5)$ $CH_2CH$ ($^{13}CH_3$) $C_2H_5$.

*Table 1. Chemical Shifts of the Methyl Carbons of Isobutyl End Groups of Polypropylene as a Function of the Configurational Relationships with the Methyls Four δ and Six ζ Bonds Distant*

| Shift, ppm | Config. | Relation Shift. |
|---|---|---|
| 21,76 | δ e | ξ e |
| 21,54 | δ e | ξ t |
| 20,87 | δ t | ξ e |
| 20,69 | δ t | ξ t |
| [a]e=erythro t= threo | | |

Finally, predominant threo placement of enriched methylene carbon is detected for (3-$^{13}$C)-2methylbutyl end groups in isotactic polypropylene (sample *c)* produced in the presence of the catalytic system δ-$TiCl_3$-Al($^{13}CH_3$)$_3$-Zn($^{13}CH_2CH_3$)$_2$ (system IV) (see Figure 1c). In fact, the resonances at 27,7$_2$ and 28,8$_2$ ppm of the spectrum of Figure 1c. are due to the enriched $C_3$ of the 2-methylbutyl groups threo and erythro, perspectively, with regard to the δ and ζ methyls: …$CH_2CH(CH_3)CH_2CH$-$(CH_3)CH_2CH(CH_3)^{13}CH_2CH_3$. Here again the assignment is achieved by comparison with the spectrum of suitable model compound reported previously [5].

These puzzling experimental facts concerning the stereochemical placement of enriched carbon on the end groups of isotactic polymers can be rationalized as follow:

**EXPERIMENTAL SECTION.**

Regents. δ-$TiCl_3$ (HRA Stauffer) was purified by extraction with boiling toluene.[9] Enriched 50% Al($^{13}CH_3$) was prepared starting from aluminum turning and enriched $^{13}CH_3I$ according to the literature [8-11] Al($^{13}CH_3$)$_2$Cl was prepared by exchange of Al($^{13}CH_3$)$_3$ with $AlCl_3$. Enriched 60% Al($^{13}CH_2CH_3$)$_3$ was prepared via Grignard preparate and $AlCl_3$ [12] ]starting from enriched $CH_3{}^{13}CH_2I$.

$Zn(CH_3)_2$ and $Zn(CH_2CH_5)_2$ were prepared from the corresponding trialkylaluminum compounds and $ZnCl_2$ [13]. Due to the fast exchange between dialkylzinc and aluminum compounds [14], enrichment of $Zn(CH_3)_2$ and $Zn(CH_2CH_3)_3$ and Al($^{13}CH_2CH_3$)$_3$, respectively.

The fractionation of polymers with boiling solvents and the determination of the viscosimetric-average molecular weight of the fractions were performed according to the literature [14,15].

$^{13}$C NMR analysis of the polymers dissolved in 1,2,4-trichlorobenzene containing 1% of hexamethyldisiloxane (HMDS) as an internal standard was carried out at 140$^o$C in the PFT mode a Bruker HX-90 spectrometer operating at 22.63 MHz.

**Cited literature**

1.Zambelli A., Locatelli P., Sacchi M., Rigamonti E. Macromolecules 1980. 13. 798.

2.Natta G., Corradini P., Allegra G. J. Polym. Sci. 1961. 51. 399.

3. The methyl is one of the second propene unit entering the chain since insertion of the monomer on the methyl-carbon bond of the reactive end is primary.
4. Zambelli A., Locatelli P., Rigamonti E., Macromolecules 1979. 12.156.
5. Zambelli A., Locatelli P., Bajo G., Macromolecules. 1979. 12. 154.
6.Unpublished results.
7.Bunn A., Cudby M. E., Polymer 1976. 17. 548.
8.For deeper discussions of the matter see: original articles authors.
9.Natta G., Pasquon I., Zambelli A., Gatti G. J. Polym. Sci. 1961. 51. 387.
10.Kahara Y., Koiwa H., Keii Y. Macromol. Chem. 1975. 176. 2159.
11.Zigler K. ACS Monogr. 1960. No147, 197.
12.Zigler K. Italian Patent 5675-77, 1957.
13.Natta G., Giachetti E., Pasquon I., Pajaro G., Chim. Ind. (Milan)1960, 42, 1091.
14.Natta, G.; Morand, G.; Grespi, G.; Moraglio, G. Chim. Ind. (Milan) 1957, 39, 275.
15.Moraglio, G.; Chim. Ind. (Milan) 1959, 41. 879.

## Практичний додаток 6. Дослідження методом Фур'є-ІЧ спектрів хімічної взаємодії між реакційноздатними полімерами при синтезі термоеластопластів

*Толстов О.Л. (фрагмент дисертації на здобуття наукового ст. канд. хім наук ІХВС-2005 з дозволу проф. д.х.н. Файнлейба О.М.).*

**ВСТУП**

Синтез поліетилен/ каучукових систем з властивостями термоеластопластів на основі поліетилену високого тиску (ПЕВТ) та полібутадієну-1,4 (ПБ) або полі(бутадієн-ко-α-метилстиролу) (ПБМС) проводили відповідно до методик, описаних в [1-4], при співвідношенні поліетилен/каучук 60/40 мас.%. Через те, що ці полімери є термодинамічно несумісними, тому для таких систем використовують методи покращення їх сумісності (компатибілізації) – а саме реакційної компатибілізації шляхом введення до кожного з компонентів сумішей реакційноздатних полімерів (кополімерів етилену та каучуку), здатних взаємодіяти на межі розділення фаз. Використовували наступні реакційноздатні кополімери етилену: полі(етилен-ко-гліцидилметакрилат) (ПЕ-ко-ГМА), полі(етилен-ко-акрилова кислота) (ПЕ-ко-АК), полі(етилен-ко-вінілацетат-ко-акрилова кислота) (ПЕ-ко-ВА-ко-АК). В якості реакційноздатних каучуків використовували полібутадієн з функціональними епоксидними групами (ПБ-Е), карбоксильними (ПБ-СООН), ізоціанатними групами (ПБ-NCO) та аміногрупами (ПБ-А). Окрім цього, були застосовані методи хімічної зшивки каучукового компоненту в динамічних умовах в розтопі термопластичного полімеру з використанням наступної реакційної суміші: сірка, біс-(2-бензотіозоліл)дисульфід, оксид цинку та стеаринова кислота відповідно до рекомендацій [5-12].

## РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дослідження хімічної взаємодії між функціональними групами вище представлених полімерів в процесі синтезу ПЕНГ/ПБМС термопластичного полімеру оцінювалось методом Фур'є-спектроскопії.

Аналіз результатів спектральних досліджень зразків ПЕНГ/ПБМС та аналогічної системи, що включає компатебілізуючу пару ПЕНГ/ПБМС+ПЕ-ко-ГМА/ПБ-NCO термоеластопластів, як про це свідчить див. рис.6.а., відбувається утворення прищепленого кополімеру розгалуженої будови. На ФТІЧС спектрі модифікованої системи присутня смуга поглинання νOH при частоті 3605см$^{-1}$, як свідчить про розкриття епоксидних груп ПЕ-соГМА, і смуги поглинання 1164см$^{-1}$, як відповідає валентним коливанням C-N-групі третинного аміну. Відсутність на спектрі поглинання епоксидних груп (~1250 та ~865 см$^{-1}$) та HN-угрупувань вторинного аміну у частині спектру 3400-3300 та області 1140см$^{-1}$ свідчить про коректність даного висновку.

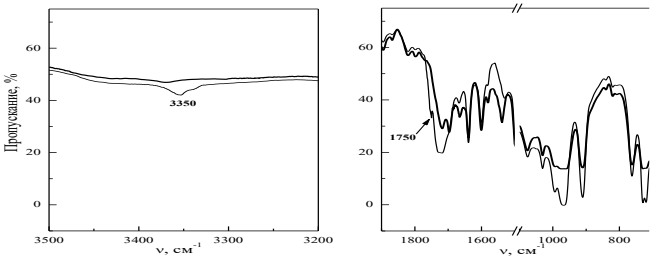



*Рис.6.а. ІЧ-спектри пропускання зразків ТЕП: (+) ПЕНГ/ПБМС; (–) ПЕНГ/ПБМС + ПЕ-ко-ГМА/ПБ-NCO.*

При досліджувані сполук ПЕНТ/ПБМС та ПЕНТ/ПБМС +ПЕкоГМА/ПБ-NCO ТЕП, спектри яких показують, що при хімічній взаємодії епоксидних груп ПЕ-ко-ГМА та ізоціонатних ПБ-NCO відбувається розкриття епоксидного циклу (зникнення смуги валентних коливань νC-O-C при 865см$^{-1}$) та поява смуги поглинань νC=O – оксазолідінового кільця частотою ~1750 см$^{-1}$, що вказує на формування прищепленого кополімеру розгалуженої будови (рис.6.б.).

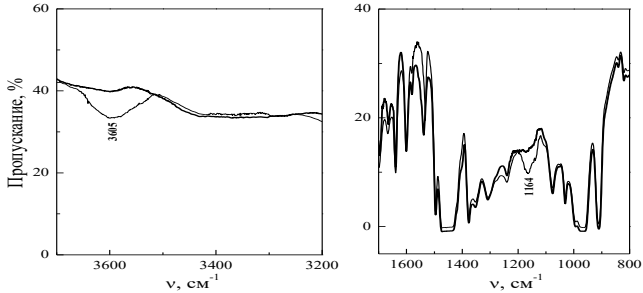



*Рис.6.б. ІЧ-спектри пропускання (+) ПЕНГ/ПБМС и (–) ПЕНГ/ПБМС+ПЕ-ко-ГМА/ПБ-А ТЕП.*

Також потрібно звернути увагу на появу смуги νN–H слабкої інтенсивності карбамідних груп при 3350 см$^{-1}$, що. вірогідно, обумовлено побічною реакцією частини NCO-груп з вологою присутнього повітря, або залишками у вихідних сполуках.

Щоб оцінити результати впливу полімераналогічних синтезів на в'язкості характеристики отриманих ТЕП, потрібен порівняльний аналіз реологічних властивостей вихідної ПЕНГ/ПБМС системи та аналогічної композиції, що містить ефективні компатибілізуючи додатки (Рис. 6.в.)

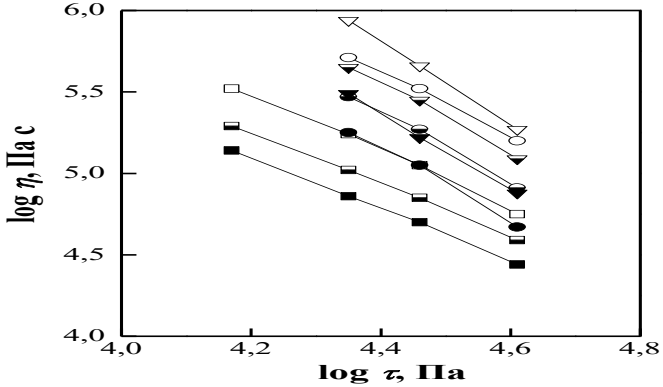



*Рис.6.в. Залежність ефективної в'язкості (η) від напруги зсуву (τ) при температурі 140°С (пусті позначки), 160°С (напівпусті позначки) та180°С (закриті позначки) для: ПЕНГ/ПБМС; ПЕНД/ПБМС+ПЕ-ко-ГМА/ПБ-NCO та ПЕНГ/ПБМС+ПЕ-ко-ГМА/ПБ-А ТЕП.*

Реологічні дослідження показали, що значення в'язкості (η) зразків ТЕП складу ПЕНГ/ПБМС+ПЕ-ко-ГМА/ПБ-NCO та ПЕНГ/ПБМС+ПЕ-ко-ГМА/ПБ-А вище на ~8% та ~11%, відповідно, в порівнянні з немодифікованим зразком ТЕП.

Також встановлено, що величини енергії активації $E_a$ вище у зразків ТЕП, отриманих з використанням пар ПЕ-ко-ГМА/ПБ-NCO ($E_a$=47,5 кДж/моль) та ПЕ-ко-ГМА/ПБ-А ($E_a$=35кДж/моль) в порівнянні із зразком що не був модифікований ТЕП ($E_a$=24,9 кДж/моль)

Приймаючи до уваги отримані результати, є всі підстави зробити висновок, що при синтезі даних композиційних матеріалів епоксидні групи ПЕ-ко-ГМА реагують на межі фаз з ізоціанатними групами ПБ-NCO або амінними групами ПБ-А. Це забезпечує утворення відповідних прищеплених кополімерів розгалуженої будови.

**ВИСНОВКИ**

Проведені дослідження показали, що для отримання наповнених ПЕВД (ПЕНД)/ЕПДК/ЕН ТЕП з корисним комплексом властивостей доцільно виконувати модіфікацію еластомерного наповнювача бітумом. Останній є мультинаціональним реакційноздатним агентом, який забезпечує часткову деструкцію та реактивацію поверхні наповнювача. Він

також приймає участь у формуванні змішаної гібридної ЕПДК/$ЕН_{ТХ}$ або ЕПДК/$ЕН_{ТМХ}$ еластовимірної сітки, яка сприяє суміщенню термопластиної та каучуковох складових ТЕП.

**Цитована література**


1. Spontak R.J., Patel N.P. Thermoplastic elastomers: fundamentals and applications // Current Opinion in Colloid & Interface Sci. – 2000. – Vol. 5, № 5–6. – P. 333–340.
2. Fetters L.J., Morton M. Synthesis and properties of block polymers. I. Poly-α-methylstyrene-polyisoprene-poly-α-methylstyrene // Macromol. – 1969. – Vol. 2, № 5. – P. 453–458.
3. Legge N.R., Schroeder H.E., Holden G. Thermoplastic elastomers; A comprehensive review. – Hanser Publ., New York. – 1987. – 574 p.
4. Nostey A., McGrath J.E. Block copolymers: Overview and critical survey. – Academic Press, New York. – 1977. – 516 p.
5. Pat. 3560593 USA, $IC^5$ C 08 F 015/04. Production of block copolymers / H.L. Hsieh // Publ. 02.02.1971.
6. Pat. 3637554 USA, IC5 C 08 F 019/08, C 08 F 041/12. Polystyrene compositions / C.W. Childers // Publ. 25.01.1972.
7. Sierra C.A., Galan C., Fatou J.G., Parellada M.D., Barrio J.A. Thermal and mechanical properties of poly(styrene-b-ethylene-co-butylene-b-styrene) triblock copolymers // Polym. – 1997. – Vol. 38, № 17. – P. 4325–4335.
8. Pat. 3700633 USA, $IC^5$ C 08 F 019/06, C 08 F 019/08. Selectively hydrogenated block copolymers / M.M. Wald, M.G. Quam // Publ. 24.10.1972.
9. Pat. 3595942 USA, $IC^5$ C 08 F 015/04. Partially hydrogenated block copolymers / M.M. Wald, M.G. Quam // Publ. 27.07.1971.
10. Pat. 3651014 USA, IC5 C 08 G 017/08. Segmented thermoplastic copolyester elastomers / W.K. Witsiepe // Publ. 21.03.1972.
11. Pat. 3763109 USA, $IC^5$ C 08 G 017/08. Segmented thermoplastic copolyesters / W.K. Witsiepe // Publ. 02.10.1973.
12. Pat. 4732948 USA, $IC^5$ C 08 G 008/00. Solid phase polycondensation process for the production of high molecular weight polyetherimide ester polymers / R.J. McCready, J.A. Tyrell // Publ. 22.03.1988.


## Практичний додаток 7. Дослідження реакційноздатних напівпродуктів поліепоксидів і поліуретанів на основі ріпакової олії.

*За матеріалами наукових праць автора.*
*Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Дмитрієва Т.В., Гончаренко Л.А. та інші.*
*Полімер. Журнал, 2011, Т.33, №2. С.165-170.*

. **ВСТУП**

Одним з актуальних напрямків сучасної хімічної технології є пошук альтернативних джерел реакційноздатних мономерів для полімерної хімії. Замінити або покращити традиційні полімери, отримані з

нафтогазової сировини, здатні природні сполуки, зокрема, рослинні олії.[1-6]

Відомо, що молекули рослинних олій (РО) містять три ланцюги етерів жирних (переважно ненасичених кислот загальним числом від 14 до 22 вуглецевих атомів кожен, з'єднаних гліцеридним зв'язком. Кількість подвійних зв'язків (ступінь ненасиченості) може змінюватись від 3,2 до 4,0, залежно від сорту сировини, географічної зони, кліматичних і технологічних умов її вирощування. Метою роботи було вивчення хімічної модифікації ріпакової олії, дослідження її структури та теплофізичних і термічних властивостей реакційноздатних похідних РО.

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА**

У роботі використовували РО ДСТУ 8988-2002 з такими характеристиками: густина 0,915 г/см$^3$, йодне число 110; кислотне число 7,80; еквівалент С=С – груп 0,433. Відомо, що промислова РО містить вільні жирні кислоти, кількість яких залежить від природних чинників і змінюється в межах 4-18%, тому РО піддавали додатковому очищенню, за методикою [7], що наведена в оригінальному примірнику. Очищена РО мала густину 0,919г/см$^3$ і йодне число – 111.

Існує поширений засіб отримання поліолів на основі рослинних олій із епоксидованих комерційних продуктів у присутності металічних каталізаторів. Попередніми дослідженнями було встановлено, що реакцію з розкриття подвійних зв'язків можна спрямувати у бік формування епоксигруп (цільова реакція), або створити умови, за яких побічна реакція окислення оксиранових циклів і утворення гідроксильних груп стане переважною [8-10]. В даному дослідженні РО модифікували двоступінчастим шляхом, а саме, на першому етапі сульфокатіоніт каталізує вибірково реакцію епоксидування РО, тоді як концентрована $H_2SO_4$ в кількості від 1 до 2% до маси водної фази є універсальним каталізатором цього синтезу. Окисник – надоцтова кислота ($CH_3CO_3H$), утворювана *in situ* у присутності водного розчину пероксиду водню ($H_2O_2$) концентрації 30-40%.

У цьому дослідженні РО модифікували двома шляхами. За першим засобом у присутності сульфокатіоніту проводили конверсію подвійних зв'язків у оксиранові цикли[11]. Епоксидований продукт – в'язка світло-жовтого кольору маса мала наступні характеристики: густина 0,828 г/см$^3$, кислотне число 0,87, йодне число 1,61, епоксидне число 5.86 (теоретичне 6,5). За другим – РО модифікували через стадію формування епоксигруп із подальшою конверсією їх у 1,5–2 гідроксильні групи на кожну з –СН–(О)–СН - груп і таким чином досягали поставленої мети. Як каталізатор використовували концентровану $H_2SO_4$. Конверсія оксиранових циклів (СН2–(О)–СН) у ОН –групи підтверджується аналітичними та FTIR-спектроскопічним методами.

Гидроксильований продукт – біла тверда сокоподібна маса, з температурою плавлення 78-80$^o$С, кислотне число 1.68, епоксидне число 0,013, йодне число 7,18, і це свідчило про високе розкриття подвійних

зв'язків і конверсію оксиранових циклів у ОН-групи. На рис.7.а. наведено FTIR- спектри на підтвердження вищесказаного.

**РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖУВАННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ**

На рис.7.а. наведено FTIR- спектри вихідної РО (крива 1) і продуктів модифікації– епоксидованої ЕРО (крива 2) та гидроксильованої ГРО олії (крива 3).

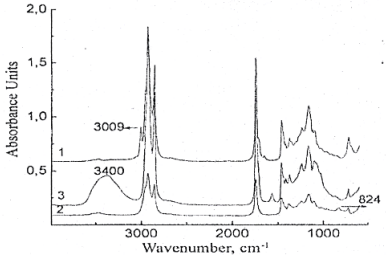



*Рис.7.а. ФТІЧ - спектри зразків РО (1), ЕРО (2) і ГРО (3)*

Наявність на спектрі 1 смуг 3009 та 1654 $см^{-1}$ вказує на ознаки присутності ненасичених зв'язків –CH=CH–. Смуги 2996 та 2885$см^{-1}$ характеризують симетричні та асиметричні валентні коливання $CH_2$–груп. Наявність смуги 1750$см^{-1}$ є проявом валентних коливань карбонільних (–C=O) –груп, які належать залишкам жирних кислот. При окисленні подвійних зв'язків (крива 2) формуються оксиранові цикли з частотою валентних коливань 824$см^{-1}$ наслідком чого є виключення зі спектру смуг поглинання 3009 та 1654 $см^{-1}$. Надто широка смуга з максимумом коливань 3468$см^{-1}$ (крива 3) свідчить про появу ОН-груп, відповідно до чого на спектрі відсутня полоса валентних коливань оксиранових циклів (824$см^{-1}$). Необхідно зазначити, що при зростанні в'язкості продуктів модифікації ГРО погіршується технологічність виділення поліолу з реакційного середовища, що цілком узгоджується з зростанням гідрофільності ГРО через зростання кількості ОН– на повторювальну ланку жирних кислот в порівнянні РО та ГРО.

З метою оцінки термостійкості продуктів модифікації РО було проведено дослідження продуктів РО, ЕРО та ГРО методами термогравіметричного аналізу (ТГА) та диференційно-термогравіметричного аналізу (ДТГА).

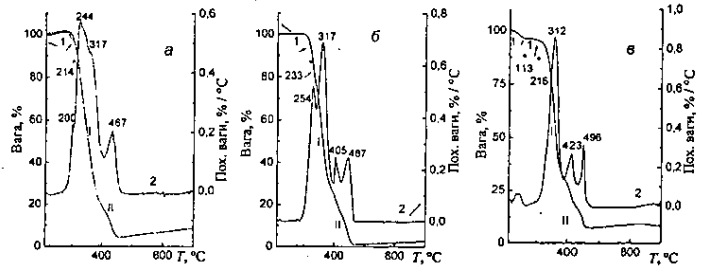



*Рис.7.б. Криві ТГА (1) та ДТГА (2) зразків РО (а). ЕРО (б) та ГРО(в)*

На рис.7.б. (а-в) наведено криві ТГА (1) та ДТГА (2) вихідної РО та продуктів її модифікації. З рис.7.б. можна бачити, що втрата 5% маси РО в повітряній атмосфері відбувається вже при 214°С, сама крива втрати маси містить дві області: в області І в інтервалі температур 175-360°С відбувається лінійний швидкоплинний процес втрати маси, а області ІІ в інтервалі температур 387-510°С нелінійний і з меншою швидкістю. Виходячи з інтенсивності максимумів ДТГ, які характеризують швидкість змін втрати маси РО, цілком вірогідним буде пов'язати перший максимум з руйнуванням ланцюгів РО в місцях естерних зв'язків. Другий максимум, на нашу думку, стосується процесу карбонізації фрагментів ланцюгу РО.

Більшу термостійкість ЕРО (рис.7.б) ми пов'язуємо з появою у складі фрагментів жирних кислот оксиранових циклів, що приводить до зростання температури втрати 5% маси до 233°С. Збереження кута нахилу кривих втрати маси на одиницю температури (порівняй криві ТГА на рис.7.б. (а,б) свідчить, що деструкції піддаються елементи однієї структури. Цікаво відмітити, що розділення максимуму ДТГА на кривій (2а) при температурі 467° на два у зразках ЕРО (крива 2б) та ГРО крива (2в) відповідно 405° і 487° та 423°і 496° слід ідентифікувати як появу у складі тригліцирідів, підданих дії активних сполук, що атакували ненасичені зв'язки, вільних жирних сполук [12].

Дослідження термостійкості поліолів методами ДТГ та ТГА (рис.7.б., в) показало, що в результаті модифікування отримано продукти, в яких зазначена характеристика відрізняється як від вихідної РО (рис. 7.б., а) так і від її епоксидованого аналога (рис. 7.б., б). Перегін на кривій (рис. 7.б., в) у температурній області 113°С свідчить про наявність залишків зв'язаної води. Криві ТГА поліолу й вихідного зразка РО досить подібні, оскільки складаються з двох областей втрати маси (див. вище), проте положення цих областей вказує на те, що наявність РЩ-груп робить ланцюг олігоспиртів чутливішим до дії температури. Це підтверджується тим, що процес зміни механізму руйнування структури поліолу зміщується у низькотемпературну область (357°С), і зростає втрата маси зразка. Максимуми на кривій ДТГ за температур 312, 423 і 496°С є відображенням складності структури ланцюгів.

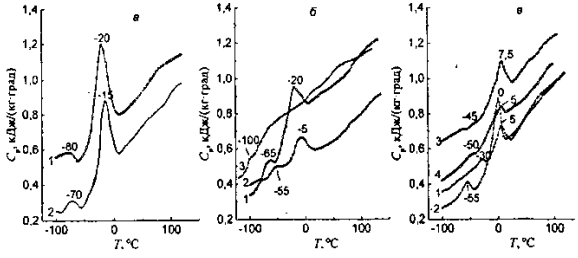



*Рис.7.в. Температурна залежність питомої теплоємності зразків РО: (а)-вихідна РО (1); очищена РО(2); (б)-термомодифікована за температури: 280° (1); 300° (2); 320° (3); (в) гідроксильована: ГРО(1); ГРО 280(2); ГРО(300) (3); ГРО(320) (4)*

Встановлені вище відмінності в структурі та термостійкості РО і продуктів її модифікації було доповнено дослідженнями питомої теплоємності ($C_p$, кДж/кг·град) в інтервалі температур: -120 – +150°С. На рис.7.в. наведені термограми, а в таблиці – аналітичні характеристики температурних переході відповідних зразків. На рис. 7.в., а наведені термограми зразків очищеної РО. Видно, що для цих продуктів характерне існування фазового переходу з максимумом в інтервалі від -15 до -25°С, що підтверджує здатність РО до кристалізації за низьких температур. Очищення РО від вільних жирних кислот (низькомолекулярних складових) приводить до стрибкового зростання теплоємності РО, ентальпії плавлення та тривалості часу фазового переходу

| Зразок | Фазовий перехід | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $T_s$,°С | $T_{max.}$°С | $\Delta T_{пл.}$, град | $\Delta C_p$, кДж/кг·грд | $\Delta H_{пл.}$, кДж/кг | $\tau_{пл.}$, с | $\Delta H/\tau$, КДж/кг·с |
| $РО_{вих}$ | -43 | -15.28 | 28 | 0,5 | 36,2 | 777,8 | 0,05 |
| $РО_{очщ}$ | -58 | -23 | 35 | 0,65 | 55,3 | 972,2 | 0,06 |
| $РО_{280}$ | -68 | -20 | 28 | 0,384 | 24,3 | 777,8 | 0,03 |
| $РО_{300}$ | -35 | -8 | 27 | 0,6 | 11,8 | 750 | 0,02 |
| $РО_{320}$ | - | - | - | - | - | - | - |
| $ГРО_{очщ}$ | -18 | 5 | 23 | 0,2 | 9,6 | 638,8 | 0,02 |
| $ГРО_{280}$ | -23 | 0 | 23 | 0,4 | 18,2 | 638,9 | 0,03 |
| $ГРО_{300}$ | -30 | 5 | 35 | 0,3 | 17,5 | 972,2 | 0,02 |
| $ГРО_{320}$ | -25 | 2 | 27 | 0,2 | 5 | 750 | 0,01 |

**ВИСНОВКИ**

Отже, в результаті проведених досліджень показана можливість поетапної модифікації ріпакової олії з метою створення на її основі реакційноздатних олігомерних продуктів, а саме гліцидилових етерів та поліолів з метою подальшого синтезу полімерів та композитів з підвищеною здатністю до біодеструкції, що сприяє зменшенню екологічного навантаження на довкілля.

**Цитована література**

1.Seniha G.F., Yusuf Y, Tuncer E. A.//Prog. Polym. Sci.-2006.-V.31.-P.633-670.
2.Sharma V., Kundu P.P.//Prog. Polym. Sci. -2006. V.31. -P.983-1008.
3.Sharma V., Kundu P.P.//Prog. Polym. Sci. -2008. V.33.-1199-1215.
4.Perepelkin K.//Fibre Chem.-2005.-V.37.-P.417-430.
5.Tian D. Ross J.S.//Proc. 11th Ann Green. Chem. Eng. Conf.-2007. -P.161.
6.Gejrgogianni K.G., Katsoulidis A.K, Pomonis P.J. et al.//Fuel Processing Technology. -2006. -V.90.-P.1016-1022.
7.Ruiz-Mendez M.V., Posada de la Paz M., Blount B. et. al.// Grassas y Aceites. -2000. -51. №.5.-P.355-360.
8.Guo A., Demidov D., Zhang W., Petrovich Z.S.//J. of Polym. And Environment. -2002.-10. № 1-2.-P49-52.

9.Ionesku M., Petrovich Z.S.//J. of Mater. and the Environment. -2007.-15. №4.-P.237-246.
10. Guo A., Zhang W., Petrovich Z.S.//-2006.-V.41, №15.-P4914-4920.
11.Erhan S.Z., Sheng Hwang H.S.//J. Of Mater. Sci.-2002.-Vol.80. P.177
12.Litvinenko G., Daniluk A., Kasprzycka-Guttman T.I.//J. Am.Oil Chem.Soc.-1999.-76, №6.-P.655.

## Практичний додаток 8. Синтез кополіуретанів на основі похідних целюлози.

*За матеріалами наукових праць автора.*
*Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Глієва Г.Є. Доповіді НАН України 2000, №11 С.189-192.*

**ВСТУП**

Проблема модифікації целюлози та її похідних існує вже понад 50 років [1] і якщо раніше роботи були направлені переважно на вивчення процесів синтезу та дослідження деяких властивостей N- заміщених карбамінових етерів целюлози [2,3], то сьогодні цей напрямок розвивається дуже широко [4-7]. Авторами даного повідомлення раніше вже було досліджено вплив похідних целюлози й температури синтезу на ММ та розчинність поліуретанів (ПУ) на основі целюлози. З метою розширення набору полярних груп, здатних до формування сітки міжмолекулярних водневих зв'язків, використовували етиловий (ЕЕЦ) та діацетиловий (ДАЕЦ) естери целюлози.

Відомо, що реакція спиртів з ізоціанатами відбувається в інтервалі температур 70-90°С, причому на тривалість конверсії функціональних груп спиртів на зразок HO-$R_1$-OH та діізоціанатів OCN-$R_2$ –NCO в уретани будови OH-$R_1$ OCONH-$R_2$-NCO впливає багато факторів [8], як то хімічна будова радикалів $R_1$, $R_2$, каталізатора, полярність розчинника, концентрація реагентів час і температура реакції тощо [9,10]. Для того, щоб виключити вплив ряду таких чинників ми обмежились набором температур 60, 80 та 90°С, однією концентрацією каталізатору – дібутил-ділаурату олова (ДБДЛО) і за діізоціанат було обрано 2,4-толуілендіізоціонат (суміш ізомерів 2,4– та 2,6-толуіленддізоціанатів у співвідношенні 80:20), оскільки відомо, що арильні діізоціанати взаємодіють з целюлозою на відміну від аліфатичних [1].У всіх дослідженнях сталими залишались розчинник - диметилформамід (ДМФА) та концентрація мономерів.

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА**

Похідні целюлози - етилцелюлоза та діацетат целюлози сушили при температурі 80°С та тиску 1,33кПа. ДМФА переганяли при температурі 55°С та залишковому тиску 0,5кПа. Толуілендіізоціанат переганяли при температурі 140°С та залишковому тиску 0,5кПа. Синтез поліуретанів проходив при температурах 60, 80 і 90°С. До реакційної суміші, що містила розчин 0,01 моль етеру целюлози у 20 мл ДМФА, додавали 0,05 моль ТДІ.

Реакція протікала у присутності каталізатора ДВДЛО в кількості 0,003% (моль) об'єму реагентів. Суміш витримували при постійному перемішуванні на водяній бані протягом 3 год. Витрати NCO-груп контролювали титруванням реакційної суміші 0,1н розчином HCl через 10-30хв. Продукт реакції виливали на основу і сушили при 60° і тиску 1,33кПа протягом 24 год. Поліуретани на основі похідних целюлози мали вигляд крихких плівок білого кольору.

Молекулярні маси зразків похідних целюлози та в'язкість продуктів їх взаємодії з ізоціанатами визначали віскозиметричним методом розчинів продуктів у ДМФА при 25°С. Розчинність полімерів у ДМФА досліджували методом зважування зразків після витримки у ДМФА при 25°С протягом 1,2 та 3 год.

**РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖУВАННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.**

На рисунку 8.а. наведено криві витрати NCO-груп у реакційній суміші етилцелюлоза – ТДІ при температурах 60° та 90°С. З рисунку 8.а. видно, що реакції уретаноутворення мають різні індукційні періоди. Спроба за допомогою програми ORIGN-4.10 оцінити вид функції

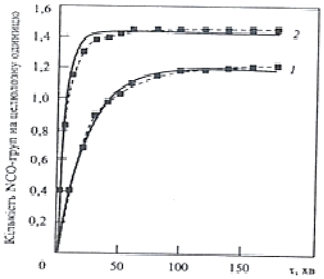



*Рис.8.а. Швидкість реакції звaємодії ЕЕЦ з ТДІ: температура реакції 60°С (крива 1) і 90°С (крива 2).*

$C_{NCO}=f(t,°C)$ показала, що вона добре апроксимується Больцманівською функцією розподілу (на рисунку суцільна лінія) і для відповідних температур має такий вигляд:

$$y_{60}= - [10,39/(1-exp((x+46,5) /22,6))]-1,2$$

$$y_{90}= - [6,62/(1-exp((x-7,99)/5,81))]- 1,43$$

Крім того слід зазначити, що при 90°С, як це видно з рис.8.а., NCO-групи майже повністю витрачаються протягом перших 30хв, тоді як при температурі 60° цей процес займає до 100хв. Близькою до наведеної кривої 2 є залежність реакції поліприєднання ЕЦЦ-ТДІ при 80°С.

Температура синтезу вплинула і на зміни характеристичної в'язкості продуктів поліприєднання. В таблиці наведено значення в'язкості та молекулярної маси ЕЦЦ. Зменшення величини [η] кополімерів порівняно з вихідним етером целюлози можна вважати закономірним, оскільки відомо, що глікозидні (>C–O–C<) зв'язки між елементарними ланками целюлози нестійкі до кислоти, води, високої температури та

деяких окислювачів. У нашому випадку термодеструкція ланок целюлози могла зростати з підвищенням

*Таблиця 8.а. Вплив температури реакції поліприєднання на в'язкість кополіуретану на основі ЕЕЦ*

| Сполука | T° C | $[\eta]_{25}$ дл/г | M, $10^{-3}$ г/моль |
|---|---|---|---|
| {ЕЦЦ+ТДІ} | 60 | 1,60 | – |
| {ЕЦЦ+ТДІ} | 80 | 1,46 | – |
| {ЕЦЦ+ТДІ} | 90 | 1,50 | – |
| ЕЦЦ | 25 | 1,92 | 81,0 |

температури середовища, проте її інгібують процеси уретаноутворення між діізоціанатами та гідроксилами спиртів. Цей висновок підтверджують результати аналогічних досліджень для ДАЕЦ.

*Таблиця 8.б. Вплив температури реакції поліприєднання на в'язкість кополіуретану на основі ДЕЕЦ*

| Сполука | T° C | $[\eta]_{25}$ дл/г | M, $10^{-3}$ г/моль |
|---|---|---|---|
| {ДЕЕЦ+ТДІ} | 60 | 1,78 | – |
| {ДЕЕЦ+ТДІ} | 80 | 1,74 | – |
| {ДЕЕЦ+ТДІ} | 90 | 1,74 | – |
| ДЕЕЦ | 25 | 2,21 | 97,3 |

Як видно з табл.8.б., збільшення температури від 60 до 90° мало впливає на зміну величини [η] продуктів поліприєднання.

Додаткові порівняльні дані про величину деструкції та структуру нових кополіуретанів на основі похідних целюлози надають результати їх розчинності у полярному розчиннику ДМФА. На рис.8.б. наведено криві розчинності з яких видно, що кополімери за 1 год втрачають таку ж масу, як ЕЕЦ, а найістотніші відмінності розчинності виявляються після 2год витримки.

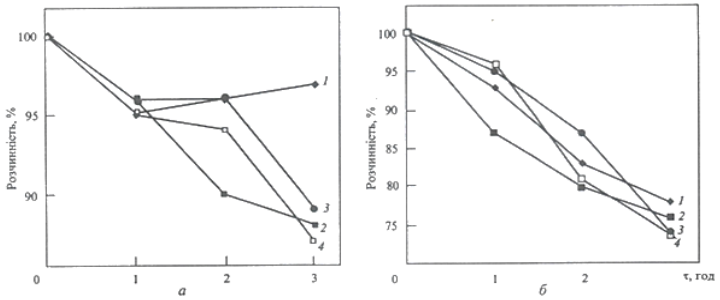



*Рис.8.б. Залежність розчинності ЕЕЦ в ДМФА від часу(а) і ДАЕЦ (б) (крива 1) і кополімерів на їх основі: температура синтезу кополімерів 60°С (крива 2), 80°С (крива 3), й 90°С (крива 4).*

Очікувалось, що найменшу розчинність будуть мати зразки синтезовані при 60°С, оскільки вплив процесів термодеструкції при даній температурі мав бути мінімальним. Проте дані рис.8.б. свідчать про протилежне, і це дає підстави стверджувати таке: при 60° утворюються кополімери з найбільш розпушеною структурою, що дозволяє розчиннику проникати у міжмолекулярний простір і тим сприяти розчиненню полімеру. З рисунку видно, що 3 год є оптимальним часом, щоб відрізнити набуту розчинність кополімерів від вихідного зразка етеру целюлози.

**ВИСНОВКИ**

Таким чином, проведеними дослідженнями доведено можливість синтезу кополіуретанів на основі етерів целюлози при відносно низьких температурах. При цьому зміною похідних целюлози і температурою синтезу можна отримувати сполуки, які відрізняються молекулярною масою та здатністю до розчинення. Також на підставі даних про особливості розчинення кополіуретанів у ДМФА зроблено припущення про можливість різного шляху приєднання уретанових фрагментів до макроланцюгу целюлози. Також є підстави вважати за необхідне залучення подібних високомолекулярних сполук до практичного застосування, оскільки ВМС на основі природних олігомерів зменшують навантаження на оточуюче нас середовище.

**Цитована література**

1.Hearon W.M.,Hiatt G.D., Faryce C.R., Carbamates of Cellulose and Cellulose Acetate. I. Preparation// J. Amer. Chem. Sci.-1943.-65. №5.-P.829-833.

2.Воложін А.І., Козьміна О.П., Данилов С.М., Синтез та властивості N-заміщених карбомінних етерів целюлози// Журн. прикладн. хімії. 1964. 37. Вип.9. С.2077-2080.

3.Воложін А.І., Козьміна О.П., Данилов С.М. Каталітичний вплив третинних амінів в реакціях фенілізоціанату з целюлозою. // Журн. прикладн. хімії. -1964. 37. Вид. 9. -С.2327-2328.

4.Meyer-Strock L.S., Hecker H., Berndt H. Synthesis and reactions of urethanes of cellulose and cellulose containing uretdione groups // J. Appl. Polym. Sci.-1992.-44, No6. -P.1043-1049.

5.Kamath M., Manda B.K. Crosslinked copolymers of cyanoethylated cellulose// Eur. Polym. J. - 32. No 3.-P.285-288.

6.Kadokawa J.-I., Karasu M., Tagaya H., Chiba K. Synthesis of block copolymer consisting of oligocellulose and oligochitin // J. Macromol. Sci.; Pure Appl.Chem.-1996. -33., No11. -P.1735-1743.

7.Bellus A. How do specially polymers modify the chemical and pharmaceutical industries? // Ibid. -1994. -A31, No10. -P1355-1376.

8.Saunders J.H., Frisch K.C., Polyurethane Technology. New York: Wiley, 1964. -534p.

9.Noshey A., McGrath J.E. Block Copolymers (Overview and critical survey). – New York; San Francisco; London: Academic Press, 1977. - 480.

10.Роговін З.О. Хімія целюлозы . – М.: Хімія, 1972. – 520 с.

## Практичний додаток 9. Про роль іонних центрів в процесі сегрегації в сегментованих поліуретанах.

*Переклад українською з мови оригіналу.*

*За матеріалами наукових праць автора.*

*Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Ліпатов Ю.С., Шевченко В.В. та ін. Доповіді Академії наук СРСР. 1985. Т.281. №5.-С. 1137-1141.*

Особливістю структури сегментованих поліуретанів (СПУ) є її мікрогетерогенність, обумовлена сегрегацією *блоків різної* жорсткості [1]. В свою чергу, на даний процес, а відповідно і на комплекс властивостей СПУ [2-4] є хімічна будова блоків, що складають СПУ [5]. Ці блоки завдяки присутності в системі поряд водневими і сильними іонними взаємодіями між макроланцюгами, також нового типу водневих зв'язків, а саме аніонів кватернізуючого агенту протонів уретанового угрупування [2].

Метою даної роботи було дослідження структури СПУ, в якому з певною метою направлено змінювалося мікрофазове розділення шляхом послідовного використання в якості подовжувачів ланцюгів жорстких блоків четвертинних галоїдних солей (Cl, Br, I) амонію. В цьому зв'язку за методом двостадійного синтезу отримані СПУ наступної будови:

$\{[-O(CH_2)_4-)OCHNC_6H_4CH_2C_6H_4NCOOCH_2\text{-}N\text{-}NHCONHC_6H_4CH_2C_6H_4\text{-}HCO-]\}_n$

$$\begin{array}{c} | \\ \mathbf{CO} \\ | \\ \mathbf{[R]} \end{array}$$

де в СПУ-1: R =$HN\text{-}C_6H_5$; в СПУ-2 R =$H_2C\text{-}N^+C_5H_5$

На першій стадії отримували макродіізоціанат на основі оліготетраметиленгліколю з ММ=1100 г/моль з двома молями дифенілметандіізоціанату. На другій – додаванням стехіометричної кількості ··N-(1-[2-гідроксіетил] гидразинокарбонилметил)піридину галогенідов проводили подовження ланцюгу жорстких блоків. Кінцеве співвідношення компонентів становило – 1:2:1.

Для зручності в подальшому викладі приймемо, що СПУ-2- це поліуретан, у якого при атомі N- піридину знаходиться *аніон Cl,* СПУ-3 – аніон Br, а в СПУ-4–аніон I. Полімером порівняння обрано СПУ-1, отриманий тим же шляхом, але в якості подовжувача ланцюгу жорстких блоків використали 2-(2-гідроксіетил)-4-фенілсемікарбазид.

Створені полімери СПУ-1,2,3,4 мали наступні логарифмічно приведені в'язкості: 0,68, 0,66, 0,65, и 0,50 дл /г.

Досліджували зразки у вигляді плівок, отриманих з 20%-них розчинів СПУ у диметилформаміді. Плівки сушили у вакуумі до постійної ваги при Т=353К з наступним старінням при температурі 293-298К впродовж 6-місяців.

Структуру полімерів досліджували методом малокутового розсіювання рентгенівських променів на устаткуванні КРМ-1 в $Cu_{K\alpha}$=15,4nm) з Ni-фільтром випромінення. Криві розсіювання нормували

на величину об'єму зразка, що розсіював та поглинав рентгенівські промені. Дослідження температурної залежності питомої теплоємності полімерів виконували на мікрокалориметрі [6].

Співставляючі будову жорсткого блоку СПУ-1 з результатами досліджень [7, 8], можна стверджувати, що присутність у боковій частині головного ланцюгу жорсткого блоку сегментованого поліуретану фенілового радикалу, власний об'єм якого 362000нм$^2$, буде не лише екранувати уретанові і сечовинні угрупування основного ланцюгу, заважаючи утворенню міжмолекулярних
водневих зв'язків, але й внаслідок своїх просторових розмірів утруднювати кінетичне суміщення сегментів різної природи.

Дійсно, з даних малокутової рентгенографії (рис.9.а., кр.1) видно, що СПУ-1 володіє гетерогенною структурою, про що свідчить наявність дискретного максимуму на кривій розсіювання рентгенівських променів цим полімером. Але невисока інтенсивність розсіювання максимума 1 є доказом того що утворені в наслідок сегрегації жорсткі домени характеризуються, як низькою густиною, так і великою дисперсією розмірів.

Порівняння кривих розсіювання зразками СПУ-1 з СП-2-СПУ-4 свідчить, що заміна фенільного радикалу на полярну групу піридінія підсилює міжмолекурні взаємодії жорстких блоків, результатом чого є посилення гетерогенності структури поліуретан-семікарбазидів в цілому. Як видно з кутового положення максимумів розсіяння, розміри жорстких доменів практично не змінюються, але густина пакування та розмірна однорідність виявляють чутливість до природи галоїда піридінія.

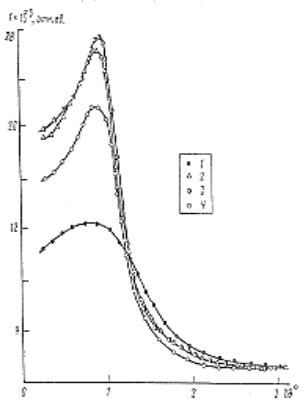


*Рис.9.а. Криві малокутового розсіяння рентгенівських променів зразками СПУ: 1-СПУ-1; 2- СПУ-2; 3-СПУ-3; 4-СПУ-4; де для СПУ-1: R= HN-$C_6P_5$; СПУ-2-СПУ-4: R= $H_2C$-($N^+An^-$)$C_5H_5$.*

Підсилення здатності жорстких блоків до самоасоціації, ініційоване присутністю в них іонних центрів, обумовило виділення (сегрегацію) гнучких блоків в окремі мікрообласті, характер

упорядкування в яких, судячи з положення області розсклування гнучкої компоненти та величенні стрибка теплоємності цього переходу (див. рис.9.б.) також є чутливим до природи протиону.

З даних табл.9.а. витікає, що максимальна сегрегація гнучких блоків реалізується в полімерах, що утримують в якості аніони Cl и Br. Це витікає з аналізу як температурних значень $T_c$-процесу сегментальної релаксації, так і величини $\Delta C_p$-стрибка теплоємності при переході олігоетерних блоків з склоподібного стану до високоеластичного.

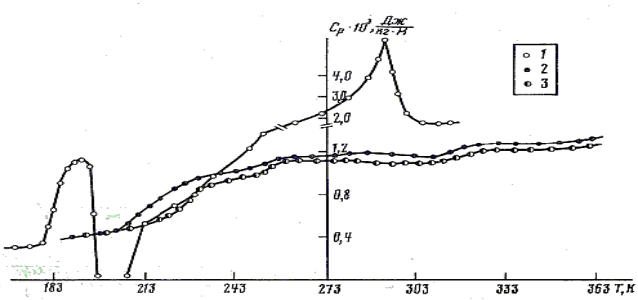



*Рис.9.б. Температурна залежність питомої теплоємності зразків: 1- ОТМГ-1100; 2- СПУ-3; 3-СПУ-1*

Величина останнього дозволяє якісно оцінити долеву участь кінетичних сегментів у процесі релаксації (порівн.$\Delta C_p$СПУ-1-СПУ-4 в табл.9.а.)

*Таблиця 9.а. Термічні властивості та деякі характеристики сегментованих поліуретанів*

| Полімер | $T_c^I$, К | $\Delta C_p \cdot 10^3$, Дж/кг·К | $T_c^{II}$, К | $\Delta C_p \cdot 10^3$, Дж/кг·К | $T_c^{III}$,К | $\Delta C_p \cdot 10^3$ Дж/кг·К | $T_c^{IV}$, | $\Delta C_p \cdot 10^3$ Дж/кг·К | $\varphi_{г.б.}$ | $\delta T_c$• | $\alpha_{гет}$, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| СПУ-1 | 227 | 0,31 | 254 | 0,15 | - | - | 315 | 0,12 | 0,61 | 44 | 49 |
| СПУ-2 | 217 | 0,47 | 253 | 0,07 | 278 | 0,06 | 315 | 0,12 | 0,60 | 34 | 81 |
| СПУ-3 | 215 | 0,47 | 253 | 0,10 | 278 | 0,05 | 315 | 0,12 | 0,58 | 32 | 84 |
| СПУ-4 | 219 | 0,37 | 278 | 0,15 | - | - | 301 | 0,21 | 0,57 | 36 | 66 |
| •$\delta T_c = T^I_{сг.б СПУ} - T_c$ое | | | | | | | | | | | |

Зростання числа релаксаційних переходів на кривій температурної залежності теплоємності СПУ, які проявляють себе при нагріванні полімеру, і немонотонний характер зміни величини $C_p$, що є доказом присутності ионного центра в ланцюгу жорстких блоків приводить до зростання гетерогенності структури СПУ даної будови. Ступень гетерогенності полімерів, як витікає з даних рентгенографії, визначається природою протиону, в разі його поляризування [9].

Уявлення про кількісні зміни ступеню гетерогенності поліуретану можна отримати з модифікації рівняння (1) з статті [10].

$$\alpha_{гет} = \frac{\Delta C_{р.г.б.}}{\Delta C_{рОе}} \cdot \varphi_{г.б.} \frac{1-\delta T_c}{T_{с,Ое}} \text{ (9.а.)}$$

де $\Delta C_{р,г.б.}$ – стрибок теплоємності при переході гнучких блоків СПУ до високоеластичного стану, $\Delta C_{р,\ ОГ}$ – стрибок теплоємності при переході до високоеластичного стану індивідуального ОТМГ-1100 олігоетеру ($\Delta C_{р\ ОГ}$ =0,785Дж/кг·Л), φ – масова частка гнучких блоків в СПУ та $T_{с\ ОГ}$ – температура склування загартованого зразка індивідуального олігоетеру.

Числові значення ступеней гетерогенності СПУ, розраховані за даною формулою, повністю відповідають характеру змін, які встановлені за результатами рентгенографії, а її величина для подібних систем, але розрахована розрахунки іншим методом [11], знаходиться в розумних межах.

**ВИСНОВКИ**

Таким чином, використання в якості подовжувачів ланцюгу жорстких блоків четвертинних галоїдних солей амонію може бути одним із цікавих і продуктивних методів керованого регулювання мікрофазового розділення в поліуретанових

**Цитована література**

1.Керча Ю.Ю. Фізична хімія поліуретанів. Київ: Наукова думка.1979. 224с.
2.Лаптій С.В., Ватулев В.М., Керча Ю.Ю., Високомолек. Сполуки. Сер.Б. 1981. Т.23, №10,-С.760-764.
3.Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Ліпатов Ю.С. и др. ДАН, 1982, Т.263. №6. -С1390-1394.
4.Ліпатов Ю.С., Шілов В.В., Цукрук В.В. Доповіді АН УССР. Сер. Б. 1981. №7,-С.53-56.
5.Ліпатов Ю.С., Ноенко В.Г., В книзі. Синтез та фізико-хімія полімерів. 1977. Вид.21. с.83-90.
6.Годовській Ю.К. Теплофізичні методи дослідження полімерів. М.: Хімія. 1976. 216 с.
7.Шіманський Ю.К., Школьник С.І., Козак С.Б. – Каучук та резина. 1976. №4. - С.18-22.
8. Керча Ю.Ю., Віленській В.О., Шандрук М.І. та ін. В книзі. Фізико-хімічні властивості та синтез високомолекулярних сполук. Київ. Наук. Думка. 1976. -С.62-69.
9.Ladd M.F. Structure and Bonding in Solid State Chemistry.1979. -P. 326.
10.Прівалко В.П., Ліпатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Мозжухіна Л.В. - Високомолек. Сполуки., Сер.А. 1971. Т.13. №1. -С.103-110.
11.Ліпатов Ю.С., Шілов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Є Рентгенографічні методи вивчення полімерів. Київ: Наукова Думка. 1982. -296 с.

## Практичний додаток 10. Релаксаційні явища в сумішах на основі поліетилентерефталату.

*Переклад українською з мови оригіналу.*
*За матеріалами наукових праць автора.*
*Суровцев В.І, Віленський В.О., Зеленська- Суровцева Н.М., Безугла Т.М. Високомолек. Сполуки, Сер. А, 1995. Т.37,№5, С.823-828»*

**ВСТУП**

Релаксаційні властивості полімер-полімерних композицій визначаються сукупністю особливостей, як-то особливостями релаксаційної поведінки кожного з компонентів, гомо- чи гетерогенністю системи, характером розподілення компонентів, можливостями зміни структури кожної складової і таке інше. Для передбачення цих особливостей були вивчені релаксаційні властивості полімерних сумішей, за умови малої присутності однієї з компонент. Такий підхід дозволяє розглядати малу добавку компоненту, як модифікатор основного полімеру, і зміни його релаксаційної поведінки вважати результатом дії модифікуючої добавки.

В якості модифікованого полімеру використовували аморфізований поліетилентерефталат (ПЕТФ), релаксаційна поведінка якого визначається проявом декількох типів молекулярної рухливості. Окрім низькотемпературного переходу, який ідентифікує рухливість кінцевих угрупувань у ПЕТФ, реєструються переходи, що пов'язані з змінами рухливості етиленових фрагментів, кінетичних груп типу карбоніл-фенільних сегментів.

В якості полімерів- модифікаторів використані полівінілбутираль (ПВБ) та сегментовані поліуретани. Залучення ПВБ визначені низькими температурними значеннями релаксаційних переходів, а відповідно до цього, очікуваний пластифікуючий вплив на температуру склування ПЕТФ. Сегментовані поліуретани також мають низькотемпературні переходи в порівнянні з ПЕТФ, але їх характер взаємодії з поліетилентерефталата буде суттєво відмінним від ПВБ, оскільки в СПУ присутні блоки різної природи, полярності і ступеня спорідненості (відмінності) від сегментів, що утворюють ПЕТФ.

**ПРИГОТУВАННЯ КОМПОЗИТІВ**

Для дослідження використали ПЕТФ з ММ= $3{,}3 \times 10^4$ грам/моль, переосаджений з розчину у киплячому нітробензолі з наступним видаленням нітробензолу ацетоном. Порошок ПЕТФ позбавляли залишків розчинників у вакуумній шафі при Т~315-320К у вакуумі на протязі 24год.

Полівінілбутираль марки ПБ з М=$1{,}8 \times 10^5$г/моль мав густину 1,102 кг/см$^3$; температура склування, визначена термомеханічним методом, дорівнювала 357К.

Поліуретани отримували за двостадійною методикою, а саме, на першій стадії отримували макродіізоціанат на основі 4,4'-ДФМДІ та олиготетраметиленгликоля з М=1054 г/моль (ОТМГ-1054) (І) або олігобутиленгліколь адипінату з М=2000г/моль (ОБГА=2000) (ІІ). На

другій стадії подовження макродіізоціанатів I та II проводили 1,4-бутандіолом. Композиційні зразки отримували, вводячи у 5%-ний розчин поліуретанів ПУПФ або ПУБГ у ДМФА під час перемішування порошкоподібний ПЕТФ у розрахованих кількостях. Композити сушили спочатку при Т=298К, а після плівкотворення при Т=438К. Зразки для досліджень пресували при Т=555К, після чого миттєво охолоджували до Т=293К. Таким чином задавали зразкам сталу температурну передісторію.

**МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОЇ РУХЛИВОСТІ**

Діелектрична спектроскопія залучалась у діапазоні 0,4-10,0кГц в температурному інтервалі 100-500К. Низькочастотний динамічний механічний спектрометр мав діапазоном коливань 1,0–2.0Гц. Метод релаксації напруги при сталій деформації ε=3% [1] був залучений для досліджень ПЕТФ та ε=10% для поліуретанових композитів.

З діелектричних даних (рис.10.а.) витікає, що для аморфізованого ПЕТФ у діапазоні 190-420К характерні наступні релаксаційні області: 190-270К (γ- релаксація), при 280-310К реєструється β- релаксаційний процес та в області 330-420К реалізуються два типу релаксаційних процесів. Відповідно до літературних джерел [2, 3], у низькотемпературній області (γ) відбувається розморожування рухливості етиленових фрагментів; β-область відображає зміни рухливості карбонільних угрупувань з залученням у кооперативну мобільність сусідніх фенільних ядер.

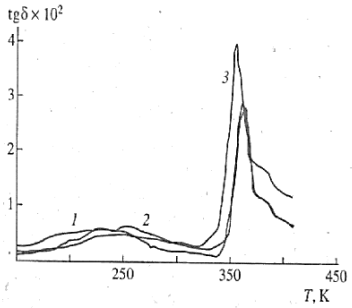



*Рис.10.а. Температурна залежність діелектричних втрат (tgδ)на частоті ν =1Гц аморфізованого ПЕТФ (1) та його композитів з 1% ПУПФ(2) та 1%ПУБГ.*

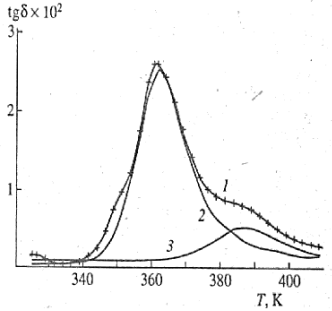



*Рис.10.б. Температурна залежність діелектричних втрат (tgδ) на частоті ν =1Гц аморфного ПЕТФ в області температури склування:1- експериментальна крива, 2,3- індивідуальні криві для α'- (2) та α- релаксації (3)*

Складні по формі максимуми втрат при температурах 340-417К відносяться до α- релаксації; комп'ютерне розділення їх свідчить про мультиплетність цього процесу, який пов'язаний зі структурною неоднорідністю у склоподібному стані ПЕТФ.

Про неоднорідність структури склоподібного ПЕТФ та можливостями її до суттєвих змін було встановлено в ряді досліджень [4-

7]. Ці результати дозволяють зробити висновок, що загальне разупорядкування структури ПЕТФ у склоподібному стані може супроводжуватись зростанням впорядкування певної частки макромолекул локальних областей. В такому разі, як це притамано іншим склоподібним полімерам, низькотемпературні α'- максимуми втрат при Т=363К характеризує склування полімеру у невпорядкованих мікрообластях, тоді як максимум при Т=385К відноситься до склування мікрообластей ПЕТФ з більшою густиною пакування макромолекул. Комп'ютерне розділення діелектричних максимумів на рис.10.б. дозволило визначити внески відповідних максимумів втрат (75 та 25% відповідно). З цього витікає, що в аморфізованому ПЕТФ більша частина макромолекул знаходиться у невпорядкованих областях і відповідно в областях з щільним пакуванням знаходиться менша частка макромолекул.

Всі модифікатори ПЕТФ, залучені в даному дослідженні, ПУПФ, ПУБГ та ПВБ, виявляють пластифікуючи здатність до матричного полімеру, проте особливо ефективним виявися ПВБ. Як можна бачити з табл.10 про властивості композицій ПЕТФ-ПВБ, при $c_{ПВБ}$ =3% відбувається зниження $T_c$, і зростає інтенсивність максимуму та площини під кривою tgδ втрат при одночасному розширенні спектру часів релаксації. Це повністю узгоджується з відомими уявленнями про механізм релаксації, зумовлений пластифікацією аморфних полімерів.

*Таблиця 10.а. Характеристики зразків та параметри діелектричної релаксації композиту ПЕТФ – ПВБ*

| Частина ПВБ, % | Ступінь кристалічн. $\alpha_{кр}$, % | Густина ρ, т/м$^3$ | Параметри α- переходу ПЕТФ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $T_\alpha$,К | $\varepsilon''_{max}$ | $\Delta T(\varepsilon''/2)$,К | $S_\alpha$ умв.од |
| 0 | 0 | 1,366 | 371 | 0,74 | 36 | 27,41 |
| 0,5 | 6 | 1,371 | 363 | 1,2 | 52 | 47,24 |
| 1 | 8 | 1,372 | 367 | 1,45 | 41 | 52,23 |
| 3 | 33 | 1,386 | 365 | 0,6 | 36 | 22,35 |
| 5 | 60 | 1,399 | 352 | 0,69 | 19 | 14,36 |
| 12 | 71 | 1,379 | 353 | 0,68 | 29 | 17,6 |

Але, починаючи з $c_{ПВБ}$=3%, в поліетилентерефталаті виникає кристалічна фаза, ступінь якої поступово сягає 70%. Це означає, що ПВБ впливає на розтоп поліетилентерефталата так ефективно, що пластифіковані макромолекули поліетилентерефталату навіть при таких швидкостях охолодження починають кристалізуватись, що супроводжується зменшенням $T_\alpha$ температури α- переходу, зменшується площа максимуму втрат ($S_\alpha$) та інші характеристики аморфної фази поліетилентерефталата.

Цікаво, що кристалізація основного полімеру призводить до перерозподілу модифікатора в системі і зростанню його концентрації в аморфній складовій поліетилентерефталат. Тому при зростанні

концентрації ($c_{ПВБ}$) його пластифікуючий вплив підсилюється у відношенні до релаксаційних параметрів аморфної складової поліетилентерефталата (див. параметри ε", $T_\alpha$, $\Delta T(\varepsilon"/2\cdot S_\alpha)$ в Табл.10.а.) Це цілком пояснюється беручи до уваги, що при $c_{ПВБ}$=12% і ступені кристалічності 70%, концентрація модифікатора у аморфній фазі може досягати 40%.

ПУБГ та ПУПФ як пластифікатори поліетилентерефталата є менш ефективними по відношенню до процесів кристалізації. Це проявляється в тому, що при всіх досліджених концентраціях цих полімерів у поліетилентерефталаті зразки композитів були аморфними. Проте зміни параметрів релаксації такі, що свідчать: структурні перетворення у поліетилентерефталаті відбуваються без утворення кристалічної фази. Як приклад, присутність 1% ПУПФ у поліетилентерефталаті проявляється (рис.10.а.(кр.1))у зменшенні загальної інтенсивності tgδ кута та невеликого зростання температури α'- та α- максимумів. Зростання $c_{ПУПФ}$=5% приводить до вираженого зміщення вказаних α'- та α- максимумів втрат у області $T_c$ з низькими температурами.

*Таблиця.10.б. Параметри релаксації напруги в ПЕТФ при різних температурах*

| T, K | Параметри релаксаційних процесів | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | I | | II | | III | | IV | | V | |
| | $E_1$, МПа | $\tau_1$, хв | $E_2$, МПа | $\tau_2$, хв | $E_3$, МПа | $\tau_3$, хв | $E_4$, МПа | $\tau_4$, хв | $E_5$, МПа | $\tau_5$, хв |
| 298 | 5.17 | 396.8 | 0.02 | 29.7 | 1.63 | 5.86 | 6.05 | 0.88 | 1.54 | 0.21 |
| 333 | 2.12 | 114.4 | 1.55 | 0.17 | - | - | - | - | - | |
| 343 | 1.09 | 100.6 | 0.61 | 6.34 | 0.54 | 1.15 | 1.38 | 0.22 | - | |
| 353 | 0.66 | 87.5 | 0.66 | 4.77 | 0.27 | 2.13 | 0.53 | 0.19 | - | |
| 393 | 0.54 | 117.5 | 0.61 | 2.86 | 0.76 | 0.22 | - | - | - | |

Селективність впливу високомолекулярних модифікаторів на рухливість кінетичних груп найбільше сильно проявила себе у експериментах з релаксації напруги. З таблиці 10.б., де наведені результати комп'ютерного обчислення релаксаційних кривих на їх складові. З таблиці видно, що в аморфізованому поліетилентерефталаті проявляється сегментальна рухливість п'яти релаксаторів і цей результат узгоджується з висновками зробленими на основі даних діелектричної релаксації та калориметричних досліджень. Індивідуальні релаксатори дуже відрізняються часом релаксації $\tau_i$та модулями пружності $E_i$, з чого можна зробити висновок, що ці параметри відображають релаксаційні процеси різних груп та фрагментів поліетилентерефталату на молекулярному та надмолекулярному рівнях. Під цим ми розуміємо, що елементами структури можуть бути як аліфатичні, так і ароматичні фрагменти ланцюгу поліетилентерефталату, його кінетичні сегменти, аморфні області та

диспергувані в них флуктуації густини різного ступеня впорядкованості. Виходячи з даного набору, ці елементи структури ПЕТФ, мають різні фізичні характеристики, як то рухливість, щільність пакування впорядкованих та невпорядкованих областей, розподіл мас полімеру між цими областями. Все це буде визначати внесок індивідуальних релаксаторів у процеси перебудови загальної структури під впливом температури та механічних впливів. З таб.10а.2 можна бачити, що рухливість трьох основних елементів структури, яким притаманні часи релаксації: ~ $10^2$, $3x10^1$, $5x10^0$ хв проявляється на всьому температурному інтервалі дослідження. Індивідуальні релаксатори з часом релаксації $2x10^{-1}$хв при Т=333К збільшують свою рухливість настільки, що відповідні їм часи релаксації $\tau_к$ виходять за межу реєстрації.

Присутність малих [8] кількостей поліуретанів ПУБГ та ПУПФ мають протилежні впливи на зміни характеристик індивідуальних релаксаторів матричного полімеру поліетилентерефталат. З таблиці 10.в. видно, що присутність ПУБГ зменшує часи релаксації $\tau_2$,$\tau_3$, та $\tau_4$ (табл.10.в) під впливом модифікатора. Що стосується часу першого найбільш побільш повільного релаксатора $\tau_1$=204,7хв, його час може залежити від розмірів структурного елементу ПУБГ, а також полярності олігоестерного блоку (ОБГА-2000), що також могло вплинути на зростання в'язкості композиту в цілому. Симбатне зростання часу релаксації $\tau_1$ з часткою ПУБГ у відповідних композитах узгоджується з висновком, зробленим вище.

*Таблиця.10.в. Параметри релаксації напруги в поліетилентерефталаті та в композитах на його основі при Т=298К*

| Композиції | Параметри релаксації для процесів | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | I | | II | | III | | IV | |
| | $E_1$ | $\tau_1$ | $E_2$ | $\tau_2$ | $E_3$ | $\tau_3$ | $E_4$ | $\tau_4$ |
| ПЕТФ | 5.17 | 396.8 | 0.02 | 29.67 | 1.63 | 5.86 | 6.05 | 0.88 |
| ПЕТФ+1%ПУПФ | 0.88 | 204.7 | 3.51 | 3.15 | 6.17 | 0.67 | - | - |
| ПЕТФ+3%ПУПФ | 4.08 | 252.4 | 1.45 | 8.68 | 3.11 | 1.66 | 2.47 | 0.33 |
| ПЕТФ+5%ПУПФ | 3.03 | 264.4 | 0.91 | 10.96 | 3.48 | 1.61 | 1.51 | 0.51 |
| ПЕТФ+10%ПУПФ | 3.57 | 261.1 | 2.09 | 12.28 | 3.09 | 1.25 | 1.62 | 0.27 |
| ПЕТФ+1%ПУБГ | 5.56 | 5322 | 1.22 | 13.13 | 2.41 | 1.54 | 2.35 | 0.27 |
| ПЕТФ+2%ПУБГ | 4.21 | 667.0 | 2.11 | 10.05 | 3.85 | 1.29 | 1.76 | 0.25 |
| ПЕТФ+4%ПУБГ | 3.65 | 678.5 | 1.17 | 9.97 | 3/74 | 1.01 | 1.15 | 0.21 |

Характер впливу частки ПУПФ на параметри релаксації напруги композиту є більш складним в порівнянні ПУБГ. По-перше, необхідно звернути увагу, що частки ПУПФ в ПЕТФ ви'являють більш пластифікуючий вплив, ніж ПУБГ [9]. Внаслідок цього вже при $c_{ПУПФ}$=1% спостерігається сильне зменшення часів релаксації, і як результат відповідні часи релаксаційних процесів не реєструються. При зростанні

концентрації ПУПФ його модифікуючий вплив стає сумірним з впливом ПУБГ.

**ВИСНОВКИ**

Таким чином, виявлені відмінності у модифікуючому впливі поліуретанів підтверджують, що менше полярний і аморфний ПУПФ менше сумісний з ПЕТФ. При частках на рівні 1% вплив ПУПФ, коли модифікатор ефективно розподілений у матриці, його вплив великий. Зростання частки ПУПФ в системі ПЕТФ–ПУПФ спричиняє фазове розділення компонентів, внаслідок якого формуються мікрообласті ПУПФ, що зменшує поверхню контактів полімерних фаз композиту.

В полімерних композитах ПЄТФ–ПУБГ процеси переходу від дисперсії до включень менше виражені, оскільки зменшення питомих поверхней ПЕТФ–ПУБГ компенсується кількістю водневих зв'язків між полярними групами ПЕТФ та відповідними групами гнучких та жорстких блоків ПУБГ.

І нарешті, ці дослідження показали, що реальні полімерні тіла є значно складнішими за розглянуті вище механічні моделі полімерних тіл, оскільки останні не можуть змоделювати весь спектр зв'язків та взаємодії, які присутні в сумішах полімерів різної будови.

**Цитована література**

1.Віленський В.О., Файнерман А.Е., Керча Ю.Ю. Фізичні методи дослідження полімерів. Київ: Наукова думка.1981. С.71.
2.Лущейкін Г.О., Войтешонок Л.І. // Високомолек. Сполуки. 1975. Т.17. №2. -С.429.
3.Coburg J.C., Boyd R.H.// Macromolecules, 1986. V.19. No8. -C.2238.
4.Monserra S. // An. Fis. Real soc. Esp. 1987. B. 83. No 2. -P.87.
5.Trzadel M., Pacuta T., Kryszewski M.//Polymer. 1988. V.29. No4. -P.619.
6.Zhang Angiu, Jiang Hao// Text. Res. J. 1985. V.55. No7. -P.387.
7.Gupta V.B., Kumar S. IUPAC Macro. Inter. Symp. Macromol. Pisa, 1980. Prepr. C.749.
8. Перепічко І.І., Проказов О.В.// Механіка полімерів. 1977. №4. С.749.
9. Полімерні суміші / Під ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981 Т.1 С.62.

## Практичний додаток 11. Композиції поліанілін кристалізуючийся поліуретан: синтез, структура та деякі властивості.

*Переклад українською з мови оригіналу.*
*За матеріалами наукових праць автора.*
*Віленський В.О., Гончаренко Л.О., Високомолекулярні Сполуки. Сер. Б. 2001.Т.43. №5. - С.896-900.*

**ВСТУП**

Відповідно до літературних джерел [1, 2] було відомо, що структура композиту залежить не тільки від хімічної будово матричного полімеру, в даному разі поліуретану (ПУ) ( а саме полярності, будови та гнучкості ланцюгу його олігоетерних сегментів), але і від здатності сегментів, що його утворюють до мікрофазової сегрегації. До того ж з літератури відомо, що ступінь процесів мікрофазового розділення можна змінювати шляхом введення до структури поліуретану сегментів (блоків), здатних до кристалізації. В цьому випадку гетерогенність полімеру зростає до трьох головних складових: аморфна матриця, асоціати жорстких блоків (домени) та кристаліти. В цьому зв'язку необхідно було дослідити вплив підсилення гетерогенності структури матриці (поліуретану) та вірогідної ізоморфності кристалічних фаз ПУ та поліаніліну на теплофізичні, термомеханічні властивості та визначальну властивість композицій – струмопровідність.

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА**

Поліуретан на основі 4,4'-дифенілметандіізоціанату (ДФМДІ) та олігобутиленгліколькадипінату (ОБГА) ММ=2х$10^3$ г/моль (співвідношення компонентів 2:1), подовжувач ланцюгу – 1,4-бутандіол (БД) (загальне співвідношення компонентів становило 1:2:1) синтезували за методикою [3]. Отриманий ПУ висушували на тефлоновій плівці при 333К до формування плівки і продовжували сушити то досягнення сталого значення ваги зразку при 363К. Плівку дробили при температурі рідкого азоту у спеціально сконструйованому лабораторному млину. Порошок ПУ мав розміри частинок 50-100мкм.

Синтез поліаніліну (ПАНі) на ПУ-матриці проводили у відповідності до [3] літературних даних, склад композиції наведено в таблиці.

| Композиція,№ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ПУ, мас.% | 100 | 94 | 80 | 67 | 50 | 33 | 20 | 0 |
| Поліанілін, мас. % | 0 | 6 | 20 | 33 | 50 | 67 | 80 | 100 |

Зразки готували у вигляді пігулок, запресованих під тиском 10МПа при температурі 273К. Кристалічну структуру композицій досліджували методом розсіювання рентгенівських променів під великими кутами на установці ДРОН-4-07 (CuK$_\alpha$, Ni-фільтр; криві розсіювання нормували на коефіцієнт послаблення та на товщину зразку). Електропровідність композицій досліджували в комірці типу «сандвіч»[4] з питомим тиском на зразок 0,1МПа, для вимірювання V/A характеристик використовували мікровольтнаноамперметер Ф-316 та цифровий V-метр В-7-32. Термомеханічні дослідження композитів виконували у режимі постійного навантаження на зразок з питомим тиском ендентора у 25,6МПа в інтервалі температур 200-500К при швидкості нагрівання зразку 2,5-3 град/хв.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис.11.а. наведено дифрактограми поліаніліну (8), та ПУ (кр.1), адитивна дифрактограма цих полімерів (кр.5'), дифрактограми композиції 5, що містить рівні кількості компонентів. Видно, що обидва вихідні полімери є кристалічними. Порівняння реальної дифрактограми композиції 5 з її адитивною кривою дозволяє зробити наступні висновки: оскільки кристалічні максимуми реальної кривої не співпадають з адитивною ні за кутовим положенням, ні за інтенсивністю, ці полімери не є ізоморфними. Те, що має місце зниження інтенсивності головних максимумів композиції при 2θ= 21°38' та 25°18', вказує на взаємовплив макромолекул цих полімерів, наслідком якого є послаблення кристалізаційної здатності ПУ як полімеру з більшою гнучкістю ланцюгу.

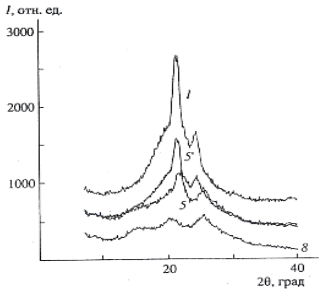



*Рис.11.а. Дифрактограми ПУ (1), композиції 5 (5- реальна крива, 5'очікувана), поліаніліну (8). Номера кривих відповідають реальним зразкам в таблиці.*

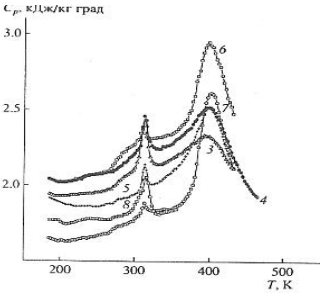



*Рис.11.б. Температурні залежності питомої теплоємності зразків ПУ та відповідно композиції 3-7 в таблиці.*

Доказом, того що полімери ПУ та ПАНі не є ізоморфними, слугують результати порівняння характеристик базових рефлексів, а саме, їх кутове положення ($2\theta_i$) та інтенсивність ($I_{відн.одн}$), використаних нами з роботи [5]. В той же час, як показано в роботі [6] при виконанні певних умов, можливе прищеплення ПАНі через вторинні аміногрупи до жорстких блоків ПУ. Про те наш аналіз масиву рефлексів композитів різного складу засвідчив, що положення базових рефлексів ПАн в композитах не зазнає суттєвих змін. Зростання частки ПУ в композиціях супроводжується домінуванням його кристалічної структури над поліаніліном, і для зразка 2 вона є подібна до вихідного поліуретану.

Якщо дані рентгенографії дозволяють оцінити стан кристалітної структури як наслідок взаємодії компонентів, то дослідження їх питомої теплоємності дозволяє поширити цю оцінку на аморфну складову та особливості пакування макромолекул в цілому. На рис.11.б. наведені криві температурної залежності питомої теплоємності ($\Delta C_p$, кДж/кг·град) ПУ та композицій на його основі. Перш за все необхідно звернути увагу на

постійність температурного положення базових максимумів, що відносяться до фазового переходу кристал-рідина в ПУ при 313К та до конфірмаційного переходу ПАНі при 400К [5]. Ця обставина підтверджує висновок про неізоморфність кристалітів, що утворюють композицію, і в той же час непропорційне зменшення інтенсивності піку фазового переходу зі зміною частки ПУ у композиціях доводить взаємодію макроланцюгів цих полімерів. Це не можна вважати за неочікуване, оскільки ПАНі активно взаємодіє з водневими зв'язками ПУ, яке, в свою чергу, призводить до виключення частки сегментів гнучких блоків (ОБГА-2000) з процесів кристалізації.

З метою перевірки даного висновку були пораховані зміни ентальпії плавлення $\Delta H_{пл}$(Дж/кг) кристалічної фази у композиціях з ПАн (крива 1) та значення питомої теплоємності ($\Delta C_p$, кДж/кг·град) композицій (крива 2) (рис.11.в.) у стані розтопу при $T=T_{пл}+50^o$ в залежності від масової частки ПАн. В якості еталону порівняння змін $\Delta H_{пл}$ використали значення $\Delta H_{пл}$=141,9кДж/кг бензойної кислоти. З рис.11.в. виходить, що реальна величина ентальпії суміші (крива 1) суттєво менша за очікувану і це свідчить про те, що із зростанням полярного компоненту частина кристалічної фази ПУ зменшується не за адитивним законом. Ще більш суттєві висновки можна зробити з концентраційної залежності теплоємності суміші при $T=T_{пл}+50^o$ (крива 2).

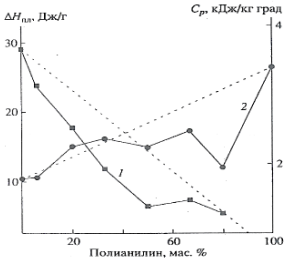



*Рис.11.в. Залежність ентальпії плавлення (1) та питомої теплоємності (2) від вмісту ПАНі у складі композиції з ПУ*

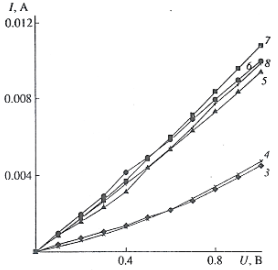



*Рис.11.г. Вольт-амперні характеристики поліаніліну в композиціях 3-7.*

Як видно, до вмісту поліаніліну в композиції 33мас.% експериментальні значення $C_p$ змінюються відповідно до адитивного закону. Подальше зростання частки ПАНі супроводжується зменшення $C_p$, що адекватно зростанню густини пакування макромолекул в композиції. Такий результат може бути досягнутий у разі, якщо жорсткі сегменти ПАНі проникатимуть до аморфної фази ПУ і зв'язуватимуть її взаємодіями первинних та вторинних аміногруп з донорними групами ПУ. У цьому разі стає зрозумілим відхилення від адитивного закону частки кристалічної фази.

Було цікавим визначити, як взаємодія між поліаніліном (струмопровідною сполукою) та полярним, але діелектриком ПУ, відіб'ється на очікуваній провідності композиції. На рис.11.г. наведені V/A характеристики зразків композитів, які в залежності від концентрації струмопровідного компоненту виявляють два типу провідності. Перший тип провідності відповідає закону Ома – лінійний і характерний для композицій, в яких частка ПУ дорівнює або є суттєво менша частки ПАн. Другий тип провідності відповідно до закону Чайлда ($U \sim I^2$) має квадратичну залежність струму *vs* напруга - характерне композитам, в яких частка ПУ є домінуючою. Це зрозуміло, що зростання концентрації полярного діелектрика ПУ у композиції супроводжується генерацією пасток вільних електронів ПАНі. Пастками є групи водневих та дисперсних міжмолекулярних зв'язків ПУ. З форми V/A характеристик можна зробити ще важливий висновок: великий радіус кривизни характеристик композицій **3** та **4** свідчить про те, що швидкість генерації пасток незначна, а відсутність струму насичення про те що глибина пасток також незначна. Підтвердженням цього висновку є результати вимірювання гістерезису струму у композиціях 3 та 7 (рис.11.д.) при циклічних змінах потенціалу на пластинах композитів. З кривих видно, що струм гістерезису проходить вище прямого струму, і це свідчить, що захоплені електрони утримуються у пастках, а самі композити набувають властивостей електретів. З іншого боку, достатня близькість значень $\Delta I = I_{гіс} - I_{пр}$ композитів 3 та 7, суттєво відмінних за складом, вказує на те, що пастки знаходяться у аморфних областях ПУ.

Оскільки головною метою дослідження було визначення придатності струмопровідних композицій до переробки у технологічні зразки, були проведені дослідження термомеханічних зразків ПУ та композицій. На рис.11.е. наведені термомеханічні криві вихідних ПУ, ПАн та композицій на їх основі. З рисунка видно, що плавлення кристалічної складової ПУ (1) призводить до в'язкої течії зразка в області Т~320К. Спостережений для ПАн перехід у області 360-410К відповідає конфірмаційному переходу цього полімеру і свідчить про слабку здатність ПАн до деформації. Це відомо і є доказом нетехнологічності цього органічного струмопровідника. Необхідно звернути увагу, що для всіх композицій поява від'ємних значень на кривих деформації обумовлена протіканням процесів сегментальної релаксації у зразках. Величина термічного розширення композитів є функцією частки поліуретану. З рис.11.е. видно, що композиції набувають здатності до прояву високоеластичності і певної в'язкої течії, що вказує на спроможність до переробки струмопровідних композицій на основі ПАНі.

На завершення розглянем вплив старіння зразків на головну характеристику зразків, що є об'єктом дослідження, а саме електропровідність. Зразки композиції у вигляді таблеток були піддані старінню впродовж двох років при Т=10-25$^{o}$С. при нормальному тиску и вологості. Результати наведені в таблиці 11.а. Як видно, синтез поліаніліну

в ПУ матриці обмежує доступ кисню повітря до поліаніліну, що сприяє збереженню провідності (Композиція 7). Збільшення частки поліаніліну в композиції, (приклад Композиція 3) його контакт з киснем повітря зростає, що призводить до часткової втрати провідності. Вихідний зразок поліаніліну за контрольний час атмосферного контакту втрачає значну частину своєї провідності.

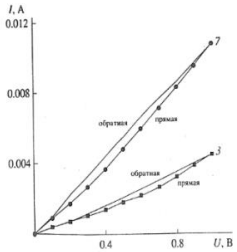



*Рис.11.д. Залежність струму від циклів зміни потенціалу композитів 3 та7.*

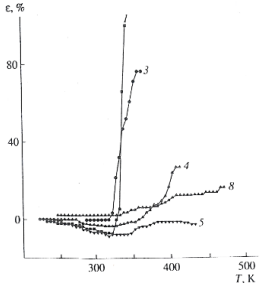



*Рис.11.е. Термомеханічні криві Пу(1), ПАн(8) та композитів 3-5.*

*Таблиця 11.а. Зміна провідність поліаніліну у складі композиції ПУ-ПАНі при фізичному старінні*

| Зразок | Провідність $\sigma \cdot 10^{-2}$, См/см | |
|---|---|---|
| | Вихідний зразок | Після 2-х років старіння |
| Композиція 7 | 0,53 | 0,51 (96%) |
| Композиція 3 | 0,61 | 0,42 (69%) |
| Поліанілін | 1,2 | 0.41 (0,34) |

**ВИСНОВКИ**

Таким чином, проведені дослідження показали, що існуючі взаємодії між компонентами композицій обумовлені взаємодією макроаміну, яким є поліанілін, з аморфною, полярною складовою ПУ. Варіюванням композитного складу можна міняти характер провідності, обумовлений формуванням пасток вільних електронів, якими є аморфні фрагменти сегментованого поліуретану.

**Цитована література**

1.Віленський В.О., Гончаренко Л.А.//Високомолек. Сполуки. Сер.А, 1999. Т.41, №10. - С. 1636.

2.Віленський В.О., Гочаренко Л.А., Кейван І.Б.// Доповіді НАН України.1999.№5.-С.153.

3.Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Штомпель В.І., Хасанов М.Х. // Високомолек. Сполуки., Сер.А.1987. №7. -С.1377.

4.Іванов-Шіц А. К., Цветнова Л.О., Боровков В.С.// Електрохімія. 1978. Т.14. №11.- С.1689.

5.Купорев Б.О., Віленський В.О., Гончаренко Л.А. //Високомолек. Сполуки. С. А. 1999. Т.41. №5.-С.829.
6.Віленський В.О., Купорев Б.О., Кейван І.Б.// Високомолек. Сполуки. Сер. А, 2000. Т.42. №8. - С.1391.

## Практичний додаток 12. Дослідження впливу природи розчинника на структуру та властивості поліаніліну.

*Переклад українською з мови оригіналу.*
*За матеріалами наукових праць автора.*
*Віленський В.О., Кейван І.Б., Штомпель В.І. Високомолекулярні Сполуки. 1999, Сер. А. Т.41.№4.- С. 649-654.*

**ВСТУП**

Попередніми дослідженнями [1-4] з синтезу поліаніліну було встановлено, що на властивості цього органічного провідника суттєво впливають умови синтезу, копіювання його окисленої форми та властивості його плівок з розчинів в протонних розчинниках. Результати рентгенографічних досліджень свідчили, що на перенос заряду у поліаніліні впливає величина частки кристалічної фази, розміри кристалітів, їх орієнтація та ступінь впорядкування [5,6]. В іншому досліджені [7] показано необхідність приймати до уваги активність розчинника, який впливає не лише на структуру та ступінь кристалічності поліаніліну, але й впливає на густину матричного полімеру, що в кінцевому результаті змінює перенос вільних електронів поліаніліну.

З цьому зв'язку було актуальним дослідити вплив деяких донорно-акцепторних розчинників, що відрізнялись термодинамічними якостями на властивості поліаніліну (ПАНі). Метою роботи було дослідження впливу розчинників при ізотермічному відпалені ПАНі на його структуру, густину та струмопровідність.

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА**

Анілін переганяли при остаточному тиску 1,33кПа і температурі 322К. Персульфат амонію $(NH_4)_2S_2O_8$ (ХЧ 99%) використовували без додаткової очистки. Водні розчини готували з використанням бідистильованої $H_2O$. Поліанілін синтезували методом окисненої полімеризації. У водний розчин, складався з 0,3моля HCl, 0,1моля $H_2SO4$ та 0,1 моля $C_6H_5NH_2$ – аніліну, додавали розчин $(NH_4)_2S_2O_8$, суміш витримували 24год при 273К. Поліанілін продукт синтезу у вигляді дрібних кристалів чорного кольору відділяли від реакційної суміші методом центрифугування, відмивали бідистилятом та сушили у вакуумній шафі при температурі 273К до досягнення сталої маси. ММ, оцінена за рівнянням Куна-Марка-Хаувінка з використанням коефіцієнтів К та $\alpha$ становила $(1,0–1,4)x10^4$ [8].

Пігулі полімеру вміщувались у тканинні комірки і витримувались на протязі 1, 2, 3-х годин при Т=333К у Толуолі, Нітробензолі, N-метилпірролідоні та в Диметилформаміді (ДМФА). Всі розчинники попередньо були піддані вакуумній перегонці під остаточним тиском 1,33кПа. Зразки ПАн після визначеної витримки в розчинниках сушили у вакуумній шафі при тиску 1,33кПа, температурі 333К протягом 24г. Про відсутність залишків розчинника у зразках визначали з ІЧ-спектрів. З метою отримати коректні результати впливу розчинників на зазначені властивості та структуру ПАн кожний зразок був продубльований тричі [9].

Рентгенографічні дослідження виконували на установці ДРОН-4-07 (великі кути розсіювання випромінення $Cu_{K\alpha,}$ Ni- фільтр, автоматичне по крокове сканування в інтервалі кутів 4-45$^o$, розміри щілин Соллера 0,5х10мм).

Електропровідність ПАн вимірювали в комірках типу сандвіч [10], для чого пігулю полімеру, отриману під тиском 1,25мПА та Т=295К, вміщували між пласкими полірованими електродами з фтористої бронзи з питомим тиском 0,1мПа. Вольт-амперні характеристики зразків ПАНі визначали з залученням мікровольт-наноамперметра Ф-136 та цифрового вольтметра. Ступінь кристалічності зразків з різною передісторією оцінювали по Matthews [11]. Похибка вимірювань не перевершувала 5%.

**РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ**

В таблиці наведені деякі фізичні характеристики використаних розчинників, які можуть вплинути на властивості ПАНі.

*Таблиця 12.а. Фізичні характеристики залучених розчинників та їх параметри взаємодії з ПАНі*

| Розчин-ник | $V_s$ г/моль | ρ, г/см$^3$ | $\Sigma F_i$ (кДж/см$^3$)$^{1/2}$/ моль | $\delta_i$ (Дж/см$^3$)$^{1/2}$ | $\chi_{FH}$ | DN* | AN* | $P_H$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Толуол | 99,1 | 0,867 | 3,75 | 33,38 | 3,45 | - | - | 0,6 |
| Нітробензол | 87,9 | 1,229 | 4,22 | 42,1 | 1,23 | 8,1 | 14,8 | 4,0 |
| N-метил-пірролідон | 98,2 | 1,049 | 4,43 | 47,0 | 0,47 | 27,3 | 13,3 | 6,0 |
| ДМФА | 74,5 | 0,95 | 3,67 | 47,7 | 0,29 | 26,6 | 16,0 | 6,7 |

*Донорні та акцепторні числа обраних розчинників

В таблиці наведені деякі фізичні характеристики розчинників, які можуть вплинути на властивості поліаніліну. Мольна функція атракції розчинників $\Sigma F_i$, розрахована відповідно до даних Small та Hoy [12], дозволяє визначити активність розчинника. Це прослідковується в таблиці з значень $\Sigma F_i$ для толуолу та ДМФА (ароматична та лінійна сполуки), а також нітробензолу та N-метилпірролідону (відповідно шестичленна та п'ятичленна сполуки).

Параметр розчинності розраховували відповідно до виразу

$$\delta = \rho \sum Fi\ /M \quad (12.а.),$$

де ρ – густина розчинника за Т=293К, М – молекулярна маса сполуки. З таблиці видно, що величина параметру δ збільшується з зростанням полярності $P_H$, визначеною параметру розчинності, визначеною за методом Hansen [13].

Параметр взаємодії $\chi_{li}$ поліаніліну з *i*-розчинником розраховували за рівнянням

$$\chi_{li} = V_r(\delta_l - \delta_i)^2/RT \quad (12.б.)$$

В рівнянні $V_r$ – молярний об'єм розчинника; R – універсальна газова стала і Т – температура дослідження 293К; $\delta_l$ та $\delta_i$ параметри розчинності поліаніліну та відповідного розчинника. З таблиці витікає, що величина параметру взаємодії між ПАНі та розчинником з зростанням $P_H$ останнього зменшується, в той час як у відповідності з сумарною донорно-акцепторної здатності розчинників, що застосовуються у даній роботі, взаємодія з ПАНі в ряду нітробензол, N-метилпірролідон, ДМФА повинна збільшуватись.

Виходячи з вищевикладеного, була потреба встановити вплив розглянутих характеристик розчинників на їх здатність розчиняти ПАНі. Розчинність полімеру оцінювали за зміною відносної в'язкості розчину ПАНі

$$\eta_{відн} = (\tau_{рп} - \tau_{рр})/\tau_{рр} \quad (12.в.)$$

де $\tau_{рр}$ та $\tau_{рп}$ відповідно час протікання певного розчинника та час протікання 1%-ного відповідного розчину ПАНі, отриманого при температурі 333К впродовж 3год. Ці результати наведені на рис.12.а., де кр.1 показує, що розчинність ПАн у розчинах циклічної будови зростає. Ця закономірність очікувано змінюється для ДМФА, що узгоджується з відомим правилом проте, подібні сполуки більш розчинні і навпаки - неподібні розчинник та речовина не утворюють розчин.

Можна було очікувати, що вище встановлене явище подібності має проявитись на процесах рекристалізації проміжних молекул, які сполучають аморфну фазу з кристалічною. Крива 2 (рис.12.а.), яка характеризує зміну ρ(кг/м$^3$) свідчить, що всі розчинники розпушують структуру ПАНі. При цьому у послідовності розчинників ароматичної будови з зростанням полярності середовища густина полімеру симбатно збільшується. Здатність ДМФА в розпушуванні макромолекул ПАНі інша. Його пласка лінійна будова здатна проникати у міжкристалічні області, розпушуючі тим самим структуру поліаніліну і частково залишатись в матриці, утворюючи міжмолекулярні водневі зв'язки, що частково зменшує густину ПАНі.

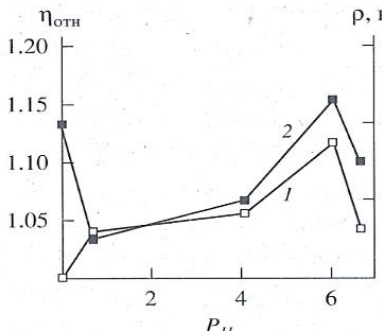



*Рис.12.а. Вплив полярності розчинника (див.таб.12а.1.) на:1-розчинність ПАНі ; 2-густину ПАНі*

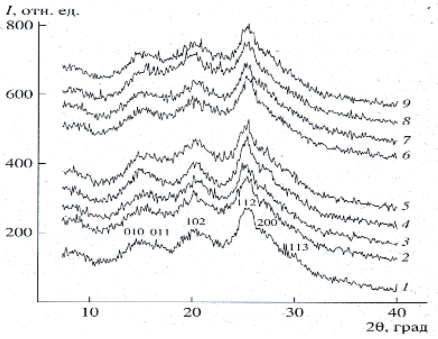



*Рис.12.б. Дифрактограми великих кутів розсіювання рентгенівських променів:1-вихідний зразок ПАНі; 2-5-ПАНі після взаємодії з розчинниками (див.табл.12.а.) 6-9 відпалення впродовж 3год при 333К*

Було важливим дослідити, як на кристалічній структурі ПАНі відіб'ється його взаємодія з обраними розчинниками. Результати дослідження наведені на родині дифрактограм (рис.12.б.). Відомо, що кристалічна ґратка ПАНі – це орторомбічна сингонія з домішкою псевдоорторомбічної структури, співвідношення яких визначається фізико-хімічними впливами (відпалення, тиск, розчинники і т.і.) на полімер. Аналіз родини дифрактограм свідчить, що дія розчинників циклічної будови виявляється перш за все у розмиванні кристалічних площин з індексами Мюллера $d_{010}$ та $d_{011}$, рефлекси яких поступово зливаються в один дифузний. Рефлекс $d_{112}$ під впливом толуолу та нітробензолу послаблюється, а вплив N-метилпірролідону призводить до розщеплення $d_{112}$ на декілька інтерференційних максимумів. Зростання інтенсивності рефлексу $d_{102}$ може свідчити, що ця площина набуває здатність до змінення свого положення довкола осі відбиття рентгенівських променів. Найбільший вплив на кристалічну структуру ПАНі спричиняє ДМФА, як це видно з порівняння дифрактограми 5 з іншими зразками, підданими впливу розчинників, в тому числі відпаленими. Інтенсивність головних максимумів збільшується, підсилюється відбивна здатність площин $d_{200}$ та $d_{113}$. Одночасно частина площин виходить з відбиття рентгенівських променів. Але в цілому можна стверджувати, що ступінь досконалості кристалічної структури поліаніліну після витримки у ДМФА зросла.

Неоднозначність впливу розчинників на аморфну та кристалічну складову поліаніліну підтверджується результатами по зміні кристалічності $X_{кр}$ полімеру за час його відпалення (рис.12.в.).

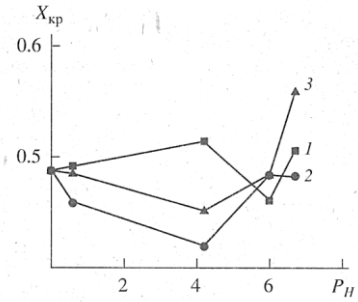



*Рис.12.в. Вплив часу відпалення у розчинниках різної полярності на ступінь кристалічності ПАНі.Час:1(1), 2(2), 3год. (3)*

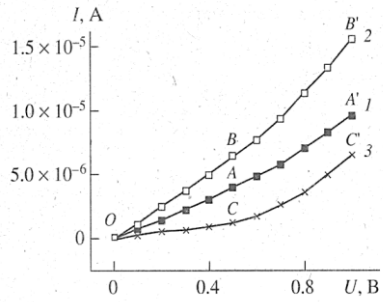



*Рис.12.г. Вплив на вольт-амперні характеристики ПАНі часу відпалення в ДМФА. Час: 1(1). 2(2) 3год. (3)*

З рисунка видно, зміни $X_{кр}$ зразків після 1 години відпалення корелюють з результатами зміни ρ полімеру від полярності розчинника, виключаючи $X_{кр}$ після витримки у N-метилпірролідоні. На нашу думку, це обумовлено тим, що процес вторинної кристалізації відстає від процесів руйнації (розчинення) мілких дефектів і їх заліковування в крупних кристалітах.

При температурному впливі розчинників на ПАНі протягом 2 год (крива 2) руйнування кристалітів стає характерним процесом для всіх розчинників за виключенням знову-таки N-метилпирралідону, де вторинна кристалізація досягає свого оптимуму, як про це свідчить порівняння величини $X_{кр}$ цього розчинника на кривих 2 та 3. Крива 3 рис.12.в. показує, що розчинення дефектів кристалітів в ПАНі впродовж 3год змінюється вторинною кристалізацією, як можна вважати, за епітаксиальним механізмом. Як видно з величин $X_{кр}$, це процес стає домінуючим впродовж третьої години відпалення. Його інтенсивність визначається (див. табл.12.а.). термодинамічними властивостями розчинників.

Цілком закономірно, що зміни в структурі та ступені кристалічності ПАНі, що відбулись під впливом розчинників та температурного відпалення, не могли не позначитись на електропровідність поліаніліну. Дослідження провідності ($\ln(\sigma_{пит})=f(P_H$, T), де $P_H$ - природа та полярність розчинника, Т-температура відпалення. Дослідженнями показано, що визначальним фактором зміни питомої провідності є не температура відпалення зразка, а структурна подібність між мономером ПАНі та розчинника. Втрата питомої провідності на 2-4 порядки за три години відпалення у середовищі ДМФА пов'язане з переходом напівпровідник – діелектрик під впливом цього полярного лінійного розчинника.

Такий висновок узгоджується з вищенаведеними результатами про руйнування кристалічних дефектів у перехідних шарах між аморфними та кристалічними складовими ПАн. Вважали за необхідне дослідити вольт-амперні характеристики зразків, що були відпалені відповідно за 1, 2 і 3 год у ДМФА, оскільки коливання питомої провідності під впливом інших розчинників знаходились в межах $5x10^5$–$4x10^6$ См/см. Результати досліджень наведені на рис.12.в., проте перед тим, як їх аналізувати, необхідно сказати, що відповідно до роботи J.Simon та J.Andre, якщо в діелектрику відсутні пастки носіїв заряду, то струм пропорційний квадрату прикладеної напруги і сама провідність зразка описується законом Чайлда для структури, яка не має дефектів (пасток носіїв заряду). Оцінка В/А характеристик за цим критерієм показує, що після відпалення впродовж 1 та 2-х годин в ДМФА залежності $I=f(V)$ не апроксимуються співвідношенням $I\sim V^2$.

Аналіз ліній 1 та 2 у відповідність їх працям J.Simon, J.Andre, M. Lampert та P. Mark свідчать, що початкові відрізки визначають зміни струму відповідно до закону Ома ($I=f(V)$, тоді як прикінцеві – Чайлда - для структур, заповнених пастками. В/А характеристика (рис.12.в., крива 3) має складний характер: на відрізку ОС вона відповідає закону Ома, а на відрізку СС' близька до $I\sim V^2$ до закону Чайлда для структур, в яких відсутні пастки. Таким чином, результати, що тут наведені стверджують, що розчинники, які мають відмінності в полярності, термодинамічній якості та в просторовій структурі, визначають формування в структурі поліаніліну пасток, які відрізняються природою та глибиною.

**ВИСНОВКИ**

Таким чином, дослідження дозволило показати, що використання розчинників різної природи та полярності дозволяє керовано впливати на густину пакування, стан кристалічної структури та її частку в поліаніліні. Вплив полярності та механізму впливу розчинників на електропровідність (σ См/см) полімеру відкривають можливість обрання середовища для цільового переходу провідник→ напівпровідник → діелектрик.

**Цитована література**

1.Jozefowich M.E., Laversanne R., Javadi H.H., Epstein A.J., Pouget J.P., Tang X., MacDiarmid A.G.//Phys.Rev. B. 1989. V.39. №17. -P.12958.

2.Wang Z.H., Li C., Scherr E.M., MacDiarmid A.G., Epstein A.J.//Phys. Rev. Lett. 1991. V.66. №13. - P.1745.

3.Pouget J.P., Jozefowich M.E., Epstein A.J., Tang X., MacDiarmid A.G.//Macromolecules, 1991, V.24. №3.-P.779.

4.Laridjani M., Pouget J.P., Scherr E.M., MacDiarmid A.G., Jozefowich M.E., Epstein A.J.//Macromolecules, 1992. V.25, №16. - P.4106.

5.Wei Y., Jang G-W., Hsueh K., Scherr E.M., MacDiarmid A.G., Epstein A.J.//Polymer.1992. V.33. №2. -P.314.

6.Epstein A.J., Jozefowich M.E., Pouget J.P., Laridjani M., MacDiarmid A.G.//Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1992. V.33. №2. - P.404.

7.Кейван І.Б., Віленський В.О. // Фізика конденсованих високомолекулярних систем (Наукові записки Рівненського педінституту) 1998. Вип.5, С.39.
8.Xiahong Wang, Lixiang Wang, Xiabin Jing, Fosong Wang//Polymer Physic Laboratory. Academia Cinica, Annual Report., 1993.-P.105.
9.Віленський В.О., Купорев Б. О., Гончаренко Л.О.//Тез. доп. VIII Української конф. З Високомолек. Сполук. Київ. 1996.-С.105.
10.Іванов-Шіц А. К., Цветнова Л.О., Боровков В.С.// Електрохімія. 1978. Т.14. №11.- С.1689.
11.Metthews J.L., Peiser H.S., Richards R.B.// Acta Crystallogr. 1949. V.2, №1.- P85.
12.Polymer blends/Es.by Paul D.R., Newman S. New York: Acad.Press.1978.
13.Yansen C.M., Beerbower A.//Encyclopedia of Chemical Technology. New York; London: Interscience.1971/ P.889

## Практичний додаток 13. Властивості композицій на основі вторинного поліетилену, що містять додатки кополімерів етилену з вінілацетатом.

*Мишак В.Д., Лебедєв Є.В., Семіног В.В., Гріщенко В.К. Полімерний Журнал, 2010. Т.32 №4, С.305-312.*

**ВСТУП**

Відомо, що полімерні композити на основі вторинних полімерів характеризуються значно нижчим рівнем фізико-механічних та експлуатаційних характеристик[1-2].Це пов'язано зі структурно-хімічними змінами, яких зазнали компоненти полімерної матриці під дією різних природних факторів в процесі експлуатації та низьким рівнем адгезійних сил на межі розподілу фаз. Тому зусилля вчених спрямовані на створення модифікованих композицій. Одним з шляхів покращення властивостей композицій є введення модифікуючих добавок з властивостями компатибілізаторів. Введення компатибілізаторів ґрунтується на їх здатності до хімічної або фізичної взаємодії з компонентами полімерної суміші у міжфазній області, покращення адгезії між фазами і, відповідно, впливу компатибілізуючої добавки на процес структуроутворення та властивості полімерної композиції в цілому. Зважаючи на неполярну природу поліолефінів (ПЕВТ, ПЕНТ, ПП і ін), при отриманні наповнених композитів, питання адгезії на межі розподілу фаз полімер – еластомер. Компатибілізація є визначальним фактором для отримання композицій з високими фізико-механічними, в'язко-пружними та ін. характеристиками.

У роботах Мединцева Т.І. з співавторами та Grigoryeva O.M. & coauthors розглядалось питання покращення властивостей композицій на основі ПЕВГ+ПП, які містять еластичний наповнювач. Показано, що використовуючи як компатебілізатор добавку потрійний кополімер етилен-

пропілен-дієнового еластомеру (ЕПДМ), можна істотно покращити механічні характеристики композицій. Значну увагу дослідників привертають композити на основі вторинних поліолефінів (ВПЕ) та гранульована крихта (ГК) відпрацьованих шин, в яких, зважаючи на низьку адгезію між поліолефінами та ГК, для покращення властивостей використовують методи функціоналізації поверхонь компонентів шляхом прищеплення функціональних груп для забезпечення їх хімічної чи фізичної взаємодій, або використовують компатебілізатори, які містять споріднені з компонентами матриці олефінові фрагменти та полярні групи. Зокрема, використовують кополімери етилену з вінілацетатом (ЕВА), акриловою кислотою та ін., що сприяє процесу компатибілізації компонентів і покращенню фізико-механічних та деформаційних характеристик композитів на основі вторинних поліолефінів [3-5].

Метою роботи було дослідження впливу кополімерів ЕВА з різним вмістом вінілацетатних груп на реологічні властивості полімерних композитів на основі ВПЕ, які містять подрібнений вулканізат.

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА**

Для приготування композицій використовували ВПЕ із відпрацьованої сільськогосподарської плівки (ТУ 63-178-84-810, кополімери етилену з вінілацетатом (КЕВА) марки –11306-075(ТУ05-1636-8), вміст ВА-груп 13%. КЕВА фірми «Атофіна» марки «EVATAN» 28150, вміст ВА 28% та марки «EVATAN»3345, вміст ВА 33%. Як наповнювач використовували подрібнений еластомер ний вулканізат у вигляді ГК із протекторної частини відпрацьованих автомобільних шин (ТУ –У 6-25521987,010 – 2000, отриманий шляхом пружно-деформаційного подрібнення. Модифікацію ВПЕ виконували шляхом введення в його композицію КЕВА з різним вмістом ВА. Вміст КЕВА в композиціях становив 3 та 20%мас. відповідно. Вміст ГК в композиція 50%мас. Полімерні композиції ВПЕ-КЕВА; ВПЕ-ГК; КЕВА-ГК та (ВПЕ+КЕВА)-ГК отримували шляхом формування механічних сумішей з наступною їх гомогенізацією у одношнековому лабораторному екструдері з діаметром шнеку 12мм та відношенням довжини шнеку до його діаметру (L/d=17), який має три зони нагріву: зона завантаження – 30$^{o}$C; : I-перша зона 145$^{o}$C; II- зона -165$^{o}$C; і III-зона формуюча головка -165$^{o}$C [6].

Дослідні зразки з вихідних компонентів (ВПЕ, КЕВА113306-075, «EVANTAN» 28150, «EVANTAN» 28150, «EVATAN» 3345) та композиції на їх основі для проведення реологічних досліджень формували із отриманого екструдату у вигляді круглих зразків діаметром 20мм. Формування зразків проводили методом прямого пресування на лабораторному пресі моделі CH4386 («CAVER» USA) за температури 160$^{o}$C і тиску 5МПа з наступним охолодженням під тиском до кімнатної температури.

Реологічні дослідження композицій виконували на реометрі AR 2000ex TA Instruments USA з вимірювальною системою «площина-площина» паралельні диски 20мм в діаметрі. Дослідження проводили за

температур 150, 170 та 190°С вимірювали реологічні характеристики в потоці (flow) та методом осциляції в інтервалі частот 0,1– 100,0 рад/сек. Для всіх зразків встановлені значення модулів пружності (накопичення), показники в'язкості та напруг зсуву за різних швидкостей зсуву та температур [7].

**РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ І ОБГОВОРЕННЯ**

На рис.13.а.(а,б) наведено вимірювання реологічних характеристик за температур 150, 170, 190°С в широкому інтервалі напруг (τ) і швидкостей зсуву (γ). Співставлення результатів дослідження реологічних властивостей композицій на основі ВПЕ, КЕВА і ГК дає змогу судити про специфіку впливу модифікуючої добавки (кополімерів ЕВА), їхніх фізико-хімічних особливостей на реологічну поведінку композицій на основі ВПЕ, в тому числі наповнених ГК.

З рис.13.а. бачимо, що за підвищення температури від 150 до 190°С криві в'язкості не змінюють залежність від напруг зсуву і подібні одна одній, при цьому величина в'язкості знижується істотно (у 8-10 разів) в області високих напруг зсуву, а також зменшується при зростанні температури від 150 до 190°С, це узгоджується з сучасними уявленнями про активований процес в'язкої течії полімерів, згідно з яким з підвищенням температури зростає рухливість молекул і зменшується їх щільність пакування. Течія розплаву полімеру під дією напруг зсуву супроводжується розвитком високоеластичних деформацій і зв'язаних з нею специфічних ефектів полярних груп. Характер кривих течії (рис.13а., б) вказує на «не ньютонівський» режим, за винятком області низьких швидкостей зсуву (до $10^2 с^{-1}$).

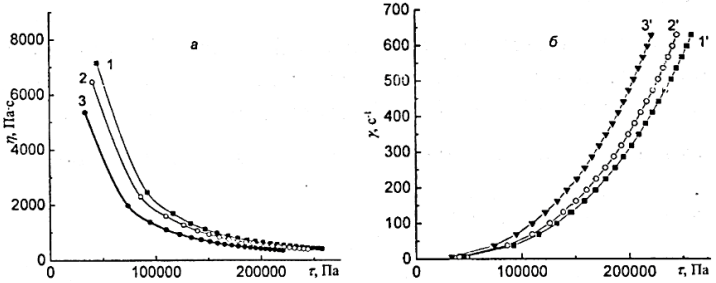



*Рис.13.а. а-залежність в'язкості(η) ВПЕ та б- швидкості зсуву(γ) від напруг зсуву та температури 150(1,1'), 170 (2,2') та 190°С (3,3')*

Ефект впливу модифікуючої дії добавок кополімерів ЕВА на реологічні властивості композиції ВПЕ-КЕВА (в'язкості, напруги зсуву, модулів пружності та втрат) можна оцінити за результатами, наведеними на рис.13.б.(а,б).

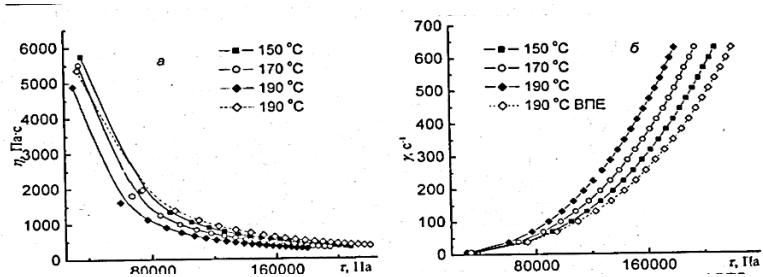



*Рис.13.б. Вплив добавок КЕВ марки 11306-075 на в'язкість (а) та на течію (б) композицій на основі ВПЕ за температур 150, 170 і 190°С.Пунктарні криві – немодифікований ВПЕ за Т 190°С (а, б)*

Як видно з рис.13.б., за характером температурні криві в'язкості (рис.13.б., а) та течії (рис.13.б., б) зразків композиції ВПЕ, які містять 3%мас кополімеру етилену з ВА марки 11306-075, подібні залежностям для немодифікованого ВПЕ (пунктирні криві), проте введення модифікуючої добавки КЕВА 11306-075 сприяє зниженню η при зростаючій температурі від 150 до 190°С. Особливо цей процес помітно в області невисоких напруг зсуву $(20\text{-}60)\cdot 10^3$ ПА в порівнянні з не модифікованим полімером (пунктирна лінія, рис.13а.2а). В області високих напруг зсуву (120-220)$10^3$Па залежність в'язкості менше виражена, всі три композиції характеризуються меншою в'язкістю в порівнянні з чистим ВПЕ в усьому інтервалі температур. З поданих на рис.13.б залежностей швидкостей зсуву від напруги можна відмітити різницю у взаємному розміщенні кривих течії.

Для модифікованої композиції 97%мас. ВПЕ-3%мас КЕВА 11306-075 значення напруг зсуву, за певної швидкості зсуву, нижчі ніж для немодифікованого ВПЕ (пунктирна крива) для всіх трьох температурних режимів вимірювань.

Проведені експериментальні дослідження температурної залежності $\eta = f(\tau)$ та залежностей швидкості зсуву від напруг зсуву в широкому інтервалі швидкостей зсуву, включаючи область ньютонівської течії [7] при температурах 150, 170 та 190°С, дає можливість визначити енергію активації течії розплаву для кожного інтервалу температури. Порівнюючи дані для немодифікованого ВПЕ є можливість оцінити вклад модифікуючої добавки – кополімерів етилену з ВА на процес течії розплаву композитів.

В таблиці наведені розрахунки енергії активації ($E_\gamma$) течії розплаву досліджених композицій при визначених Т°С. $E_\gamma$ визначали за постійної швидкості зсуву у температурних інтервалах ($T_{150}$–$T_{170}$) та ($T_{170}$ – $T_{190}$) відповідно до рівнянь 1 та 2 з монографії [2]:

$$E_{\gamma(71\text{-}72)} = 2{,}3[(\log\eta_{72} - \log\eta_{71})/(10^3/T_2 - 10^3/T_1)] \qquad (13.а.)$$

$$E_{\gamma(72\text{-}73)} = 2{,}3R[(\log\eta_{73} - \log\eta_{72})/10^3/T_3 - 10^3/T_2)] \qquad (13.б.)$$

*Таблиця 13.а. Реологічні характеристики ВПЕ та його композицій, модифікованих кополімерами ЕВА.*

| Композиція | η, Па·с 190°С | $E_{\gamma(71\text{-}72)}$ кДж /мол | $E_{\gamma(72\text{-}73)}$ кДж/мол | $E_{ср}$, кДж/мол | $\sigma_р$, МПа | ε,% |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ВПЕ | 741,9 | 3,89 | 9,52 | 6,70 | 10,6 | 86,0 |
| КЕВА 11306 | 532,4 | 11,73 | 13,05 | 12,39 | 13.1 | 745,0 |
| КЕВА 28150 | 107,5 | 27,67 | 26,37 | 27,02 | 2,61 | 697,0 |
| КЕВА 3345 | 243,5 | 19,07 | 23,56 | 21,32 | 2,24 | 833,0 |
| ВПЕ+3%мас. КЕВА 11306 | 592,2 | 5,88 | 8,24 | 7,02 | 9,32 | 66,36 |
| ВПЕ+3% мас. КЕВА 11306 | 553* | 4,04 | 10,14 | 7,09 | 9,6 | 19,2 |
| ВПЕ+3%мас. КЕВА 3345 | 603,4 | 7,25 | 7,33 | 7,29 | 7,37 | 26,8 |
| ВПЕ+20% мас.КЕВА 3345 | 551,4 | 7,09 | 11,17 | 9,13 | 8,77 | 71,6 |
| ВПЕ+3% мас.КЕВА 28150 | 489,0 | 5,62 | 13,49 | 9,55 | 9,36 | 90,41 |
| ВПЕ+20% мас. КЕВА 28150 | 548,1 | 6,84 | 10,33 | 8,59 | 8,76 | 56,8 |
| 50ВПЕ+50РК | 1600 | 5,96 | 4,15 | 5,05 | 6,85 | 15,3 |
| 80 ВПЕ+20%К мас. ЕВА 11306 +50РК | 856,3 | 1,45 | 3,36 | 2,41 | 8,2 | 73,9 |
| 80 ВПЕ-3% мас. КЕВА 11306 | 822,3 | 1,37 | 13,58 | 7,48 | 6,89 | 82,4 |

Як видно з даних таблиці, введення модифікуючих добавок кополімерів ЕВА з різним вмістом ВА груп у матрицю ВПЕ впливає на величину $E_\gamma$ течії розплаву, яка має тенденцію до зростання; зростання вмісту самого кополімеру в композиціях з 3 до 20% мас. в порівнянні з $E_\gamma$ чистого полімеру.

Раніше авторами було встановлено [5] вплив добавок КЕВА на фізико-механічні та структурні властивості ВПЕ. Зокрема, введення КЕВА сприяє покращенню міцнісно-деформаційних характеристик композитів, а їх концентраційна залежність встановлює два різних механізми руйнування композитів за малого та високого вмісту компатибілізуючої добавки. Відомо, що кополімери етилену з ВА належать до класу поліолефінів, які перевершують поліетилен за еластичністю за низках температур і мають

підвищену адгезію до різних матеріалів і ці властивості обумовлені головним чином від вмісту ВА угрупувань.

З зростанням вмісту ВА кристалічність, руйнівна напруга при розтязі, твердість і теплостійкість зменшуються, в той час як щільність, еластичність, прозорість і адгезія збільшуються [8]. Про вплив еластомерного наповнювача у вигляді дисперсної гранульованої крихти (ГК) на здатність наповнених композицій на основі ВПЕ та його композицій, модифікованих 20% мас. кополімерів ЕВА марки 113060-075 або марки «ЕВАТАН» 3345, до течії та інших реологічних характеристик, можна судити з даних, наведених на рис.13.в. та рис.13.г.

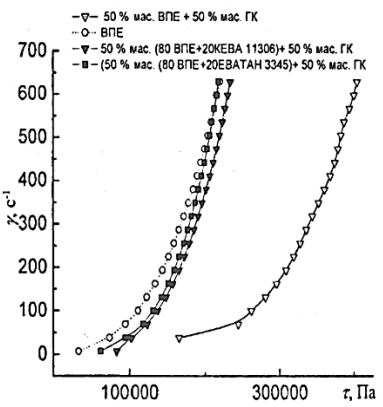



*Рис.13.в. Залежність швидкості зсуву від напруги зсуву ВПЕ та його композицій, модифікованих20% кополімерів ЕВА марки 113060-075 та ЕВАТАН 3345 50% ГК та Т=190°С.*

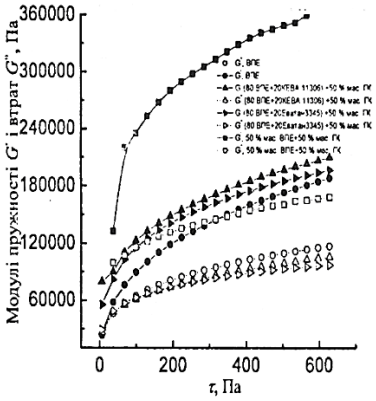



*Рис.13.г. Залежність модулів пружності G' та в'язкості G'' ВПЕ та його композитів, модифікованих 20% кополімерів ЕВА 11360-075 та ЕВАТАН3345 в присутності 50% ГК*

З даних рис. 13.в. про залежність швидкостей зсуву від напруги зсуву композицій витікає висновок про значний вплив модифікуючої дії КЕВА-113060-075 та марки «ЕВАТАН»3345 на криві течії. З рисунку видно, що крива течії композиції (50% ВПЕ-5050% ГК) знаходиться правіше від кривих течії композицій на основі чистого ВПЕ та композицій, модифікованих КЕВА, при цьому вміст ВА груп у відповідному кополімері також впливає та характер течії композиції. Відомо [9], що зміни кута нахилу кривих течії за підвищення швидкості зсуву зумовлена проявом аномалії в'язкості. Чим вищий вміст ВА груп у кополімері, тим більший прояв аномалії в'язкості. Зокрема, за швидкості зсуву $5 \cdot 102 с^{-1}$ напруга зсуву композиції ВПЕ, модифікованої кополімером «ЕВАТАН»3345, дорівнює $206 \cdot 10^3$Па і спадає з такої для ненаповненого ВПЕ. В той же час напруга зсуву немодифікованої композиції ВПЕ зі змістом 50% ГК на цій

же швидкості становить майже вдвічі більшу величину ($383 \cdot 10^3$Па), тоді як композиції, модифіковані КЕВА-11306-075, відповідно $220 \cdot 10^3$Па.

На рис.13.г. наведено залежності зміни динамічного модулю та модулю втрат від частоти композиції ВПЕ, модифікованих 20% КЕВА 113060-075 та «ЕВАТАН» 3345 композиції ВПЕ, які містять 50% мас дисперсної ГК. Отримані результати залежностей змін модулів пружності G' та в'язкості G" добре корелюють з результатами [10] вимірювань ефективної в'язкості, напруг зсуву за певних швидкостей деформації Рис.13.в.). З рис.13.г. видно, що криві G' та G" залежать від частоти коливань(кутової швидкості), із її зростанням значення обох модулів зростають. Також видно, криві модуля пружності розташовані в такій послідовності: найбільше значення модуля G' має немодифікована композиція (50%мас.ВПЕ+50%мас ГК), тобто еластичний наповнювач вносить найбільший внесок у пружну складову композиції, найменшим значенням G' характеризується немодифікований ВПЕ. З розташування кривих G' композицій, модифікованих кополімерами ЕВА, видно, що вони займають проміжне положення між кривими наповненого ГК ВПЕ і ненаповненого ВПЕ. З цього випливає висновок про вплив вмісту ВА груп на пружну складову композиції. Динамічні випробування показали, що криві модуля пружності G композицій ВПЕ, що модифікована 20% КЕВА 11306-0,75 та такої, що містить 50% ГК, мають більш високі значення в порівнянні з композицією ВПЕ, модифікованою КЕВА марки «ЕВАТАН» 3345, але остання виявляє зростання модуля в'язкості, і це ми вважаємо цілком логічним.

**ВИСНОВКИ**

Отже, проведені дослідження реологічної поведінки полімерних композицій на основі ВПЕ, модифікованих кополімерами ЕВА, з різним вмістом ВА-груп і наповнених еластомером у вигляді гумової крихти, показали, що температурні залежності в'язкості та криві течії залежать від вмісту модифікуючих добавок кополімерів ЕВА та вмісту вінілацетатних груп. Введення модифікуючих добавок кополімерів ЕВА та наповнення їх гумовою крихтою впливає на модулі пружності, в'язкості композиції та енергію активації течії розплаву.

**Цитована література**

1.Степанов О.В., Ковтун Г.О., Матусевич Г.Г. Ресурсозбереження та енергохімічне збереження нафти. - Київ.: Наукова думка, 2008. 240.

2. Пол Ньюмен. Полімерні суміші (в 2 ч) – М.: Мир. 1981. – Т1,- 548.

3.Плате.П.//Высокомолек. Сполуки., С.-А. -1980. 32. №9. -С.1745.

4.Covaliery F., Padella F., Cataldo F// J. Appl. Polym. Sci.-2003. V.90.-P.1631-1638/

5.Мишак В.Д., Мамуня Є.П., Лебедєв Є.В.//Будівництво України. -1999.-С.27-31.

6.Grigoryeva O.P., Finleib O.M., Tolstov O.L., Starastenko O.M. at al.//J. of Appl. Polym. Sci.-2005. V. 95.-P.659-671.

7.Калучіна Є В., Новотворцева Т.М., Андрєєва М.Б. и др.//Пластмаси– 2001, -№6. - С.38-40.
8.Danella O.I., Mamrich I.S., //Високомолек. Сполуки. Сер. А.- 2003.-45. №1.-С.1821-1828.
9.Мишак В.Д., Лебедєв Є.В., Баранцева А.В., Грищенко В.К. та інші // Полім. журн.- 2006. -28. №3.-С.246-254.
10.Naskor A.K., Bhowmick A.K., De S.K.//J. Polymer.Eng. and Sci.-2010.-41.36.-P.1087-1098.

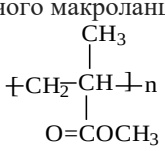
## Практичний додаток 14. Структура, властивості та особливості старіння поліметилметакрилату, синтезованого у постійному магнітному полі.

*За матеріалами наукових праць автора.*

*Віленський В.О, Буато* Ж., Гончаренко Л.А. Український хімічний журнал, 2005. 71, №2. С.118-124. *Marsel, France.*

**ВСТУП**

Ідея використання постійного магнітного поля (ПМП) для впливу на структуру ростучої макромолекули в останній час набула актуальності [1-4]. В той же час необхідно відмітити існування певних принципів, які можуть бути покладені у основу контролю за процесом росту макроланцюгу в умовах впливу ПМП на реакційне середовище. У статті [5] автори припускають, що в полімерах типу $–CH_2CR_2–$ та $–CH_2CHR–$ напрямок власних дипольних моментів ($\mu_o$) може змінюватись *з вздовж* на *впоперек кістяку* молекули, а в сильному ПМП дипольне направлення може забезпечити однонаправлену орієнтацію всіх ланцюгів макромолекули. Автори роботи [1,6] в основу впливу ПМП на перебіг радикальних реакцій полімеризації та на властивості продуктів синтезу кладуть принцип «хімічної поляризації ядер та електронів». Нами розвивались ідеї впливу ПМП на реакційноздатні інтермономери в реакціях поліприєднання, які були викладені у роботах [3,4] по синтезу поліуретанів. Ми вважали, що для регулювання тактичності ростучого макроланцюгу полімеру у процесі перебігу радикальної полімеризації необхідно брати до уваги вище викладені фактори. До того ж треба враховувати природу ініціатору, спосіб утворення радикалів для підтримування радикальної полімеризації, а також середовище перебігу реакції полімеризації. Дуже важливим є вибір мономеру для вивчення впливу ПМП на будову ростучого макроланцюгу полімеру.



Метилметакрилат, обраний нами для даного дослідження, характеризується малим дипольним моментом: $\mu_0$=0,6724D {0,3676; -0,5214; - 0,2125}, з кутом нахилу вісі дипольного моменту до вісі головних валентностей мономеру ~ 85$^o$ (наші розрахунки з використанням програми «HyperChem 5.02» з дозволу Hypercube Inc, 2002) і відомо за результатами роботи [7], що домінуючим приєднанням мономерів до макрорадикалів є принцип «голова до хвосту». Останні дані, на нашу думку, можуть бути ознакою, того, що вплив ПМП на зміну орієнтаційного порядку в ростучих макрорадикалах і буде сприяти зростанню тактичності ланцюгу.

**ПРЕПАРАТИВНА ЧАСТИНА**

Метилметакрилат до синтезу готували вакуумною перегонкою, толуол-перегонкою, ініціатор радикальної полімеризації –- динітрил азо-біс- ізомасляну кислоту (*ДИНІЗ*) – рекристалізацією з спиртового розчину.

Полімеризацію метилметакрилату виконували у розчині ~ 20% толуолу за методикою [8] у нормальних умовах між полюсами електромагніту та в умовах дії ПМП напруженості (Н): 0; $1\cdot10^5$; $2\cdot10^5$; $4\cdot10^5$; $6\cdot10^5$; $8\cdot10^5$А/м. Концентрація ініціатору *ДИНІЗ* у всіх синтезах залишалася сталою і рівною 0,02 моль/л. Час синтезу ПММА також був сталим і дорівнював 6год. Для дослідження кінетики зміни ММ полімеру його проби відбиралися послідовно у всіх синтезах через 3, 4 та 5год від початку синтезу.

Полімер ви саджали із реакційного середовища у дистильовану воду, ретельно промивали її надлишком, висушували при 330К, потім при 350К до постійної ваги. Вихід продукту по завершенні синтезу становив ~80%.

Високоефективний рідинний хроматограф фірми Waters, оснащений рефрактометричним RI) та ультрафіолетовим (U.V.254nm) детекторами, був використаний для хроматографічного аналізу ММ синтезованих зразків ПММА Всі отримані молекулярні маси калібровані на кривих полістиролу (ПС), який був обраний за стандарт.

Питому теплоємність синтезованих зразків досліджували диференціально- скануючим калориметром у температурному інтервалі 270- 500К зі швидкістю 2град/хв, маса зразка полімеру становила 0,1г.

Молекулярну структуру зразків досліджували на ширококутовому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4-07 у діапазоні кутів розсіювання 2$\theta$=5-40$^o$; надмолекулярну будову зразків ПММА вивчали на малокутовому дифрактометрі КРМ, область кутів розсіювання становила 10-180’. Рентгенографічні дослідження проводили в $CuK_\alpha$ випромінені, яке монохроматизоване Ni-фільтром.

**РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ**

На теперішній час нема загальної теорії про вплив постійного магнітного поля на властивості ПММА, синтезованого в подібних умовах [11-14]. І це цілком зрозуміло, якщо виходити з оцінки впливе ПМП на молекулярну масу або на молекулярно-масове розподілення ПММА. В

цьому зв'язку для отримання достатньо обґрунтованого результату ми дослідили наступні характеристики молекулярної маси ПММА:

$M_n = \sum n_i M_i / n_i$– середньо числова молекулярна маса,

$M_w = \sum n_i M_i^2 / n_i M_i$ – середньомасова молекулярна маса,

$M_z = \sum \omega_i M_i^2 / \sum \omega$ $M_i$– z- середня молекулярна маса,

де $n_i$ та $\omega_i$ – числова та масова частки молекул з масою $M_i$, відповідно $i$ – номер фракції, а також $ММ_P$ молекулярну масу в піку $ММ_P$ молекулярну масу у максимумі ММР та середньов'язкісну молекулярну масу:

$$[\eta] = K_\eta M_\eta^\alpha \text{ (14.а.);}$$

де η- характеристична в'язкість, α- константа рівняння Куна-Марка-Хаувінка.

На рис.14.а. наведено залежності $M_n$, $M_w$, $M_z$ та $ММ_P$ поліметилметакрилату від напруженості ПМП, з яких витікає декілька висновків. Перш за все, це те, що ці фракції підкорюються залежності: $M_z > M_w > M_n$. Співвідношення $M_w$: M=(K+2):(K+1), тобто розподілення Флорі [13] виконується для всіх величин напруженості поля, окрім H=0 та H = $6 \cdot 10^5$А/м. Рис.14.а. також показує, що вплив постійного магнітного поля на зміну ММ виявляється в області значень H=$1 \cdot 10^5$ та $2 \cdot 10^5$А/м. Інші значення напруженості ПМП сприяють стабільному протіканню радикальної реакції.

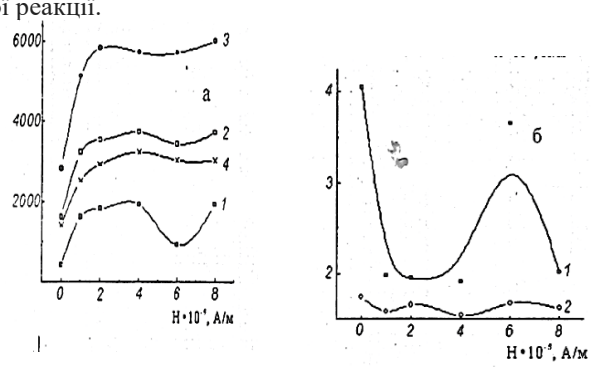



*Рис.14.**а**. Вплив величини напруженості магнітного поля на молекулярну масу ПММА : а- 1- $M_n$; 2- $M_w$; 3- $M_z$; 4- $ММ_p$; полімолекулярність ПММА **(б)**: 1- $M_w/M_n$; 2- $M_z/M_w$; молекулярну масу фракцій ПММА **(в)** 1- середньов'язкісну ММ; 2- ММ фракції 1; 3- ММ фракції 2; 4 – ММ фракції*

Оцінка впливу напруженості постійного магнітного поля на розподілення молекулярної маси полімеру у відповідності з правилом Флорі показує (рис.14.а., б), якщо для відношення $M_w$ /$M_n$ правило виконується цілком, тоді як для – $M_z/M_w$, яке має дорівнювати ~3 [11] ця вимога не виконується на всьому діапазоні значень напруженостей магнітного поля.

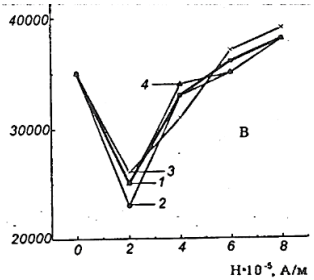



*Рис.14.**в**. Виявлення екстремуму руйнуючого впливу ПМП (Н=2·10-5, А/м) на початок реакції поліконденсації ПММА(характеристичної в'язкості, оціненою за рівнянням Куна-Марка-Хаувінка).*

Було цікавим дослідити зміни середньов'язкістної ($M_\eta$) складової молекулярної маси ПММА, синтезованого у постійному МП, в тому числі і кінетику її змін у процесі реакції. Всі фракції ПММА були виділені в однакових умовах.

Молекулярну масу продуктів оцінювали за рівнянням Куна-Марка-Хаувінка через характеристичну в'язкість, виміряну при Т=293К віскозиметрично. З рис.14.а.1. видно, що зростання напруженості ПМП супроводжується не монотонним зростанням молекулярної маси полімеру. Поле напруженістю 2·105А/м вносить у процес полімеризації обрив ланцюгів, при цьому молекулярна маса полімеру різко зменшується. В подальшому зростанні напруженості ПМП до $4\cdot10^5$А/м відбувається зростання ММ, і при $H=6\cdot10^5$ та $8\cdot10^5$ А/м молекулярна маса зростає і перевищує її значення, отримані для ПММА, отриманого за звичайних умов радикального синтезу.

Є підстави зробити висновок, що складна форма залежності зміни ММ від напруженості МП пояснюється існуванням двох механізмів формування макромолекул ПММА: на першому етапі зростання ММ призводить до збільшення в'язкості реакційного середовища, і реакції обриву ланцюгу стають переважними. Зростання поляризації реакційної маси внаслідок зростання напруженості ПМП сприяє зростанню молекулярної маси ПММА. Зміна М при більш високій напруженості магнітного поля свідчить, що орієнтацій ні процеси підводу мономеру до реакційних центрів зростання ланцюгу мають місце. Виходячи з форми залежності ММ поліметилметакрилату від величини Р в інтервалі $2\text{-}8\cdot10^5$ доводиться визнати, що між величинами $M_\eta$ та $H\cdot10^5$ існує кореляція.

Рис.14.б., де представлено залежності зміни ММ у відібраних пробах показує, що ПМП не змінює закономірності перебігу радикальної полімеризації в часі, тобто у складі реакційної маси впродовж всього часу синтезу присутня високомолекулярна фракція визначеної ММ, мономер та ростучий макрорадикал- полімеру [9].

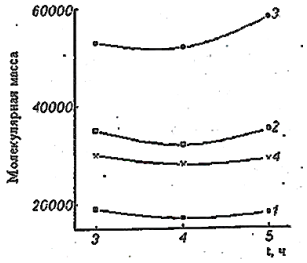



*Рис.14.б. Кінетика змін молекулярної маси ПММА, синтезованого в магнітному полі з напруженістю H=2·10⁵А/м: 1- $M_n$ ; 2- $M_w$ ; 3 – $M_z$ ; 4 – $MM_p$/*

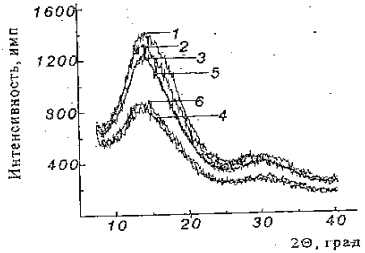



*Рис.14.в. Дифракція рентгенівських променів на зразках ПММА, синтезованих в ПММ з напруженістю H: 1 – 0 ; 2 -1-1·10⁵; 3 -2·10⁵ ; 4 -4·10⁵; 5- 6·10⁵; 6 - 8·10⁵А/м*

Відомо [11], що дифракційна картина сіндіо- та ізотактичного ПММА не вміщує чітко виразних рефлексів, які визначають його орторомбічну кристалічну структуру. Наведені на рис.14.в. дифрактограми вихідного та синтезованих в ПМП полімерів підтверджують такий висновок. Як видно з рисунка, дифрактограми відрізняються інтенсивністю, шириною основних максимумів в області кутів 13° та 30°, що свідчить про існування рефлексів як від площин розсіювання, охоплених ван-дер-ваальсовими зв'язками так і від площин кристалічної природи. Щоб це довести, були виконані обрахунки найбільш виражених рефлексів в області кутів 2θ 12°54'– 30°24'.Ці обрахунки показали відповідність вказаних рефлексів орторомбічній ґратки ПММА. Було зроблено висновок, кристалічна структура, яка формується під впливом постійного магнітного поля, характеризується значною ступіннью дефектності. Цей висновок збігається з результатами вивчення кристалічної структури, сформованої у ПМАК в магнітному полі.

Вважаю бажаним ознайомлення з результатами калориметричних досліджень ПММА, які представлені на рис. (рис.14.г.)

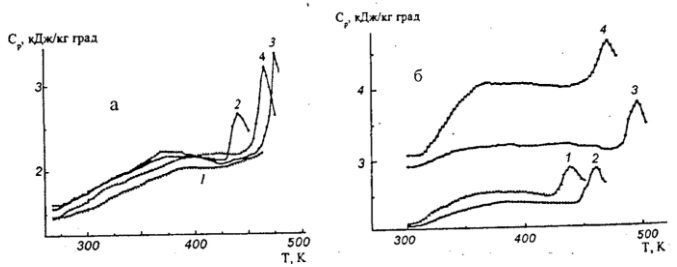
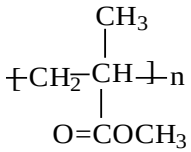



*Рис.14.г. Температурна залежність питомої теплоємності ППМА, синтезованого в магнітних полях напруженості H: 1 – 0 ; 2 -1-1·10⁵; 3 -2·10⁵ ; 4 -4·10⁵; 5- 6·10⁵А/м. а – зразки вихідні; б – піддані старінню.*

Термограма вихідного зразка ПММА (рис.14.а., кр. а) відповідає типовій функції $C_p=f(T)$ для полімеру атактичної будови ланцюга. Температура склування та питома теплоємність на середині інтервалу склування відповідають табличним значенням [12]. Температурні характеристики фазових переходів в полімері, отриманому при $H=2\cdot10^5$А/м (крива 2), знаходяться в області табличних значень для сіндіо- та ізотактичних форм поліметилметакрилату, і це можна трактувати, що синтезований в даних умовах полімер є статистичною сумішшю вказаних ізомерів ПММА. На користь даного висновку слід віднести збільшення $C_p$ полімеру на всьому дослідженому інтервалі температур. Якщо виходити з вигляду ендотермічного і температурної області його існування, тоді слід визнати, що поле з напруженістю $H=2\cdot10^5$А/м є пороговим. Цей висновок підтверджується порівнянням максимуму фазового переходу у полімерах, отриманих при $H=2\cdot10^5$А/м та $H=4\cdot10^5$А/м (крива 3), з якого витікає, що кристаліти отримані при більшій напруженості поля, мають кращу спорідненість, і їх частка (кристалічність) в полімері суттєва зросла. Зростання напруженості поля до $H=6\cdot10^5$А/м приводить, як свідчить максимум фазового переходу (крива 4), що контроль ПМП над формуванням тактичності макроланцюгу зріс. Цей контроль сприяє зростанню частки кристалічної фази, і в той же час розширення інтервалу плавлення може бути доказом, що в процес кристалізації залучаються більше сегментів макроланцюгу через їх тактичну спорідненість.



Цей аналіз зміни теплофізичних властивостей ПММА в залежності від напруженості ПМП, яка присутня в процесі перебігу радикальної полімеризації дозволяє зробити висновок, що магнітне поле при значенні $H=4\cdot10^5$А/м можна розглядати, як резонансне для реплікації полімерного ланцюгу, формування якого почалось при $H=2\cdot10^5$А/м. Зміни термодинамічних характеристик полімеру ($C_p$, $T_c$, $T_{пл}$, $H_{пл}$) на всьому інтервалі дослідження дають підстави стверджувати, що при $H=6\cdot10^5$А/м магнітне поле набуває властивостей фактору контролю процесом зростання макроланцюгу ПММА. Що цілком узгоджується з наведеними вище результатами рентгенографічних досліджень і в цілому з попередніми результатами синтезу похідних акрилатів у ПМП, які були виконані нами раніше [13].

На завершення цього розділу автор вважав за необхідне ознайомити з результатами, які визначають доцільність фізичної модифікації такого широковживаного полімеру (полімерів), як метакрилати та акрилати. Раніше [14] було встановлено невисоку термостійкість структури ПММА, сформовану впливом магнітного поля з

$H=1\cdot10^5$А/м. Тому був розширений інтервал напруженостей магнітних полів впливу на радикальну полімеризацію ПММА.

Результати 2-х річного старіння при Т= 290-300К наведено на рис.14.г.,б та в таблиці. Порівняльні рентгенографічні дослідження вихідних та зістарених зразків свідчать, що найбільші зміни основних рефлексів відбулись зістарених зразках, синтезованих при $H=2\cdot10^5$ та $4\cdot10^5$А/м, тобто при значеннях напруженості ПМП, яке може бути порівняне з зусиллями, з якими ростучий макрорадикал- та молекули мономеру чинять спротив орієнтуючому зусиллю поля. Напруженість $H=6\cdot10^5$А/м має домінуючий вплив на структуру ростучого ланцюгу і відповідно на вільні мономери. Саме цим можна пояснити набуту певну стійкість кристалічної фази в часі. Такий висновок витікає як з порівняння інтенсивності основних максимумів вихідних та зістарених зразків, так і з стійкості ширини рефлексів $\Delta(2\theta)$ – характеристики які свідчать про зміни в повздовжніх розмірах кристалітів, як це наведено в таблиці.

Таблиця 14.а. Вплив старіння на зміни величин міжплощинних відстаней та розширення основних рефлексів.

| Напруженість магнітного поля $10^5$А/м | Міжплощинні відстані, нм* | | | Ширина рефлексу $\Delta(2\theta)$, нм** |
|---|---|---|---|---|
| | $d_{300}$ | $d_{020}$ | $d_{004}$ | |
| 2 | 0,677/0,654 | – /0,558 | 0,306/0,308 | 11,0/11,0 |
| 4 | 0,668/0,654 | – | – /0,300 | 11.4/11,7 |
| 6 | 0,686/0,641 | 0,581/ – | 0,300/0,299 | 10,5/10,5 |

**ВИСНОВКИ**

Ці результати добре узгоджуються з калориметричними дослідженнями на рис.14.г. На рисунку наведено температурні залежності $C_p$, кДж/г·К зразків зістарених впродовж 2-х років. Порівняння термограм на рис. 14.г.(а,б) чітко видно, по-перше, як змінились теплоємність та температури плавлення кристалічної фази і, по-друге, що ці зміни залежать від напруженості магнітного поля. Потрібно звернути також звернути увагу на те, що за час старіння не відбулась депресія $T_{пл}$, а це свідчить, що процес старіння не супроводжується деполімеризацією і деструкцією полімерів.

**Цитована література**

1.Бучаченко О.Л. //Успіхи хімиї-1976. Т.45, №5. С. 761-792.
2.Buchachenko A.L.//Chem. Rev. -1995.-95. №7.-P.2507-2528
3.Віленський В.О. //Доп. НАН України. 1996. №12. С.141-147
4. Віленський В.О.//Тези Доп. Укр. Конф. З Високомолек. Сполук. Київ, 22-24 Вересня 1996р. IXBC-1996.-С.150.
5.Люлін С.Б., Готліб Ю.Б.//Високомолек. Сполуки. Сер. А. -1996. -38. №2. С.252-257.
6.Grissom C.B// Chem. Rev.-1995. -95 №1. -P.3-24.
7. Oudian George //Principles of Polymerization. Wiley-Interscience. A John Wiley & Sons, Inc.

8.Лосев І.П., Федотова О.Я. //Практикум з хімії високомолекулярних сполук. М.: Госхімвид.1962.
9. Kratky O., Pilz. I., Schmitz P.J.//Colloid Interface Sci. -1966.-21. №1.-p.24-34.
10.Ліпатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П. Кругляк Н.Є. //Рентгенографічні методи дослідження полімерів. -Київ. Наукова думка.1982.
11. Schmidt P.W., Hight R.J.//Appl. Crist.,-1960.-13.-P.480-483.
12.Huang I., Hui. I, Song Q.// Polymer Test. A: Polym. Chem/-1996.-34. №4.-P.567-573.
13.Флорі П.//Статистична механіка ланцюгових молекул.-М.: Мир. 1974
14.Віленський В.О., Гочаренко Л.А., Петров В.В., Доповіді АН України.1997, №2. С.156-160.

## Практичний додаток 15. Дослідження термічних та в'язкопружних властивостей еластомерів етилену та БМС-каучуків.

*Переклад українською з мови оригіналу.*
*За матеріалами наукових праць автора.*
*Віленський В.О., Файнлейб О.М., Гончаренко Л.О., Григор'єва О.П., Старостенко О.К., Толстой О.Л Пластичні маси, 2005. №4. С.20-23.*

**ВСТУП**

Відомо, що термопластичні еластомери можуть бути отримані з полімерних сумішей, які складаються з невулканізованих, сирих каучуків та термопластичних полімерів (як приклад поліолефінів) [1-9]. Їх властивості можуть бути значно покращені технологією динамічної вулканізації або вулканізації *in-situ* [2-5]. Динамічна вулканізація каучуку відбувається одночасно при інтенсивному суміщенням з термопластом за температур, які перевищують температури плавлення термопластичного компоненту. При цьому каучукова фаза добре диспергується (до часток розміром в декілька мікрон) змішується (вулканізується) в середині термопласту, який виконує роль полімерної матриці. Отримані у такий спосіб термопластичні динамічні вулканізати (ТДВ) набувають властивостей еластомерів і можуть перероблятись всіма методами, придатними для переробки термопластів. Оскільки термопласти та каучуки за звичай несумісні, то подальше покращення властивостей даних сумішей можливе лише при встановлені методів їх суміщення шляхом підсилення міжфразової адгезії. Реакційна компатибілізація може бути реалізована декількома шляхами [10-13].

Метою наведеного дослідження було вивчення теплофізичних та в'язкопружних властивостей ТДВ на основі вторинних поліолефінів та бутадієн-метилстирольного каучуку, отримання яких викладено в роботі

[14]. В якості поліолефінів було використано: вторинний поліетилен високого тиску (ПЕВТ), отриманий екструзіїною переробкою ПЕВТ-плівки, що 1 рік використовувалась на теплицях (межа міцності на розірвання – 16 МПа, подовження на розірванні – 50%, індекс розтопу – 0,29г/10хв при 463К та навантаженні 2,16кг); вторинний поліетилен низького тиску (ПННТ), отриманий переробкою транспортувальних тарних коробів (межа міцності при руйнуванні 33МПа, подовження при руйнації 18%, індекс розтопу – 2,13г/10хв при 463К та навантаженні 2,16кг). В якості бутадієн-метилстирольного каучуку використовували СКМС-30 АРКМ-1з в'язкістю по Муні МБ(1+4) 347.

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА**

Для компатибілізації компонентів ТВД (ПЕ та каучук) в кожний з яких вводили невелику кількість функціоналізованих аналогів, здатних реагувати між собою на межі поділення фаз за механізмом поліприєднання.

Термопластичні динамічні вулканізати отримували при співвідношенні поліетилен/каучук 60/40 мас.%. Функціоналізований полібутадієн додавали з розрахунку 7,5 мас.%(для ТДВ на основі ПЕВТ і 8,5 мас % для ТВД на основі ПЕНТ на масу каучуку. Для вулканізації каучуку використовували сіркову вулканізуючи систему [14], суміщення компонентів проводили у змішувачі типу BRABENDER за температури 453К, швидкість обертання ротора 100 об/хв в продовж 8 хв. При створенні ТВД на основі ПЕНТ як компатебілізатор використовували пару кополімер етилену з акриловою кислотою (ПЕ-АК) та полібутадієн з кінцевими NCO групами (ПБ-NCO). При отримувані ТВД на основі ПЕВТ використовували дві компатибілізуючи пари: кополімер етилену з гліцидилметакрилатом (ПЕ-ГМА) та полібутилен з кінцевими амінними групами (ПБ-$NH_2$) або (ПЕ-ГМА+ПБ-NCO).

Температурну залежність питомої теплоємності $C_p$(Дж/г·К) зразків, індивідуальних ПЕВТ, ВПЕВТ, ПЕНТ, ВПЕНТ, СКМС, не компатебілізованих та компатебілізованих ТВД на температурному інтервалі 170-510К, досліджували методом диференціально-скануючої калориметрії, з швидкістю нагрівання 2,1град/хв, вага зразку становила 0,1-0,15г.

В'язко-пружні властивості зразків у вигляді плівок розмірами 2,5х0,5х0,05 см досліджували при Т=300К методом релаксації напруження при миттєвій деформації зразка (ε): деформація становила 2,5; 5,0; 10,0; 20,0 та 40% вихідної довжини зразку. Устаткування для дослідження релаксації напруги наведено в роботі [15]; там же наведений алгоритм програмного обрахунку експериментальних релаксаційних кривих термопластичних еластомерів.

**РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ**

На рис.15(а,б) наведені термограми нагрівання вихідних зразків ПЕВТ, ПЕНТ та СКМС. З кривих витікає, що СКМС (рис.1б) – аморфний полімер, теплофізичні властивості, якого визначається двома релаксаційними переходами у області 206К та 380К. Ці переходи слід

ідентифікувати як процеси α- релаксації бутадієнового та метилстирольного блоків, що підтверджується даними роботи [16]. Перехід в області 250К може бути віднесений як прояв релаксації перехідних шарів в структурі блоккополімеру.

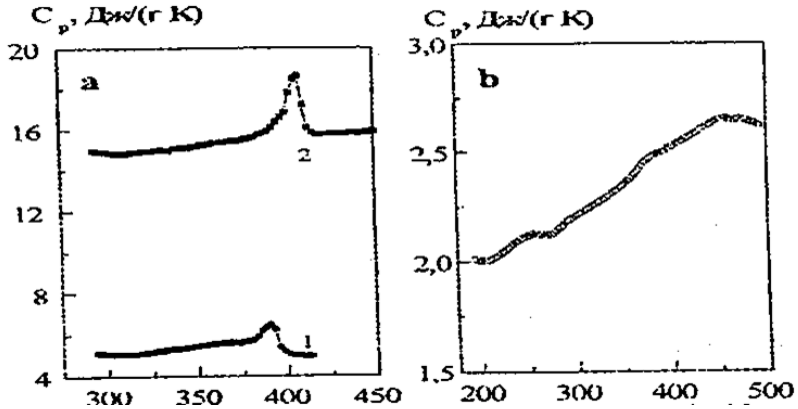



*Рис.15.а. Температурна залежність питомої теплоємності зразків: а- ПЕВТ(1) та ПЕНТ(2); б- СКМС.*

Термограми вторинних поліетиленів рис.15а. ВПЕВТ(1) та ВПЕНТ(2) дають підстави до висновку, що спосіб полімеризації визначає стійкість структури полімеру до впливу оточуючого середовища. ВПЕВТ(кр.1) виявляє більшу гетерогенність структури, ніж це в ВПЕНТ (кр.2), що витікає з існування на термограмі релаксаційного переходу в області 337К, процес вторинної рекристалізації відбувається при температурі 249К і завершується фазовим переходом «кристал-розтоп» при 390К. Термограма ВПЕНТ виявляє більшу однорідність структури: область перед розтопом починається при Т= 360К і завершується фазовим переходом «кристал-розтоп» при 407К.

Данні таблиці про величину ентальпії плавлення ΔН, температурні та часові інтервали процесів дозволяють зробити висновки, що ВПЕНТ визначається не лише більшою в порівнянні з ВПЕВТ кристалічністю ($X_{кр}$), розрахованою за виразом [17]:

$$X = [(\Delta H_{пл})_{експ}/(\Delta H_{пл})_{станд}]\cdot 100\% \quad (15.а.)$$

де $/(\Delta H_{пл})_{станд}$ (Дж/г) – ентальпія топлення зразку ПЕ зі 100% ступеню кристалічності (290Дж/г).

Формування композитів з аморфного бутадієн-метил-стирольного каучуку (БМСК) з ВПЕВТ або ВПЕНТ не придушує здатності ПЕ до кристалізації у суміші, як це видно з рис.15а.

*Таблиця 15.а. Залежність теплофізичних та термодинамічних характеристик вихідних полімерів та сумішей на їх основі*

| Полімери та їх суміші | $C_p$, Дж/г·К при 300К | | $\Delta H^*$ Дж/г | $T_{пл}^н$ К | $T_{пл}^к$ К | $\tau_{пл}$ сек | $\Delta H/\tau_{пл}$ Дж/г·сек | $X_{кр}$ ** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | теор | експ | | | | | | |
| ПЕНТ | - | 14,9 | 263,1 | 376 | 408 | 914 | 0,18 | 90,2 |
| ПЕВТ | - | 8,6 | 208,5 | 363 | 408 | 1286 | 0,16 | 71,9 |
| СКМС | - | 2,21 | - | - | - | - | - | - |
| ВПЕНТ-СКМС | 6,044 | 5,13 | 241,5 | 363 | 408 | 1286 | 0,18 | 83,3 |
| ВПЕНТ(ПЕ-ГМА)/ СКМС(ПБ-NCO) | 6,044 | 5,26 | 260,5 | 346 | 405 | 1686 | 0,15 | 89,8 |
| ВПЕНТ(ПЕ-ГНАУ)/ СКМС(ПБ-$NH_2$) | 6,044 | 4,52 | 85,6 | 386 | 405 | 543 | 0,27 | 29,5 |
| ВПЕВТ-СКМС | 3,974 | 3,34 | 147,2 | 328 | 386 | 1657 | 0,09 | 50,8 |
| ВПЕВТ(ПЕ-АКУ)/ СКМС(ПБ-NCO) | - | 3,44 | 120 | 326 | 386 | 1714 | 0,07 | 41,4 |
| * Значення ΔН розраховано на 100% в полімерній суміші | | | | | | | | |
| ** Ентальпія еталонного зразку «Луполен» ΔН=290 Дж/г | | | | | | | | |

Навпаки, як це можна бачити з таблиці, вуглеводні ланцюги головних валентностей каучуку та ПЕ виявляють певну сумісність. Це підтверджується тим, що значення очікуваної величини теплоємності суміші, розрахованої за адитивним законом:

$$C_{р\ адд} = C_р \cdot \alpha_{ПЕ} + C_р(1-\alpha)_{КСМ} \quad (15.б.)$$

були більші, ніж отримані з експерименту (див. таблицю). Такий результат свідчить про взаємодію компонентів суміші. Зростання значень ΔН топлення та $X_{кр}$ незалежно від типу ПЕ свідчить, що макроланцюги СКМС ініціюють процеси вторинної кристалізації ПЕ в суміші.

Введення до складу термопластичних динамічних вулканізатів (ТВД) функціоналізованих полімерів, які реагують між собою на межі поділу фаз, по різному впливає на теплофізичні та термодинамічні властивості сумішей рис. 15.б видно, що зміни у складі композитів не впливають на здатність ПЕ до кристалізації. На всіх кривих спостерігається фазовий перехід «кристал – рідина»

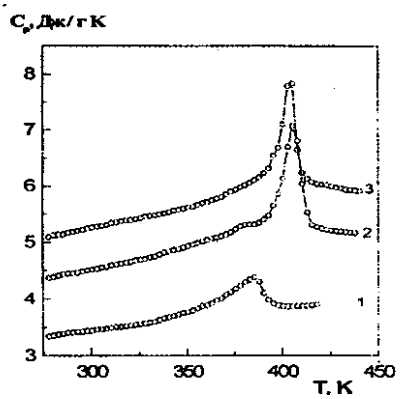



*Рис.15.б. Температурні залежності питомої теплоємності компатебілізованих ТДВ: 1 – ВПЕВТ(ПЕ-АК)/СКМС(ПБNCO); 2 – ВПЕНГ(ПЕ-ГМА)/СКМС(ПБ-$NH_2$); 3 – ВПЕНГ(ПЕ-ГМА)СКМС(ПБ-NCO)*

В той же час ці результати свідчать, що тип реакцій формування гетероатомних фрагментів полімерних ланцюгів пари компатибілізаторів ПЕ-ГМА/ПБ-NCO або ПЕ-АК/ПБ-NCO розпушує структуру композиту. І навпроти, введення пари ПЕ-ГМА/ПБ-$NH_2$ сприяє зростанню густини структури композиту, як це можна спостерігати за змінами $C_p$ в таблиці (див. вище).

Аналіз теплофізичних та термодинамічних характеристик фазових переходів в компатебілізованих ТДВ не дає підстав для однозначного висновку про визначальну роль їх будови. З таблиці можна зробити висновок, що введення пари ПЕ-ГМА/ПБ-NCO сприяє структуруванню композиту, але при тому збільшує дисперсію кристалічної фази. Введення компатибілізуючої пари ПЕ-АК/ПБ-NCO розпушує структуру композиту і утруднює процеси кристалізації в поліетилені.

На рис.15в наведено залежності модулю пружності при розтягу ($E_{пруж}$) від деформації зразків поліетиленів та каучуку.

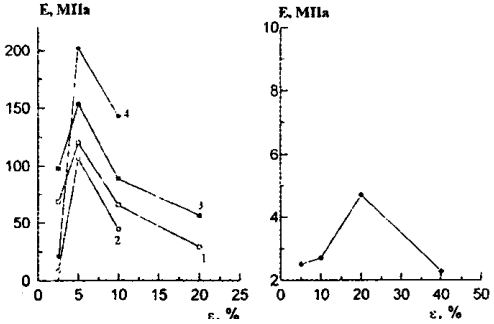



*Рис.15.в. Залежність модуля пружності від величини миттєвої деформації зразка: **а**- ПЕВТ(1), ПЕНТ(2), ВПЕВТ (3), ВПЕНТ(4); **б**- СКМС*

Для всіх кривих характерним є присутність екстремуму залежності: $E_{пруж}=f(\varepsilon,\%)$, але положення екстремуму та здатність до миттєвої деформації визначається фазовим складом та структурою полімерів. Обмежена здатність до миттєвої деформації ПЕНГ (кр.2) обумовлена його високою кристалічністю і малою часткою аморфної фази, внаслідок чого цей полімер не здатен до примусової деформації, як позначається на кривій 1.

Той результат, що $E_{пруж\ ПЕНТ} < E_{пруж\ ПЕВТ}$ може бути пояснено сковзанням кристалічних площин поряд лежачих кристалів в наслідок їх підплавленням при миттєвій деформації.

Дані, наведені на рис.15в(**а**,**б**) показують, як послідовне збільшення величини миттєвої деформації зразків СКМС каучуку призводить до включення у процес деформації все більш менші елементи його структури. Мала величина $E_{пруж\ СКМС}$ при ε=40% вказує на значну роль дисипації енергії розтягнення, якщо вона залучає до переміщення не тільки гетерогенні елементи структури каучуку, але й сегменти його макроланцюгу. Величина граничної миттєвої деформації зростає до ε=20%, і це свідчить про те, що руйнування суміші, найбільш вірогідно, відбувається по міжфразній межі «кристаліти ВПЕНТ- каучук» (рис.15в.(**а**-4). Формування ковалентних зв'язків між компатибілізуючими компонентами усуває недоліки ТДВ ВПЕНТ/СКМС, і це підтверджується даними, що наведені на (рис.15в.(**б**)), які свідчать, що особливості в'язкопружної поведінки сумішей, у складі яких присутні компатибілізатори, визначаються як умовами синтезу, так і формуванням зв'язків різної природи між поліетиленом та каучуком.

**ВИСНОВКИ**

Таким чином, в наслідок проведеного дослідження встановлено, що спосіб синтезу поліетилену визначає стійкість його структури відносно агресивних зовнішніх впливів. Використання СКМС в якості компоненту в композиції з ВПЕВТ або ВПЕНТ сприяє розвитку процесів вторинної кристалізації в поліетилені, яка вже не залежить від способу його полімеризації. Введення в композит реакційноздатних полімерів, які ковалентно зв'язуються внаслідок протікання реакцій поліприєднання на межі фаз, чинить вплив на зростання щільності пакування композиту в цілому.

Виходячи зі змін термодинамічних характеристик кристалічної фази композитів (див. табл.), є підстави для висновку, що ці зміни є результатом взаємодій гетерогенних фрагментів з оточуючими їх вуглеводневими фрагментами полімерних ланцюгів компонентів.

Дослідження в'язкопружних властивостей композитів показали, що для досягнення прогнозованих властивостей подібних систем недостатньо використовувати лише змішувальну технологію. Більш витратним, але оптимальним за отриманими результатами, на нашу думку,

є спосіб отримання композиційних матеріалів при частковому залучені реакцій поліприєднання в процесі формування їх структури.

**Цитована література**


1. Adhikari B., De D., Maiti S. //Prog. Polym. Sci.2000. V.25. P.909.
2. George J., Varughese K.T., Thomas S.//Polymer. 2000. V.41. P.1507.
3. Nevatia P., Banerjee T.S., Dutta B., et al.//J. Appl. Polym. Sci.2002. V. 83. P.2035.
4. Karger-Kocsis J., in «Polymer Blends and Alloys». G.O. Shonaike, G. P. Simon, Eds., Marcel Dekker. New York 1999. P.125
5. George J., Ramamurthy K., Varughese K.T., Thomas S.//J. Appl. Polym. Sci.2000. V.38. P.1104.
6. Bhattacharya S.N., Sharski I. //Plast. Rubb. & Cotp Proc. Appl.1998. V.27. p.317.
7. Yang Y., Chiba T., Saito H. Inoue T//Polymer. 1998. V.39. P.3365.
8. Spontak R.J., Patel N.P.//Current Opin. In Coll. & Interf. Sci.2000.V.5. P.334.
9. Abdou-Sabet S., Ruydak R.C., Rader C.P. Rubber Chem. Technol. 1996. V.69.P.467.
10. Radusch H.J., Corley B., Hai L.H. Proceeding of 14th Bratislava Intern. Conf. on Modified Polymers.2000. P.27.
11. Orr C.A., Cernohous J.J., Guegan P. et al.// Polymer 2001. V.42.P.8171.
12. Koning C. Van Doin M., Pagnoulle C.//Prog. Polym. Sci.1998. V.23. P.707.
13. Majumdar B., Paul D.R., in «Polymer Blends» V.1: Formulation D.R. Paul. C.B. Eds. John Wiley &Sons. Inc.2000. P,539.
14. Finleib A. Grigoryeva O. Starastenko O. et. Al.//Macromol. Symp. accepted. 2003.
15. Віленський В.О., Файнерман А.Е., Керча Ю.Ю.//Фізичні методи дослідження полімерів. Київ: Наукова думка.1981. С.71.
16. Віленський В.О., Файнерман А.Е., Керча Ю.Ю.//Фізичні методи дослідження полімерів. Киев: Наукова думка.1981. С.71.
17. De Juano-Arona V.S., Ribes-Greus A., Calleja R.D.//Non-Cryst. Solids.1994. V. 172-174. P.1072.


## Практичний додаток 16. Вплив постійних електричного та магнітного полів на структуру і термомеханічні властивості композитів на основі епоксидного полімеру і оксиду Fe (III) або Al(III).

*За матеріалами наукових праць автора.*

*Демченко В.Л., Віленський В.О., Наукові вісті «Національного технічного університету. 2009. №2(64). С.114-121.*

***ВСТУП***

Епоксидні олігомери є основою для створення перспективних та високотехнологічних полімерних композитів, у зв'язку з чим закономірності їх формування є об'єктом всестороннього вивчення [1]. Серед матричних композитів епоксидні полімери (ЕП) посідають важливе місце, оскільки при їх затвердженні формується просторова сітка, структура якої може бути направлено змінена дисперсними наповнювачами [2].

Фізична модифікація полімерів і полімерних композитів є ефективним засобом регулювання їх структури та властивостей. Основними напрямками фізичної модифікації є піддання полімера дії зовнішніх силових полів (електричного [3], магнітного [4], температурного [5] та ін.) або створення на основі даного полімеру бінарних сумішей із полімером (олігомером), що має необхідні властивості [6].

Однак для створення якісних полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) з покращеними термомеханічними [7], теплофізичними [8] та іншими властивостями необхідно вивчити і врахувати комплекс хімічних і фізико-хімічних явищ, які відбуваються при формуванні матеріалу. З наукової та практичної точки зору важливо дослідити вплив зовнішнього фактору, як-то постійних магнітного та електричного полів, на структуру та властивості ПКМ.

Метою дослідження було вивчення впливу постійного магнітного поля (ПМП) та постійного електричного поля (ПЕП) на структуру, термомеханічні властивості та питому густину композитів на основі ЕП та оксидів Fe(III) і Al(III).

***ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА***

Композити отримували на основі епоксидної смоли ЕД-20 (виробництво РФ), в якості твердника використовували триетилентетрамін (ТЕТА), виробник завод РІАП, Україна. Епоксидна смола використовувалась без додаткової обробки, ТЕТА очищували вакуумною дистиляцією. Тверднення епоксидної смоли досягали змішуванням ЕД-20 та ТЕТА у співвідношенні 1,00:0,18 вагових частин.

Як наповнювачі використовували дисперсні порошки оксидів металів (розмір частинок порошків становив ≈ 200нм), а саме $Fe_2O_3$ та $Al_2O_3$. Оксиди металів $Fe_2O_3$ (ТУ 6-09-1418-78) та $Al_2O_3$ (ТУ 6-09-426-75) перед введенням до ЕС сушили у вакуумі протягом 24 годин при Т=373К. Об'ємна концентрація наповнювачів у композитах становила 0,2; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 9,0 і 19% ( як приклад, ЕП+3%$Fe_2O_3$ – епоксидний полімер, в якому об'ємна частка $Fe_2O_3$становить 3%).

Питома поверхня наповнювачів наведена в табл.16.а., обчислювалась за формулою [9]

$$S = \frac{6}{\rho L}, \qquad (16.а.)$$

де ρ – густина наповнювача; L – середній розмір частинок.

*Таблиця 16.а. Деякі характеристики дисперсних наповнювачів*

| Наповнювач | Густина $\rho \cdot 10^{-3}$кг/м$^3$ | Середній розмір частинок, нм | Питома поверхня, м$^2$/г |
|---|---|---|---|
| $F_e2O_3$ | 5,24 | 205 | 5,585 |
| $Al_2O_3$ | 3,97 | 245 | 6,169 |

Розмір частинок вимірювали на оптичному мікроскопі «Granum R40”» із збільшенням х900.

З метою однорідного розподілу порошків наповнювача в полімерній матриці його поверхню перед введенням в об’єм ЕП обробляли 1%-ним розчином ЕС в ацетоні протягом 1год з наступним додаванням необхідної кількості ЕС та перемішуванням суміші протягом 1 год за допомогою магнітної мішалки, після чого до неї додавали стехіометричну кількість ТЕТА з подальшим перемішуванням ще протягом 0,5год. Усі композиції піддавались температурній стабілізації при Т=333К протягом 24год, після чого зразки вважались придатними до досліджень.

Композити досліджувались у вигляді плівок, отриманих на пласкій поверхні політетрафторетилену (ПТФЕ). Твердіння плівок тривало протягом 10год між полюсами електромагніту з напруженістю ПМП $H=4 \cdot 10^5$А/м (площина зразка перпендикулярна до площини полюсів магніту) при Т=295К± 1К, а в ПЕП тверднення плівок відбувалось також протягом 10год між пластинами плаского конденсатору з напруженістю електричного поля $E=3 \cdot 10^4$ В/м при Т=295К± 1К.

Морфологію поверхні композитів досліджували скануючим електронним мікроскопом JSM-6700F, JEOL, Tokyo, Japan (збільшення х7000; х25000, робоча напруга 15кВ). Протравлений поверхневий шар піддавався плазмовій абляції напругою Е=1,2кеВ впродовж 2год. Для підвищення контрасту морфологічної поверхні остання запилювалась платиною приладом JFC-1600 Auto Fine Coater.

Термомеханічні властивості композитів досліджувались на універсальній термомеханічній установці, описаній в [10] у режимі аксіального стискання за питомого навантаження $\sigma_{пит}$= 2,56МП в інтервалі температур 293-600К; композити у вигляді дисків розміром 0,005х0,006м нагрівались зі швидкістю 2,5К/хв, похибка вимірювання деформації ε% від температури Т(К) не перевищувала 5%.

Питома густина епоксидного полімеру та його композитів визначалась за методом гідростатичного зважування [11]. В якості рідини контракції використовували дистильовану воду, густина якої при Т=293К становила $\rho=0,997 \cdot 10^3$кг/м$^3$. Для послаблення флотації зразків при визначенні густини, зразок занурений у дистилят, піддавався вакуумуванню при залишковому тиску $P=9,8 \cdot 10^4$Па протягом 30хв. Похибка методу становила ±2%.

## *РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ*

Електронно-мікроскопічні дослідження морфології епоксидного полімеру та композитів з 3% об'ємними $Fe_2O_3$ сформованими у звичайних умовах, під впливом ПМП або в ПЕП показали присутність змін у морфології поверхні в порівнянні ЕП. Поява у складі ЕП полярного дисперсного наповнювача супроводжується появою контрастного складового елементу (частинок) у складі аморфної матриці, які за розмірами відповідають $Fe_2O_3$. Порівняння морфології зразка композиту ЕП-$Fe_2O_3$ з тим, що був тверднений у ПМП, дає підстави стверджувати існування певної орієнтації морфології у останньому композиті в наслідок дії ПМП. Це свідчить, що орієнтація магнітних диполів частинок оксиду заліза була спрямована переважно в напрямку дії ПМП.

Як відомо, в електричному полі відбувається поляризація дипольних молекул поздовж вектора електричного поля (при цьому потенціальна енергія диполя мінімальна), і сумарний електричний момент не дорівнює нулю – як результат створюється орієнтаційний момент ($I_{op}$) [12]. Цей висновок підтверджується існуванням локальної орієнтації π-зарядів ароматичних фрагментів ЕД-20 дією ПЕП, на відміну від ПМП, частинок наповнювача.

На рис.16.а. наведено термомеханічні криві ЕП, сформованого у звичайних умовах (1); – у постійних магнітному (2) і електричному (3) полях. На термомеханічній кривій 1 вихідного ЕП в інтервалі температур 463-546К спостерігається область розм'якшення полімеру, яка за величиною податливості (ε=2,8%) відповідає здатності зшитого полімеру до пружної деформації. Руйнація хімічних зв'язків сітки даної будови відбувається при температурах 553-577К, що супроводжується 100% продавлюванням зразка. З вигляду кривих 2 та 3 можна зробити висновок, що ЕП, сформований у постійних фізичних полях проявляє здатність до лінійного розширення.

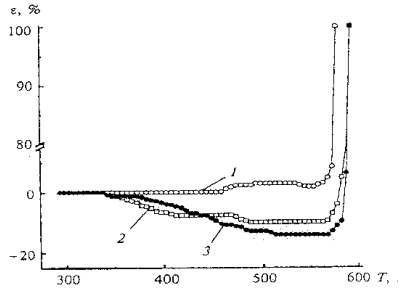



*Рис.16.а. Термомеханічні криві вихідного ЕП (1) та сформованого у постійних магнітному (2) та електричному (3) полях.*

Обчислення коефіцієнту лінійного розширення за виразом:

$$\alpha_l = [(l_k - l_0)/l_0] \cdot 100\% \qquad (16.б.)$$

де $l_k$ –кінцева висота зразка; $l_0$ – початкова висота зразка. Розрахунки з отриманих даних свідчать, що $\alpha_l$ сягає 10 і 15% для ЕП, сформованого у ПМП і ПЕП відповідно. Початок процесу розширення ЕП, сформованого в зовнішніх фізичних полях (кр. 2,3) відбувається при температурі 339 К, яка близька до температури початку сегментальної рухливості матричного полімеру.

Аналітичним підтвердженням відновлених особливостей термомеханічних властивостей оксидовмісних композитів з різними передумовами тверднення слугують результати Таблиці 16.б.

*Таблиця 16.б. Кількісні результати температури продавлювання вихідних та сформованих у ПМП або ПЕП композитів із різним об'ємним вмістом $Al_2O_3$ за даними ТМА*

| $Al_2O_3$,об.% | $T_{пр}$, К без поля) | $T_{пр}$, ПМП | $T_{пр}$ (ПЕП) |
|---|---|---|---|
| 0 | 574 | 580 | 579 |
| 0,2 | 575 | 584 | 585 |
| 1,0 | 581 | 590 | 589 |
| 3,0 | 582 | 591 | 590 |
| 5,0 | 584 | 590 | 594 |
| 9,0 | 586 | 590 | 594 |
| 19,0 | 584 | 592 | 603 |

На рис.16.б. наведені термомеханічні криві композитів з $Al_2O_3$. Характер кривих показує, що на інтервалі температур 343-483К в композиті ЕП+1,0% $Al_2O_3$ виявляється здатність до пружної деформації (ε=3,8%), і навпаки для композитів ЕП+0,2%$Al_2O_3$% та ЕП+3,0%$Al_2O_3$, характерне температурне розширення $\alpha_l$ приблизно на 3,3 та 25% відповідно.

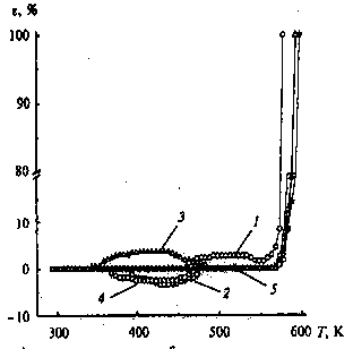



*Рис.16.б. Термомеханічні криві ЕП(1) та композитів на основі $Al_2O_3$. Вміст оксиду становить: 0,2 (2); 1.0 (3); 3,0 (4); 19,0% (5).*

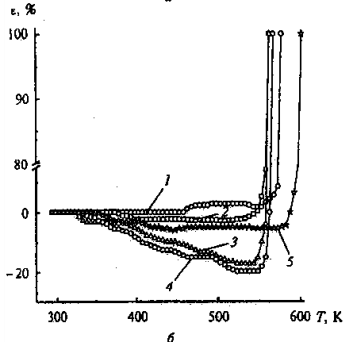



*Рис.16.в. Термомеханічні криві ЕП(1) та композитів на основі $Fe_2O_3$. Вміст оксиду становить: 0,2 (2); 1.0 (3); 3,0 (4); 19,0% (5).*

Така поведінка дає підстави для висновку, що збільшення об′ємної концентрації наповнювача $Al_2O_3$ на рівні від 0,2 до 19,0% не призвело до руйнації хімічної сітки поліепоксиду, тобто температурна область руйнації (450-550К) композиту на основі ЕП і $Al_2O$ практично не зазнала змін.

На рис.16.в. наведено термомеханічні криві композитів (ТМКК) з $Fe_2O_3$, які свідчать, до під впливом оксиду заліза композити на основі зшитого полімеру набули властивостей, які більше притаманні лінійним полімерам. З рисунку видно, що для всіх композитів характерна здатність до лінійного розширення. Обчислення коефіцієнтів лінійного розширення за формулою 16а.2 показали, що $\alpha_l$ для композитів ЕП+1,0%$Fe_2O_3$ та ЕП+3,0%$Fe_2O_3$ досягає максимального значення 17% та 20% відповідно. Цілком зрозуміло, що цьому сприяють як поява вільного об'єму, утвореного молекулами епоксидного полімеру внаслідок теплових коливань, так і особливості специфічних взаємодій полярних модулів-частинок дисперсного наповнювача з елементами структури хімічної сітки.

Здатність до аномального розширення композитів ЕП-$Fe_2O_3$ може пояснюватись тим, що елементи структури композитів є лігандні комплекси оксидів заліза та донорно-акцепторних груп, при цьому $Al_2O_3$ менш здатний до комплексоутворення, і як видно з рис.16.б., композити ЕП-$Al_2O_3$ характеризуються меншою здатністю до розширення [10].

На рис.16а наведено термомеханічні криві композитів на основі ЕП сформованих у ПМП. Як видно з (рис.16.*б*(3)), наповнювач $Al_2O_3$ сприяє формуванню такої структури композитів, що для них в області об′ємних концентрацій наповнювача від 0,2 до 19,0% характерне температурне розширення $\alpha_l \approx$13-16% на відміну від композитів, що сформовані у звичайних умовах (порівняйте рис.16.б.). При зростанні вмісту наповнювача $Al_2O_3$ в композиті спостерігається зростання температури продавлення (дивись табл.16.в.). Як видно з ТМК композитів на основі ЕП та феромагнітного наповнювача $Fe_2O_3$ (рис.16*в*(3)), сформованих у ПМП вони набувають здатності до лінійного розширення. З аналізу ТМК можна зробити висновок, що ступінь наповнення корелює з коефіцієнтом лінійного розширення, який в цих зразках змінюються в інтервалі $\alpha_l \approx$13–17%. При цьому композити сформовані без поля, сягають розширення: $\alpha \approx$ 17–20% (див.рис.16(*г*, *д*)).

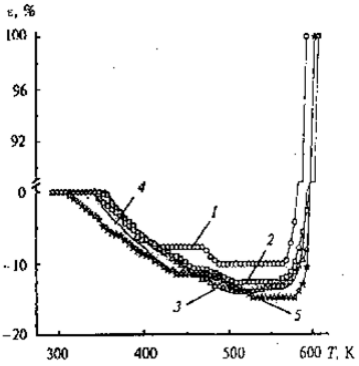



*Рис.16.г. Термомеханічні криві ЕП(1) та композитів на основі $Al_2O_3$, в об'ємі яких вміст оксиду становить: 0,2 (2); 1,0 (3); 3,0 (4) та 19,0%, сформованих у ПМП.*

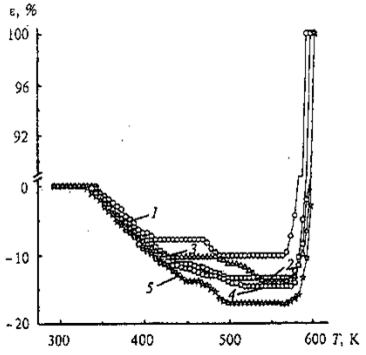



*Рис.16.д. Термомеханічні криві ЕП(1) та композитів на основі $Fe_2O_3$, в об'ємі яких вміст оксиду становить: 0,2 (2); 1,0 (3); 3,0 (4) та 19,0%, сформованих у ПМП.*

З табл.16.в. видно, що магнітне поле сприяє підвищенню темпера тури продавлення композитів.

*Таблиця.16.в. Кількісні характеристики температури продавлювання композитів, сформованих у звичайних умовах та під впливом ПМП і ПЕП, які мають різний ступінь наповнення $Fe_2O_3$, заданими ТМА.*

| $Fe_2O_3$, об.% | $T_{пр}$,К (без поля) | $T_{пр}$, К (ПМП) | $T_{пр}$,К (ПЕП) |
|---|---|---|---|
| 0 | 574 | 580 | 579 |
| 0,2 | 555 | 592 | 578 |
| 1,0 | 557 | 593 | 584 |
| 3,0 | 558 | 594 | 584 |
| 5,0 | 570 | 595 | 595 |
| 9,0 | 578 | 594 | 602 |
| 19,0 | 596 | 595 | 600 |

Таким чином, температура руйнування композитів зростає, і це свідчить, про формування орієнтаційного впорядкування в наповненому композиті під впливом ПМП.

Отже, можна зробити висновок про те, що ПМП створює в наповненому аморфному полімері орієнтовані полярними диполями оксиду заліза структури, які є стійкими до руйнування.

Композити, що містять $Al_2O_3$, сформовані у ПЕП, набувають здатності до розширення в межах 9-14% в умовах нагрівання (рис.

рис.16.*е*.) на відміну від тих, що сформовані у звичайних умовах (див. рис.16.*б*.). Отриманий результат може пояснюватись тим, що оксид Al(III), як вже відзначалось вище, менш здатний до комплексоутворення.

Термомеханічна поведінка композитів ЕП+$Fe_2O_3$ свідчить про більшу рухливість сегментів у зшитому полімері як отвердненого у звичайних умовах, так і сформованого в електричному полі. Ця композиція здатна до розширення на 17-20% у вихідному стані, що не характерно для зшитих полімерів.

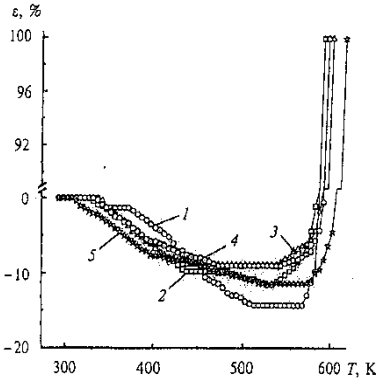



*Рис.16.е. Термомеханічні криві ЕП(1) та композитів на основі $Al_2O_3$, в об'ємі яких вміст оксиду становить: 0,2 (2); 1,0 (3); 3,0 (4) та 19,0%, сформованих у ПЕП.*

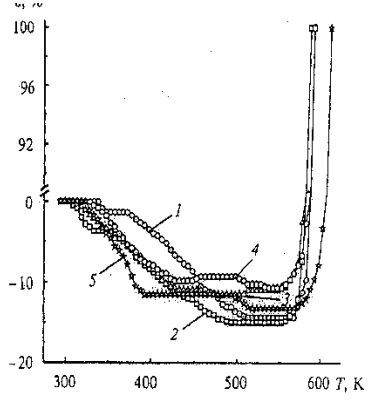



*Рис.16.є. Термомеханічні криві ЕП(1) та композитів на основі $Fe_2O_3$, в об'ємі яких вміст оксиду становить: 0,2 (2); 1,0 (3); 3,0 (4) та 19,0%, сформованих у ПЕП.*

Формування ЕП+$Fe_2O_3$ в умовах дії ПЕП приводить, як видно з Рис.16.є., до змін у структурі, які дещо обмежують її здатність до розширення з 17-20% до 8% при симбатному зростанні термостійкості з 579 до 600К із зменшенням вмісту наповнювача. На нашу думку, такий результат обумовлений складністю структури оксиду Fe(III), який здатний до комплексоутворення за координаційним механізмом [14], який змушений поступово змінюватись під дією орієнтаційної поляризації, яка пропорційно залежить від напруженості електричного поля відповідно до виразу [3]:

$$\alpha_{op} = \sum_i p_0 E_i / N \quad (16.в.)$$

де $p_0$ – дипольний момент матриці, $E_i$ напруженість електричного поля, $N$ – кількість структурних елементів у одиниці об'єму. Композити, сформовані в ПЕП, характеризуються підвищеною термостійкістю (див. табл. 16.б. та 16.в.).

Спільною особливістю поліепоксидних композитів, отриманих у постійних магнітному та електричному полях, є розширення полімеру з

підвищенням температури (рис. 16.в. та 16*г-є*). Це може пояснюватись тим, що підвищення кінетичної рухливості полімерних ланцюгів під впливом температури викликає опір полімерної матриці навантаженню, прикладеному з зовні [15].

В таблицях 16.г. та 16.д. наведено експериментальні значення вимірювання густини ЕП та його композитів з $Al_2O_3$ та $Fe_2O_3$ . Теоретичні значення композитів обчислювали за виразом:

$$\rho_{\text{ад}} = \frac{1}{\frac{m_1}{\rho_1}+\frac{m_2}{\rho_2}}, \qquad (16.\text{г.})$$

де $m_1$, $m_2$ – масові частки компонентів $(m_1+m_2)=1$, $\rho_1$, $\rho_2$ - густини першого і другого компонентів відповідно.

*Таблиця 16.г. Значення густини вихідних та сформованих у ПМП та ПЕП зразків композитів з різним об'ємним вмістом $Al_2O_3$*

| $Al_2O_3$ % об. | $\rho\cdot10^{-3}$ кг/м$^3$ без поля | $\rho\cdot10^{-3}$ кг/м$^3$ (ПМП) | $\rho\cdot10^{-3}$ кг/м$^3$ (ПЕП) | $\rho\cdot10^{-3}$ кг/м$^3$ розрах. |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 1,159 | 1,162 | 1,178 | 1,16 |
| 0,2 | 1,163 | 1,186 | 1,180 | 1,17 |
| 1,0 | 1,173 | 1,188 | 1,183 | 1,2 |
| 3,0 | 1,188 | 1,198 | 1,195 | 1,28 |
| 5,0 | 1,207 | 1,228 | 1,216 | 1,35 |
| 9,0 | 1,246 | 1,272 | 1,261 | 1,47 |
| 19,0 | 1,348 | 1,377 | 1,367 | 1,79 |

*Таблиця 16.д. Значення густини вихідних та сформованих у ПМП та ПЕП зразків композитів з різним об'ємним вмістом $Fe_2O_3$*

| $Fe_2O_3$, % об. | $\rho\cdot10^{-3}$, кг/м$^3$ без поля | $\rho\cdot10^{-3}$ кг/м$^3$ (ПМП) | $\rho\cdot10^{-3}$ кг/м$^3$ (ПЕП) | $\rho\cdot10^{-3}$ кг/м$^3$ розрах. |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 1,159 | 1,162 | 1,178 | 1,16 |
| 0,2 | 1,172 | 1,183 | 1,180 | 1,17 |
| 1,0 | 1,185 | 1,204 | 1,195 | 1,2 |
| 3,0 | 1,225 | 1,254 | 1,245 | 1,26 |
| 5,0 | 1,265 | 1,291 | 1,287 | 1,35 |
| 9,0 | 1,333 | 1,375 | 1,355 | 1,5 |
| 19,0 | 1,498 | 1,547 | 1,512 | 1,9 |

Як видно з таблиць, наповнювач типу оксид металу зменшує щільність пакування епоксидної матриці. Це виявляється у меншій реальній густині ПКМ порівняно з густиною, що розрахована за

принципом адитивності, причому ця різниця зростає зі збільшенням ступеня наповнення.

В той же час, з густини ЕП та композитів ЕП+$Fe_2O_3$ та ЕП+$Al_2O_3$, розрахованих теоретично і власне питомої густини оксидів $Al_2O_3$ та $Fe_2O_3$, а саме $\rho_1=3{,}97\cdot10^3$ і $\rho_2=5{,}24\cdot10^3$ кг/м$^3$ [17] відповідно, можна зробити висновок, що фізичні властивості цих сполук впливають на характер взаємодій з полімерною матрицею, і це визначає питому густину композиту[18].

Результати таблиць 16.г. та 16.д. свідчать, що під дією ПМП густина ЕП та його композитів з даними оксидами металів демонструють тенденцію до зростання. При цьому магнітне поле більш істотно впливає у разі композитів на основі феромагнітного наповнювача $Fe_2O_3$ на відміну від композитів з діамагнітним $Al_2O_3$. Цей результат має цілком обґрунтоване пояснення сильною взаємодією магнітних моментів атомів частинок оксиду заліза із зовнішнім магнітним полем, що обумовлює їх орієнтацію вздовж напрямку магнітних силових ліній. Відповідна така анізотропія в структурі композиту сприяє зростанню густини композиту. В праці [19] за результатами рентгеноструктурних досліджень епоксидного полімеру ЕДТ-10, отверднутого у ПМП, зроблено висновок, що внаслідок орієнтаційного ефекту магнітного поля відбувається ущільнення просторової структури молекул, що узгоджується з наведеними нами результатами.

***ВИСНОВКИ***

Отримані результати свідчать, що застосування зовнішніх фізичних полів дає змогу змінювати надмолекулярну структуру, густину та термомеханічні властивості полімерних композиційних матеріалів.

Встановлено, що епоксидний полімер, сформований під дією зовнішніх фізичних полів, набуває здатності до аномального температурного розширення (при цьому підвищується і температура продавлювання), а також виявляється тенденція до зростання густини композиту.

Для композитів на основі ЕП та $Al_2O_3$, сформованих у зовнішніх фізичних полях, на відміну від тих, що отриманні у звичайних умовах, характерна здатність до температурного розширення.

Композити на основі ЕП та $Fe_2O_3$, сформовані у зовнішніх фізичних поля характеризуються меншими значеннями коефіцієнту лінійного розширення на відміну від сформованих у звичайних умовах. Ми вважаємо, що це обумовлено більшою густиною фізичної сітки, сформованою специфічними взаємодіями комплексотворним оксидом заліза.

**Цитована література**

1. Штомпель В.І., Демченко В.Л., Віленський В.О., Керча Ю.Ю. Мікрогетерогенна структура композитів на основі епоксидної смоли та оксиду Fe(III) або Al(III) // Полімер. журн. – 2008. – 30, № 3. – С. 233-238.

2. Віленський В.О., Демченко В.Л. Вплив природи дисперсних наповнювачів на структуру, теплофізичні властивості та електропровідність композитів на основі епоксидної смоли // Полімер. журн. – 2008. – 30, № 2. – С. 133–140.
3. Віленський В.О., Овсянкіна В.О., Штомпель В.І., Керча Ю.Ю. Дослідження впливу постійного електричного поля на процеси структуроутворення в композитах поліестеруретану і ацетобутирату целюлози, отриманих з розчину // Доп. НАН України. – 2004. – № 7. – С. 131-136.
4. Демченко В.Л., Штомпель В.І., Віленський В.О., Керча Ю.Ю. Вплив постійного магнітного поля на структуру композитів на основі епоксидного полімеру та оксиду Fe(III) або Al(III) // Полімер. журн. – 2008. – 30, № 4. – С. 302-310.
5. Штомпель В.І., Керча Ю.Ю. Структура лінійних поліуретанів. – Київ: Наук. думка, 2008. – 248 с.
6. Кулезнев В.Н. Суміші полімерів. – М.: Хімія, 1980. – 300 с.
7. Білогубка О.Р., Малахова І.В., Шийчук О.В. Вплив дисперсних наповнювачів на термомеханічні і термічні властивості епоксидного компаунду // Полімер. журн. – 2005. – 27, № 4. – С. 268-271.
8. Віленський В.О., Демченко В.Л., Керча Ю.Ю., Шут М.І. Дослідження термомеханічних та теплофізичних властивостей нанокомпозитів на основі поліепоксиду та дисперсних наповнювачів різної природи // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. – 2009.– Вип. 13.– С. 18-23.
9. Фролов Ю.Г. Курс колоїдної химии. Поверхневі явища та дисперсні системи. М: Хімія, 1988. – 464 с.
10. Віленський В.О., Файнерман А.Е., Керча Ю.Ю. Фізичні методи дослідження полімерів. К.: Наук. думка, 1981. – С. 71-79.
11. Хімічна енциклопедія / Ред. І.Л. Кнунянц. – М.: Велика російська енциклопедія, 1992.
12. Тагер Г.А. Фізикохімія полімерів. – М.: Хімія, 1978. – 544 с.
13. Білогубка О.Р., Шийчук О.В. Отверднення епоксидного олігомера ароматичним діаміном у мікрохвильовому полі // Полімер журн. – 2004. – 26, № 3. – С. 201-206.
14. Греков А.П., Отрошко Г.В., Деякі фізико-хімічні властвості наповнених поліуретансемикарбазидів // Композиційні полімерні матеріали– 1983. – Вид. 13. – С. 47-50.
15. Тейтельбаум Б.Я. Термомеханічний аналіз полімерів. – М.: Наука, 1979 – 233 с.
16. Фізико-хімічні властивості оксидів. Довідник. Під ред. Г.В. Самсонова, М.: «Металургія». 1978. – 472 с.
17. Молчанов Ю.М., Родин Ю.П., Кісіс Э.Р. Деякі особливості структурних змін епоксидної смоли під впливом магнітних полів // Механика полімерів. – 1978. – № 4.– С. 583-587.
18. Манько Т.О., Кваша А.М., Соловьєв А.В., Щенева В.Б., Єрмолаєв І.М. Структурні дослідження епоксидних полімерів, отверднених в постійному

магнітному полі // Механіка композиційних матеріалів. – 1984. – № 4.– С. 589-592.
19. Нижник В.В., Тонкопієва Л.С., Мельник Н.П., Дубровська В.В. Відпалення аморфних полімерів на основі вінілхлориду в умовах дії електричного поля // Композ. полім. матер. – 1998. – 20, № 1. – С.49.

## Практичний додаток 17. ІЧ-спектроскопічне дослідження особливостей хімічного модифікування кополімеру стирол-малеїновий ангідрид 3,5-біс(трифторметил)аніліном.

*За матеріалами наукових праць автора.*
*Віленський В.О.[1], Brostow W.[2],Pitkewich D.[2]. Полімер. Журнал. 2005. Т.27 №4. С.242-248.*
*[1]ІХВС АН, Київ, Україна*
*[2]Department of the Materials Science University of North Texas Denton, TX 76203-5310,USA*

**ВСТУП**

На теперішній час багато уваги приділяється створенню композиційних *фторвмісних матеріалів,* що можна пояснити унікальним комплексом їх властивостей [1-3]. Згідно зі Спіраті [4], комерційно важливі фторполімери можна розділити на два підкласи: фтор вуглецеві полімери, одержані з перфтормономерів і полімери, для синтезу яких використовують мономери, або системи комономерів, що містять атоми H і/або Cl із забезпеченням достатньої кількості атомів F для досягнення таких необхідних властивостей, як тепло- і хімічна стійкість, високі механічні властивості, зносостійкість тощо. Нами обрано третій шлях одержання фторованого полімеру: використовуючи високу реакційну здатність ангідридного угрупування до взаємодії з амінами [6-8], ми провели модифікацію кополімеру стирол-малеїновий ангідрид фторвмісним моноаміном. Відомо [5], що фторовані замісники значно знижують основність угрупування $H_2N$-, і це збільшує час реакції амінів з ізоціанатами й ангідридами. Аналіз процесу синтезу та складу його продуктів дозволили зробити висновок, який узгоджується з результатами роботи [5], про те, що причиною вповільнення реакцій полі приєднання може бути фактор накопичення електростатичних взаємодій між $H_2N$-угрупуваннями моноаміну і атомом гідрогену карбонової кислоти (R'-COOH), утвореної при розкритті ангідридного циклу в складі фторованого кополімеру. З метою перевірки даної ідеї були проведені модельні синтези, коли в реакційну суміш вводили певну кількість хлоридів металів K, Na або гідроксиду Na.

Таким чином, метою даної роботи було дослідження кінетики реакції поліприєднання фторованих моноамінів до ангідридів кополімеру

стирол-малеїновий-ангідрид у присутності хлоридів Na або K і впливу на кінетику зазначених реакцій заміщення рухомого атому H у угрупуванні R'- COOH на іон $Na^{1+}$.

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

**Матеріали**. Кополімер стирол-малеїновий ангідрид (СМА) зі вмістом 50% стирену фірми Across Organics; 3,5-біс(трифторметил)анілін (3,5ТФМА) фірми Oakwood Product Inc.; розчинники тетрагідрофуран і бензол фірми Aldrich. Усі матеріали використано без додаткового очищення.

**Синтез.** Кополімер ((1стирен-малеїн)-3,5-біс(трифторметил) бензамід карбонової кислоти (**DV**) в колбі Ерленмеєра (Erlenmeyer flaks) із зворотним холодильником і хлоркальцієвою насадкою для уловлювання вологи повітря. В 50 молях тетрагідрофурану (ТГФ) при швидкому перемішуванні магнітною мішалкою розчиняли 0,882г (0,00444 моля) СМА (I), у розчин I тонким струменем додавали розчин 1г (0,0044 моля) 3,5-ТФМА (II) в 20мл ТГФ і перемішували 10 год. за кімнатної температури. Проби (0,05мл) продукту реакцій взаємодії I й II брали щогодини і вміщували в окремі ампули. Після 10 год. синтезу реакційну суміш висаджували в бензол і промивали великою кількістю дистильованої води. Сушили при 60 а потім при 80°C до досягнення постійної ваги кополімеру (синтез DV-I). Для дослідження впливу кінетики синтезу DV сполук NaCl та KCl або NaOH їх вводили в реакційне середовище на стадії I; таким чином були отримані кополімери DV-2, DV-3, DV-4 : дивись таблицю.

**Методи дослідження.** Фур'є- інфрачервоні спектри (ФПІЧ) записували на спектрометрі FTIR spectrometer – Nicolet Nexus $&) FTIR SiATR. Зразки проб, відібраних у ході синтез, досліджували у вигляді тонких плівок розчинів або у вигляді порошку запресованого в LiF.

Питому теплоємність зразків кополімерів досліджували методом скануючої калориметрії у інтервалі температур – 5 + 250°C зі швидкістю нагрівання 2 град/хв.; маса зразка 0,1г.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Домінуючими смугами ІЧ-спектру кополімеру СМА, елементарну ланку якого наведено на схемі рис.17.а., видно з рис.17.б., що характеристичні частоти карбонільних груп малеїнового ангідриду $\nu_{C=O}$1850 (слабкі) і 1770$см^{-1}$ (дуже(д) сильні(с)), а також добре розділені $\nu_{CH2}$ 1370$см^{-1}$ та валентні коливання ν 700$см^{-1}$ монозаміщеного бензолу й інших смуг, що належать до коливань у бензольному кільці. Після взаємодії СМА з 3Б5-ТФМА в розчині ТГФ утворюється сполука DV-1, яка має такі відмінності від СМА: характеристична смуга в області 1790-1700$см^{-1}$ складніша в порівнянні зі спектром вихідного полімеру, з'являються високочастотні компоненти 1790,1770, 1760, 1750 та 1740$см^{-1}$; максимум смуги знаходиться на частоті 1740 $см^{-1}$; з'являються низькочастотні компоненти: 1730, 1720, 1710, 1700 і 1690$см^{-1}$.

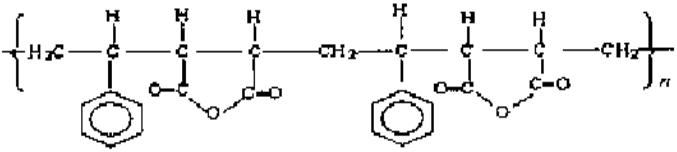


*Рис.17.а. Повторювальна ланка кополімеру стирен-малеїновий ангідрид.*

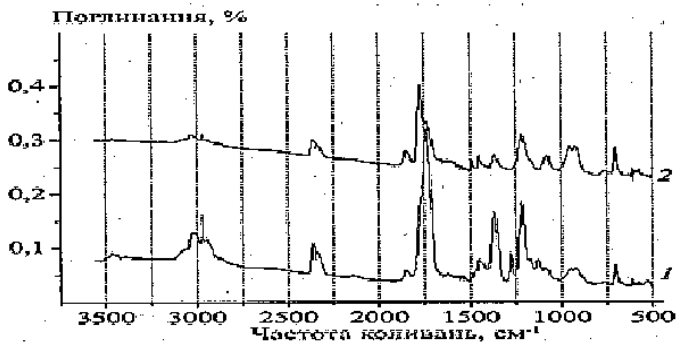



*Рис.17.б. ІЧ-спектри зразків СМА(1) та DV-1(2)*

Смугу $\nu_{C=O}$ вихідного СМА і його модифікованого продукту DV-1у розтягнутому вигляді наведено на рис.17.в.

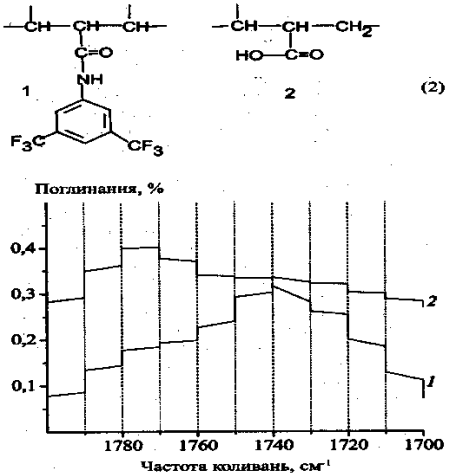



*Рис.17.в. Фрагмент спектра смуги валентних коливань $\nu_{C=O}$- груп у зразках СМА(1) та DV-1(2).*

Перерозподіл інтенсивності у високочастотну частину спектру обумовлений тим, що поруч розташовані С=О групи, які належать до амідного або карбоксильного угрупувань DV-1 (фрагменти 1 та 2 на схемі

(2)). Такі угрупування формують водневі зв'язки різної енергії, за структурою як внутрішні та і міжмолекулярні. На складність смуги $\nu_{C=O}$ можуть також впливати кінцеві неасоційовані C=O – групи, присутні у спектрі при частотних коливаннях 1790 і 1780-1750см$^{-1}$.

Низький вихід продукту синтезу DV-1 (~47%) визначив необхідність проведення кінетики його утворення, для чого використали оцінку інтенсивності смуги поглинання $\nu_{C=O}$ в області частот коливання 1800-1750см$^{-1.}$ Це дозволило контролювати швидкість конверсії ангідридних циклів малеїнового мономеру в модифікованому СМА.

На рис.17.г. показано зміни відносної оптичної густини смуги $\nu_{C=O}$ в часі протікання реакції поліприєднання, вираженої функцією $F(t) = D_i/D_{\text{вн}_{\text{стд}}}$ де $D_i$ – оптична густина смуги $\nu_{C=O}$ в максимумі поглинання, взята у $i$ –тий момент перебігу реакції поліприєднання, $D_{вн.стд}$ – оптична густина смуги валентних коливань $\nu_{CH2}$- груп (2700-3000см$^{-1}$) обрана, як внутрішній стандарт продукту синтезу.

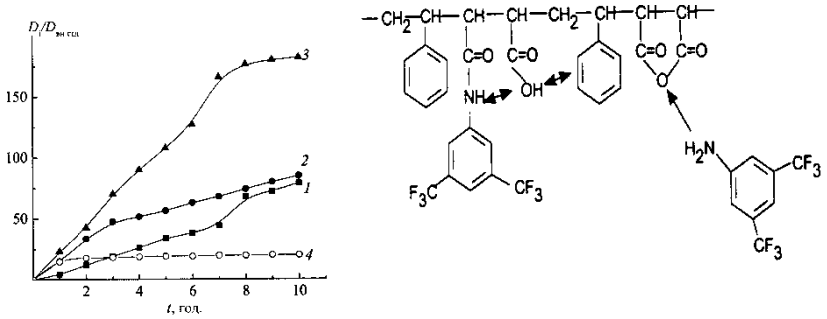



*Рис.17.г. Кінетичні криві відносної інтенсивності в максимумі коливань $\nu_{C=O}$ 1740 см$^{-1}$ при синтезі DV-1(1), DV-2(2), DV-3(3), DV-4(4)*

Крива 1 на рис17.*г.* характеризує особливості протікання синтезу DV-1 протягом 10 год. Як видно з рисунку, протягом перших 5 год. Реакція проходить з постійною швидкістю. Потім трохи сповільнюється (6-7год.), після чого прискорюється 7-8год.) і виходить ра початкову швидкість. Аналіз кінетичної кривої реакції поліприєднання дозволяє припустити, що причиною нерівномірного ходу реакції та низького значення виходу (47%) продуктів синтезу є насичення реакційного середовища електростатичними міжмолекулярними взаємодіями груп >C=O, >COOH та >NH між собою і іншими полярними групами (схема 3).

Зрозуміло, що такі внутрішні та міжмолекулярні взаємодії елементів структури кополімеру DV впливатимуть на конформацію його макроланцюгів; водночас конверсія ангідридних фрагментів приводить до наростання концентрації полярних груп, які беруть участь у взаємодіях,

перешкоджаючи атаці 3,5-біс(трифторметил)аніліну на ангідридні цикли [9,10].

Виходячи з цієї моделі, ми припустили, що введення до середовища солей лужних металі здатне зв'язати частину полярних груп донорно-акцепторними зв'язками й тим самим поліпшить умови взаємодії моноамінів з фрагментами малеїнового ангідриду в СМА. Наслідком такого впливу ми очікували наростання швидкості реакції поліприєднання та збільшення виходу продукту.

Для перевірки цієї ідеї до реакційного середовища вводили хлориди лужних металі, або гідроксид Na з метою створення іонного центру в ланцюгу полімеру шляхом заміщення атомів Н карбоксильних груп на іон металу за такою реакцією:

$$R\text{-}COOH + NaOH \rightarrow R\text{-}COO^- + Na^+ + H_2O \qquad (17.а.)$$

Дані рис.17*г*. підтверджують запропоновану модель оцінки конверсії ангідридних груп в аміни й карб оксикислоти при введені додатків $Na^+Cl^-$ (крива 2) або $K^+Cl^-$(*крива 3*). З рисунка видно, що крива 2 складається з двох областей: перші 3 год. швидкість реакції істотно зростає в порівнянні з кривою 1, і це вказує на каталітичний вплив солі NaCl. Потім (3-10год.) спостерігається уповільнення реакції до значень природного перебігу процесу. Крива 3 демонструє ефективність присутності в реакційному середовищі солі KCl: видно, що протягом 8год. реакція проходить з високою швидкістю. Цілком закономірно, що вихід продукту синтезів становить 48 та 60% відповідно. Слід зазначити, що зміна умов протікання реакції поліприєднання мало позначилась на складі кополімеру. Це видно з експериментальних даних елементного аналізу продуктів синтезу: DV-2 (C-54,87; H-4,40; N-2,34; F-18,75%) і DV-4 (C-55,67; H- 3,30; N- 2,25; F- 17,07), тоді як теоретичні значення відповідних елементів наступні: C- 55,69; H- 3,51; N- 3,24; F- 26,43%.

Присутність у реакційному середовищі еквівалентної хлоридам металів кількості NaOH приводить до депресії реакції поліприєднання вже через 1год. її протікання (рис.17*г*. крива *4*), причина якої, на нашу думку, полягає у зміні pH синтезу і утворення води як осаджувача продуктів реакції. Збереження постійної величини відношення $D_i/D_{вн.\ стд}$ протягом наступних 9год. показує, що реакція ангідридів з амінами за даних умов практично припиняється. До позитивних результатів синтезу DV-4 варто віднести набуття продуктами поліконденсації такої властивості як гідрофільність.

Вище було висловлено припущення про те, що близько розташовані в ланцюгу головних валентностей кополімеру DV-4полярні групи внаслідок внутрішньо молекулярних взаємодій визначають конформаційні зміни полімерного ланцюгу. В цьому зв'язку нами проведені комп'ютерні модельні оцінки конформації і енергії оптимізації ($E_{опт}$, ккал/моль) ланцюгу, що містить дві повторювальні ланки вихідного СМА і кополімеру DV-1. Для таких розрахунків використали метод «Молекулярної механіки» $MM^+$ з пакету HyperChem 7.5. Як і очікувалося,

$E_{опт}$ зростає від 105,88 ккал/моль для ланцюгу вихідного СМА до 125,62 ккал/мідь у DV-1. З аналізу моделей ланцюгів вихідного та фторованого кополімерів витікає, що конформація їхніх макроланцюгів являє собою суміш *транс*- і *гош*- конформерів. Таке поєднання конформерів різних типів характерне для полімерів, що містять у ланцюгу головних валентностей, поряд з метильними групами, фенільні цикли, в тому числі й у бічних фрагментах [11]. Встановлене в роботі [12] віднесення коливальної моди $\nu_{CH2}$ – групи в ІЧ-спектрі ПЕТФ до *транс*- і *гош*- станів спонукала нас також проаналізувати поведінку цієї групи смуг коливань в залежності від способу синтезу кополімеру DV.

На рис.17.*д*. наведено фрагменти спектрів вияву смуг коливань 1340 і 1370 $см^{-1}$ у вихідному СМА і в його фторованих аналогах DV-1і DV-2, а на рис.17.*е. (а-г*) результати аналітичної обробки цієї області спектрів погодинних проб синтезу зразків DV-1, DV-2, DV-3 і DV-4.

Загальним результатом аналізу інтенсивності смуг 1340 та 1370$см^{-1}$ є те, що частка *транс*- конформерів завжди є меншою, ніж *гош*-конформерів, і це справедливо навіть для вихідного СМА, де частка *транс* – конформерів (Т) розрахована з виразу [13]:

$$T=A_{1340}(A_{1340}+6{,}6x_{1370}), \quad (17.б.)$$

де $A_{1340}$ і $A_{1370}$ – інтенсивності смуг *транс*- та *гош* – конформерів відповідно. Таким чином, частка Т=0,106 конформерів.

Часова залежність зміни $A_{1340}$ і $A_{1370}$ у неканалізованому синтезі DV-1(рис.17*е.(а*)) показує, що реакція розвивається поступово протягом 7 год., після чого процес взаємодії моноамінів з ангідридами різко сповільнюється, і через 10год. швидкість приросту нових фрагментів ланцюгу дорівнює 0. Порівняння оптичної густини реакційних середовищ синтезів DV-1, DV-2 і DV-3 а також часової залежності смуг конформерів $\nu_{1340}$ і $\nu_{1370}$ $cm^{-1}$, однозначно переконує у тому, що поява в системі іонної пари $Na^{+}\cdots Cl^{-}$сприяє поступальному процесу конверсії циклів малеїнового ангідриду в *транс*- та *гош*- конформери.

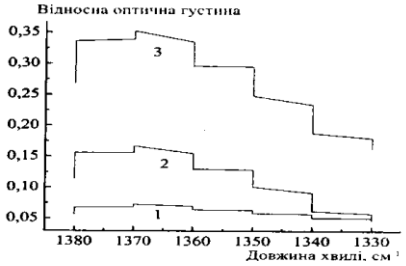



*Рис.17.д. Зміна інтегральної інтенсивності смуг 1340 та 1470$см^{-1}$ у спектрах кополімерів: СМА (1); DV-1 (2); і DV-2 (3)*

З характеру залежностей на рис.17.*е.,б* можна зробити висновок, що синтез слід було продовжити, й у такий спосіб підвищити вихід фторованого продукту.

Порівняння часових залежностей зміни інтенсивності смуг поглинання *транс-* та *гош-* конформерів у реакціях ангідридних угрупувань із моно амінами в присутності NaCl або KCl (рис.17.*е.,б*) виявляє важливу роль радіусу іона металу на залежність $A_{1340}=f$(t, год.) і $A_{1370}=f$(t, год.) і швидкість формування конформерів. З рисунка можна зробити висновок, що катіон з меншим радіусом ($r_{Na+}$=0,96*А*; $r_{K+}$ = 1,33*А*) сприяє більшій швидкості формування *гош* – конформацій, швидкість реакції поліприєднання не досягає максимуму в дослідженому інтервалі часу.

Результати, наведені на рис.17.*е.,г* дозволяють стверджувати, що формування в бічному ланцюгу фторованого кополімеру іонних центрів з рухомим катіоном дестабілізує проходження реакції поліприєднання. Вище було висловлено припущення про можливий координаційний вплив катіону металу на атаку моноаміном ангідридного циклу.

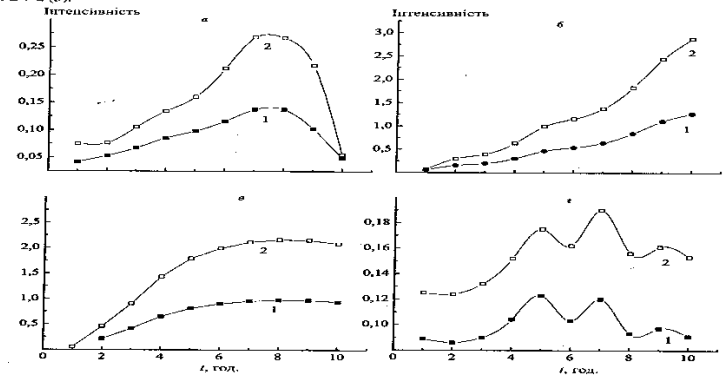



*Рис.17.е. Часова залежність зміни транс- (1) та гош- конформерів (2) при синтезі кополімерів: DV-1 (а ), DV-2 (б), DV-3(в), DV-4(г).*

Гармонійний вигляд залежностей $A_{1340}= f$(t, год.) і $A_{1370}=f$(t, год.), можна вважати, пов'язаний з динамікою зміни координаційних сфер ліганду в умовах зміни структури ланцюгу головних валентностей модифікованого моноамінами СМА.

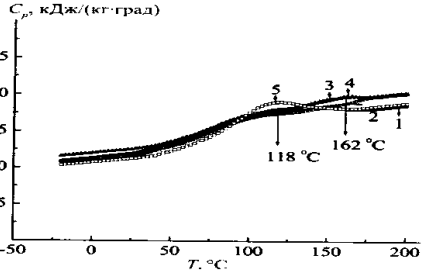



*Рис.17.є. Температурна залежність питомої теплоємності зразків СМА (1), DV-1(2), DV-2(3), DV-3(4), DV-4(5).*

Додаткові дані про вплив нових елементів структури СМА на характер упакування макроланцюгів кополімерів DV-1 і особливості їхньої поведінки в температурних полях були отримані дослідженнями питомої теплоємності $C_p$. На рис.17.*є*. наведено термограми вихідного СМА і зразків DV-1 – DV-4. З рисунка видно, що теплоємності зразків практично ідентичні в області температур 8- 100°С, зростання теплоємності в області 100-250°С можна пояснити проявом процесів розпаду Н- зв'язків за участю трифторметиланіліну. Відмінність $C_p$ зразків в температурній області 0-36°С ми пов'язуємо з груповою поведінкою всіх зразків релаксаційний перехід при Т~100°С можна ідентифікувати як $\alpha$ - процес характерний для полістиролу. Відмінність $C_p$ зразків ми пов'язуємо з вищеописаним виявом електростатичних взаємодій між донорно-акцепторними групами у міжмолекулярному просторі кополімерів СМА і DV-1. Коректність цього припущення підтверджується даними рис.17*є*., з якого видно, що в зразках DV-2 та DV-3 електростатичні взаємодії практично скомпенсовані наявністю хлориду калію й натрію, мають практично ідентичну температурну залежність $C_p$ у порівнянні з DV-1, що узгоджується з вищенаведеними результатами. Цікавою видається поведінка $C_p$ зразка DV-4, у якого в області 118°С виявляється інтенсивний ендотермічний максимум, який ми пов'язуємо з розпадом лігандів, утворених донорними групами за участю $Na^+$. Ці дані підтверджують результати FTIR-спектральних досліджень і виявляють особливості температурної поведінки нових полімерів, отриманих у ході виконання даного дослідження.

**ВИСНОВКИ**

Кополімер стирол-малеїновий ангідрид був успішно модифікований 3,5-біс(трифторметил)аніліном у розчині тетрагідрофурану за кімнатної температури. З метою встановлення оптимальних умов проходження реакції поліприєднання проведено дослідження кінетики зміни відносної інтенсивності смуги $\nu_{C=O}$ 1740 $см^{-1}$ у максимумі поглинання залежно від умов проведення синтезу.

Виходячи з кінетичних кривих відносної інтенсивності у максимумі смуги $\nu_{C=O}$ 1740 $см^{-1}$ і величини виходу продукту поліконденсації можна вважати, що найсприятливіші умови для процесів поліприєднання виникають при введенні в середовище синтезу добавки NaCl.

Особливості синтезу кополімеру DV полягають у тому, що при взаємодії малеїнового ангідриду з 3,5-біс(трифторметил) аніліном утворюються полярні фрагменти ланцюга 3,5-біс(трифторметил)бензамідів і карбоксикислот, які здатні до участі у внутрішне- і міжмолекулярних водневих зв'язках різної енергії. Дослідженнями показано, що накопичення таких фрагментів уповільнює протікання реакції поліприєднання. Для зміни балансу електростатичних взаємодій у реакційне середовище вводили хлориди Na або K у дисперсному стані.

Проведено аналіз співвідношення *транс*- та *гош*- конформерів у складі ланцюга DV і показано, що оптимальні умови для конверсії малеїнових циклів реалізуються, коли в реакційному середовищі присутні іонні кристали такі як $Na^{+}\cdots Cl^{-}$, $K^{+}\cdots Cl^{-}$.

Формування у бічному ланцюгу фторованого кополімеру іонних центрів із рухомим катіоном дестабілізує перебіг реакції поліприєднання. Висловлено припущення про координаційний вплив катіону металу на атаку моноаміном ангідридного циклу.

**Цитована література**


1. Amiduri B., Boutevin B., Kostov G.//Progress in Polym. Sci. -2001.-26, N1. -P.105-187.
2. Koushiva B.D., Wilkes G. L.,Comeaux C., Socha L.//Polymer -2001.-42, N10. –P.4619-4833.
3. Ameduri B., Boutevin B.// J. of Fluorine Chemistry- 2000. -104, N1.-P.53-62.
4. Sperati C.A. «Physical Constants of Fluoropolymers» in Polymer Handbook? Third Ed./ Edired by J. Brandrup and E.H. Immergut, John Wiley & Sons. -1989.
5.Маліченко Б.Ф. Фторвмісні поліамиди та поліуретани. – Київ: Наук. думка, 1976. -267.
6. Vermeesch I., Groeninckx G.J.//J. Appl. Polym. Sci.-1994. -53. P. 1365-1373.
7. Cramer K., Schneider H.A.//New polymeric Mater.-1994.-53.-P.153-164.
8. Song Z. Baker W.E.//J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.-1992.-30.-P.1589-1600.
9. Hein F. Chemishe koordinations lehre. -Leipzig. S, Henzel Vertlage. 1957. -231 s.
10.Henrici-Olive G, Olive S. Coordination and Catalysis- New-York: Verkade Chemie-Weinheim, 1977.-82p.
11. Miyake Y.//J. Polym. Sci.-1959.-38/-P-479.
12Wang Y., Lu J., Shen D.//ACS-polymer Preprint. -2000.-83. №2.-93.
13.Qian R. Shen D. Y., Sun F.G.//Macromol. Chem. Phys.-1996.-197.-P.1485.


## Практичний додаток 18. Кореляції кристалічної структури та динамічних механічних властивостей нанокомпозитів ЕП-3%CdO, ЕП-3% (CdO + ПАНі).

*За матеріалами наукових праць автора.*

*Бардадим Ю.В., Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Гомза Ю.П. Доповіді НАН України, 2014, №1. С.63-71.*

Останні 10-15 років все активніше проводяться дослідження оксидів металів не лише в якості наповнювачів і барвників полімерів, але й тонких наноструктурованих плівок [1,2]. Застосовують їх як елементи оптоелектроніки, сенсорних приладів, як напівпровідники тощо. Серед оксидів металів помітне місце займає оксид кадмію як сполука, дуже чутлива до умов синтезу і подальшої модифікації структури та

кристалічності зразків із залученням природи поверхні, молярної концентрації, тиску та відпалення [2-4]. Введення оксиду кадмію до епоксидної смоли впливатиме на її перехід до зшитого стану і, відповідно, на структуру композиту, що відіб'ється на кристалічних параметрах CdO, структурі, надмолекулярних параметрах та механічних властивостях. Це обумовлено тим, що в роботі [5] застосуванням методу термомеханічного аналізу нанокомпозитів (НК), наповнених CdO та отвердненних за різних умов, були встановлені кореляційні зв'язки між величинами енергії активації процесу розсклування міжвузлових сегментів ЕП та модулем пружності (Е') НК. Тому, використовуючи методи рентгеноструктурного та динамічного механічного аналізу (DMA), доцільно дослідити зв'язки між кристалічною структурою та динамічними механічними властивостями НК, що отверднуті в умовах дії фізичних полів на їх полярні системи – CdO↔ЕП та CdO↔ЕП↔ПАНі.

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА**

Зразки НК формувались на основі епоксидної смоли ЕД-20 (дигліциділовий етер-діфенілолпропану) (ЕС) та отверджувач – (ТЕТА) триетилентетрамін фірми «Fluka». Як наповнювач ЕП використовували CdO фірми «Merck Chemicals». Розмір частинок визначався лазерною гранулометрією на приладі «Zetasizer HS 1000» фірми Malvern. Встановлено, що середній розмір частинок CdO – 190нм. Наповнювач - поліанілін (ПАНі) синтезували окислювальною полімеризацією відповідно до методу, запропонованому в роботі [6]. Розмір частинок ПАНі d=0,4-0,9 мкм визначався сканувальною мікроскопією.

Змішування ЕС з наповнювачами виконували відповідно з розробленою нами методикою [7]. Зразки одержували за нормальних умов (н.у.) та в умовах дії постійного магнітного поля (ПМП) з $H=2\cdot10^5$А/м або електричного поля (ПЕП) з $E= 1{,}5\cdot10^4$ В/м при температурі 293-297К впродовж 24год. Вибір вказаного складу зразків ЕП+3%(об.)CdO та ЕП+3%(об.)(CdO+ПАНі) зумовлений попередніми дослідженнями [7]. Надмолекулярна структура цих нанокомпозитів перебуває у перехідному (перколяційному) стані від дисперсного наповнювача до формування просторового кластеру з CdO і є чутливою до умов твердннення.

Криві ширококутового розсіювання рентгенівських променів отримували в діапазоні кутів $2\theta\approx2–60^o$ у режимі покрокового $0{,}2^o$ сканування сцинтиляційного детектора з використанням дифрактометра ДРОН 2.0 і Ni-фільтра випромінення мідного катоду. Колімацію вихідного проміння формували щілини 0,25х0.25Х0,5 мм, приймальна щілина дорівнювала 1мм. Отримані масиви даних розсіювання після видалення фонового розсіювання камерою нормували на товщину зразка та коефіцієнту послаблення (поглинання) рентгенівських променів. Кутова розбіжність між експериментальними та розрахунковими рефлексами за даною конфігурацією щілин в інтервалі кутів $2\theta\approx18 – 60^o$ становила $0{,}24^o$ і була розрахована відповідно до методики [8] і узгоджена з кутовим положенням рефлексів $d_{111}$, $d_{222}$, $d_{220}$ довідкових даних [9].

Міжплощинні відстані ($d_{hkl}$) кристалічної ґратки CdO та нанокомпозитів визначали з рівняння (18.а) у вигляді:

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\vartheta \qquad (18.а.)$$

де λ=0,1540nm – довжина хвилі характеристичного випромінення $Cu_{K\alpha 1}$; θ – Брегівський кут відбиття рентгенівського випромінення. Поздовжні розміри кристалітів визначали за формулою Шеррера :

$$L=k\,\lambda/B\cos\theta, \qquad (18.б.),$$

де L – довжина кристалу (нм); k- константа, що залежіть від форми кристаліту (0,89); λ – довжина хвилі $Cu_{K\alpha 1}$; B – ширина рефлексу на половині його висоти.

В'язкопружні властивості нанокомпозитів визначали приладом ДМА Q800 (TA Instruments USA). Дослідження проводилися у режимі розтягу з частотою 10Гц у температурному інтервалі 290–500К. Швидкість нагрівання зразку 2°/хв. Температура склування ($T_c$) визначалась за розташуванням на температурній залежності максимуму втрат (E").

## РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Відомо, що оксид кадмію є кристалічною сполукою кубічної системи cF8 з параметрами ґратки a=b=c=0,4696нм, α=β=γ=90° [9]. Густина кристалічної фази $d_c$=8,15г·см$^{-3}$ і густин аморфного стану $d_a$=6,95 г·см$^{-3}$. Відомо, що кристалічна ґратка CdO дуже чутлива до умов формування наноструктурних плівок [8,9], а саме, до температури поверхні та способу розпилення солей Cd, в наслідок чого можуть змінюватись не лише параметри ґратки з 0,4695 до 0,4610 нм, але й розміри кристалітів (з 16 до 30нм) що, підтверджується дифрактограмами зразків, сформованих у нормальних умовах (див. рис.18.а.)

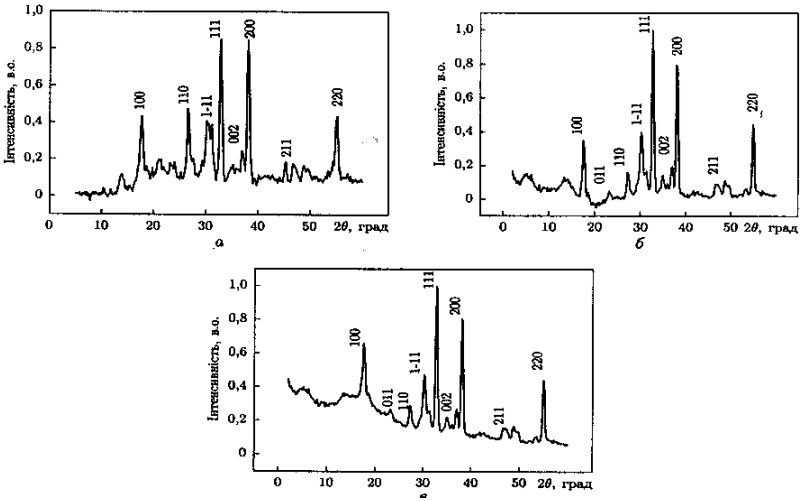



*Рис.18.а. Рентгенівські дифрактограми зразків: а – порошку CdO; б. нанокомпозиту ЕП – 3%CdO (н.у.); в – нанокомпозиту ЕП – 3%(CdO+ПАНі) (н.у.)*

Порівняння областей розсіювання $2\theta_I$=20-26° та $2\theta_{II}$=45-54° показує, що в структурі кристалічної фази CdO, яка була піддана силовому тиску хімічної сітки поліепоксиду, відбулись зміни: частина рефлексів «згасла», інші змінили інтенсивність і форму. Проте рефлекси 2θ=30,2; 33,0; 38,3; 55,24 з найбільшою інтенсивністю залишаються незмінними, що свідчить про стійкість кристалічної системи CdO в складі нанокомпозитів. Однак для певності у визначені позиції основних рефлексів кубічної структури CdO при перенесенні її в об'єм епоксидної сітки, що формувалась за різних умов, необхідно виконати розрахунки просторових позицій рефлексів, які утворюються внаслідок відбиття рентгенівських променів певними кристалографічними площинам. Відоме [10] співвідношення між стороною куба *a*, індексами Міллера *h, k, l* та *d* – міжплощинними відстанями кубічної системи:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \qquad (18.в.)$$

Підставляючи *a* =0,4696 і надаючи індексам hkl значень 0,1,2,3….. розраховували очікувані величини $d_{100}$, $d_{111}$, $d_{210}$,…$d_{300}$ міжплощинних відстаней, що визначають кубічну систему CdO. підставляючи *1/d*$^2$ з рівняння (18.г) у вираз закону Брегга

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4\,sin^2\,\vartheta}{\lambda^2} \qquad (18.г.)$$

отримуємо співвідношення:

$$\frac{sin^2\,\vartheta}{h^2+k^2+l^2} = \frac{\lambda^2}{4a^2} \qquad (18.д.)$$

яке дозволяє розрахувати sin$^2$θ, визначити загальний фактор cF і теоретичні значення індексів рефлексів вихідного порошку CdO. У таблиці 18.а. розрахункові результати (колонки 1,2) показують, що в інтервалі кутів 2θ= 2-60° кількість основних рефлексів, які характеризують кубічну систему cF8, має бути 8. Для порівняння теоретичних даних з використанням комп'ютерної програми Powder 1.v.0.2 [11] були проведені розрахунки $d_{pawder1}$ та $d_{reverse}$ на основі встановлених параметрів кристалічної ґратки CdO:

a=b=c=0,4696 nm, (18.е.)
α=β=γ=90°,
V=103,545nm$^3$

Підставимо у вираз характеристичні дані CdO

$$N = \frac{Vd_c}{M_{CdO}} x K_P \qquad (18.є.)$$

де N- число молекул CdO, що утворюють ґратки; V- об'єм ґратки; $d_c$ – її густина (8,15 г·см$^{-3}$); $M_{CdO}$ – молекулярна маса CdO; $K_P$ = 0,74 коефіцієнт щільно упакованої кубічної системи. Отримуємо, що N=5. Таким чином, кубічну ґратку утворюють п'ять молекул CdO. Порівняння відповідних значень $d_{hkl}$ свідчить про їх узгодження.

*Таблиця 18.а. Порівняння основних міжплощинних відстаней кубічної ґратки ($d_{calcul}$) порошку CdO, отриманих програмою Powder 1($d_{theor}$) та програмою обернених розрахунків за параметрами ґратки*[*]*

| h, k, l | d=a=0,4696 nm | $d_{theor}$, nm | $D_{reverse}$, nm |
|---|---|---|---|
| 100 | 0,4696 | 0,469 | 0,4716 |
| 110 | 0,332 | 0,3317 | 0,3296 |
| 111 | 0,2711 | 0,2708 | 0,2717 0,2712[*] |
| 200 | 0,2348 | 0.2345 | 0,2365 0,2349[*] |
| 210 | 0,210 | 0,210 | 0,194 |
| 211 | 0,1917 | 0,1914 | 0,1908 |
| 220 | 0,1660 | 0,1658 | 0,1667 0,1661[*] |
| 300 | 0,1565 | 0,1564 | 0,1563 |

*Міркін Л.І. Довідник з рентгеноструктурного аналізу полікристалів-М. Держ. Видав з фіз-мат. Літ.,1961

Частина рефлексів на дифрактограмі нанокомпозитів була проігнорована програмою Powder 1, яка не знайшла відмінностей в кристалічних системах зразків, що були сформовані за різних умов. Було проведено індексування всіх рефлексів порошку CdO та нанокомпозиту ЕП-3%CdO, сформованного за нормальних умов. Результати розрахунків наведені в Таблиці 18.б. Важливим є те, що розраховані значення $d_{hkl}$ та їх відповідні індекси (hkl) для рефлексів, які є і які відсутні у вихідному зразку CdO, індексуються у сталу кристалічну структуру оксиду кадмію у складі нанокомпозиту. Важливим є те, що розраховані значення $d_{hkl}$ та їх відповідні індекси (hkl) для рефлексів, які є та які відсутні у вихідному зразку CdO, індексуються у сталу кристалічну структуру оксиду кадмію у складі нанокомпозиту.

Такий результат є прийнятним, оскільки кристалічна структура оксидів металів, сформована під впливом тиску хімічної сітки полімеру та орієнтаційних механізмів зовнішніх полів, досліджувалася вперше. Те, що відбуваються зміни в кристалічній структурі CdO, підтверджують дані розмірів (L, нм) кристалітів CdO у порошку та у складі нанокомпозиту (табл.18.в.), які показують, що середовище хімічної сітки істотно впливає на кристалічну фазу оксиду кадмію. Значення коефіцієнтів послаблення рентгенівського випромінення ЕП ($\mu_{att}$) показують, що фізичні поля змінюють хімічну сітку шляхом її поляризації або орієнтації і тим змінюють її фізичні властивості. Висновок про вплив полів на структуру CdO підтверджується даними лінійчатих спектрів (рис.18.б.), де для порівняння наведено дані порошку CdO та нанокомпозитів ЕП-3%CdO, сформованих за різних умов.

*Таблиця 18.б. Індексування рефлексів дифрактограм порошку CdO та нанокомпозитів складу ЕП-3%CdO, сформованих у нормальних умовах.*

| CdO $2\theta^o$ | d,nm | $\frac{1000}{d^2}$ | $\frac{1000/d^2}{cF}$ | hkl | ЕП-3%CdO $2\theta^o$ | d,nm | $\frac{1000}{d^2}$ | $\frac{1000/d^2}{cF}$ | hkl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 17,6/0,4* | 5,035 | 39,4 | 1 | 100 | 17,6/0,3 | 5,035 | 39,44 | 1 | 100 |
| 18,6/0,1 | 4,77 | 44 | 1 | 010 | 18,6 | 4,77 | 44 | 1 | 010 |
| 25,0/0,05 | 3,56 | 79 | 2 | 101 | **23,2**/0,1** | 3,83 | 68,2 | 2 | 110 |
| 27,2/0,2 | 3,276 | 93,2 | 2 | 110 | 27,2/0,15 | 3,276 | 93,2 | 2 | 101 |
| 30,2/04 | 2,957 | 114,4 | 3 | 111 | 30,2/04 | 2,957 | 114,4 | 3 | 111 |
| 31,2/0,2 | 2,864 | 121,9 | 3 | $\bar{1}11$ | **31,4**/0,2** | 2,847 | 123,4 | 3 | $\bar{1}11$ |
| 32,8/1,0 | 2,728 | 134,4 | 3 | $1\bar{1}1$ | 32,8/1,0 | 2,728 | 134,4 | 3 | $1\bar{1}1$ |
| 35,0/0,1 | 2,562 | 152,5 | 4 | 020 | 35,0/0,1 | 2,562 | 152,5 | 4 | 020 |
| 37,0/0,15 | 2,428 | 169,6 | 4 | 002 | 36,8/0,2 | 2,428 | 169,6 | 4 | 002 |
| 38,0/0,9 | 2,366 | 178,6 | 4 | 200 | 38,0/0,8 | 2,366 | 178,6 | 4 | 200 |
| 46,8/0,12 | 1,939 | 266 | 6 | 211 | **47,2**/0,1** | 1,932 | 267,9 | 6 | 211 |
| 48,8/0,1 | 1,865 | 287,5 | - | - | 48,8/0,1 | 1,865 | 287,5 | - | - |
| 53,2/0,05 | 1,72 | 338 | 8 | 221 | **49,2**/0,1** | 1,836 | 296,5 | 8 | 221 |
| 55,0/04 | 1,668 | 369,4 | 9 | 300 | 55,0/0,45 | 1,668 | 359,4 | 9 | 300 |

*Інтенсивність рефлексу у відносних одиницях.

**Рефлекси відсутні у структурі порошку CdO.

Важливим є те, що розраховані значення $d_{hkl}$ та їх відповідні індекси (hkl) для рефлексів, які є та які відсутні у вихідному зразку CdO, індексуються у сталу кристалічну структуру оксиду кадмію у складі нанокомпозиту

Такий результат є прийнятним, оскільки кристалічна структура оксидів металів, сформована під впливом тиску хімічної сітки полімеру та орієнтаційних механізмів зовнішніх полів, досліджувалася вперше. Те, що відбуваються зміни в кристалічній структурі CdO, підтверджують дані розмірів (L, нм) кристалітів CdO у порошку та у складі нанокомпозиту (табл.18.в.), які показують, що середовище хімічної сітки істотно впливає на кристалічну фазу оксиду кадмію.

*Таблиця18.в. Середній розмір кристалітів у порошку та у складі нанокомпозитів та ($K_\lambda$)-коефіцієнт послаблення рентгенівських променів цими сполуками.*

| Зразок нанокомпозиту | Середній розмір кристаліту CdO, нм | ($K_\lambda$) для γ E= 10 кЕв |
|---|---|---|
| CdO порошок | 24,9 | 2,38 |
| ЕП+3%CdOн.у. | 14,2 | 2,07 |
| ЕП+3%CdO пмп | 14,4 | 2,02 |
| ЕП+3%CdO пеп | 14,6 | 1,98 |
| ЕП+3%(CdO – ПАНі) н.у. | 14,3 | 2,05 |
| ЕП+3%(CdO – ПАНі) пмп | 14,3 | 1,89 |
| ЕП+3%CdO – ПАНі) пеп | 15,1 | 3,85 |
| ЕП н.у. | – | 1,72 |
| ЕП пмп | – | 2,20 |
| ЕП пеп | – | 1,83 |
| *ПМП (пмп) – Постійне Магнітне Поле<br>ПЕП (пеп) -Постійне Електричне Поле | | |

Значення коефіцієнтів послаблення рентгенівського випромінення ЕП ($\mu_{att}$) показують, що фізичні поля змінюють хімічну сітку шляхом її поляризації або орієнтації і тим змінюють її фізичні властивості. Висновок про вплив полів на структуру CdO підтверджується даними лінійчатих спектрів (рис.18.б.), де для порівняння наведено дані порошку CdO та нанокомпозитів ЕП-3%CdO, сформованих за різних умов.

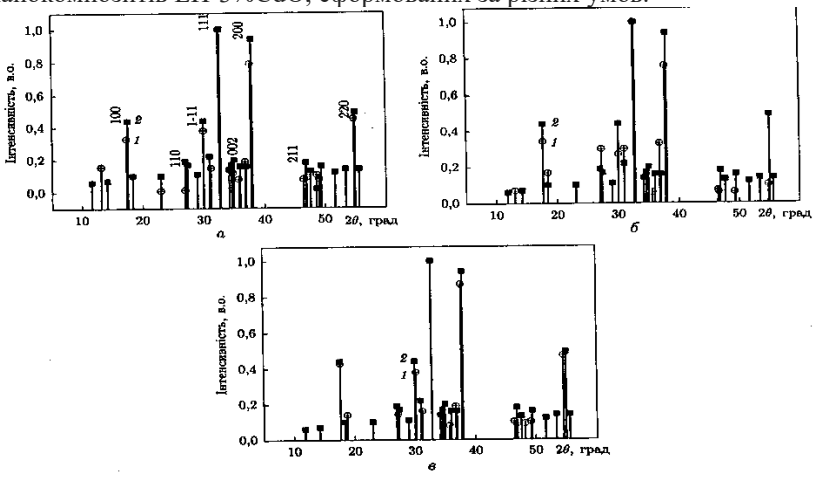



*Рис. 18.б. Лінійчасті порівняльні спектри: а- порошку CdO; б - нанокомпозиту ЕП-3%CdO(н.у.); в- нанокомпозиту ЕП-3%(CdO+ПАНі) (крива 1).*

Цілком актуальним було порівняти структурні перетворення у ЕП, ЕП – 3% CdO і ЕП – 3%(CdO+ПАНі), що впливають на динамічні механічні властивості. Зведені результати температурних залежностей динамічних (Е') модулів та модулів втрат (Е") зразків наведено на рис.18.в. Аналіз кривих показує, що зовнішні умови тверднення практично не впливають на температуру α– переходу ненаповненого ЕП (рис.18.в.). Закономірно, що наповнювач, розпушуючи структуру ЕП, сприяє зниженню $T_c$ полімеру. Це відкриває можливості для його фізичної модифікації, що підтверджується рис.18.в., де $T_c$ полімерної матриці нанокомпозиту (НК) змінюється відповідно до ефективності впливу певного фізичного поля. При введені наповнювача ПАн виявляється здатність до управління температурною областю існування α– релаксацією разом з умовами тверднення НК (рис.18.в.). У розглянутому ряду нанокомпозитів змінюється модуль еластичності (Е′) в залежності від складу та умов тверднення НК, а саме, знижується Е″ нерівноважного стану ненаповненого ЕП, що разом зі зниженням $T_c$ дає підстави припустити, що наповнювач впливає не тільки на міжмолекулярні взаємодії в НК, але й густину зшивання сформованої сітки

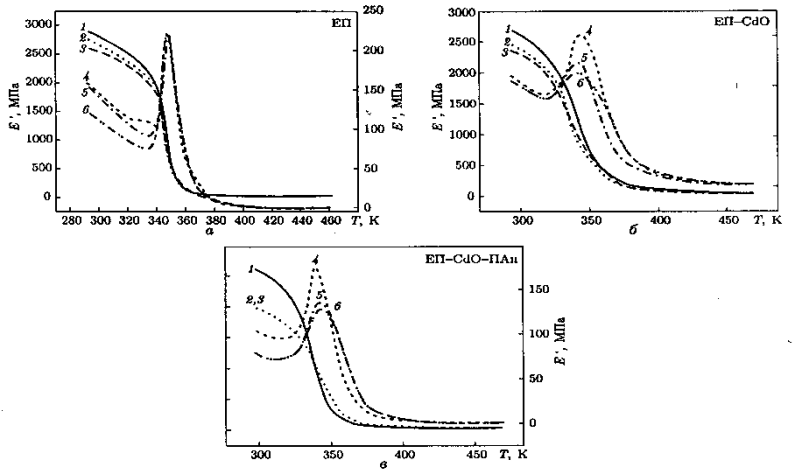



*Рис.18.в. Температурна залежність модулю еластичності (криві 1-3) та модулю втрат (криві 4-6), твердненних при: 1,4 – н. у., 2,5 – ПМП; 3,6 - ПЕП*

У зразках, сформованих під дією ПМП або ПЕП, присутність ПАНі послаблює вплив полів на орієнтаційне впорядкування полярних молекул системи ЕП ↔ $Cd^+$ $O^-$. Ці висновки підтверджуються обчисленням енергії активації $\Delta E_a$ процесу розсклування ЕП [12]:

$$\boldsymbol{R\,ln\left(\frac{E_1''}{E_0''}\right)\left(\frac{(T_0-T_1)}{T_0T_1}\right)^{-1}=-\Delta E_a,} \quad (18.ж.)$$

де $E_0^{"}$ та $E_1^{"}$– значення модуля втрат на його лінійній висхідній частині функції E"=$f$(T) при $T_0$ та $T_1$; R – універсальна газова константа (8,31 кДж·мол$^{-1}$).

У таблиці 18.г. наведено залежності зміни $\Delta E_a$(кДж·мол$^{-1}$) від складу та умов тверднення зразків.

*Таблиця 18.г. Залежність $\Delta E_a$ процесу $T_c$ епоксидної матриці та нанокомпозитів*

| Зразки | $\Delta E_a$(кДж·мол$^{-1}$), умови тверднення | | |
|---|---|---|---|
| | н.у. | ПМП | ПЕП |
| ЕП | 98,3 | 109,8 | 175,2 |
| ЕП – 3% CdO | 25,2 | 28,7 | 11,8 |
| ЕП – 3%(CdO + ПАн) | 45,3 | 36,3 | 22,8 |

Основний висновок з аналізу даних Табл.18.г. – добра узгодженість з роботою [13] про компатибілізуючий вплив ПАНі на систему ЕП-CdO. Для всіх сполук, незалежно від умов тверднення, наповнення ЕП супроводжується депресією $\Delta E_a$ процесу розсклування, що цілком закономірно через формування вільного об'єму ЕП наповнювачем. Введення у ЕП суміші CdO+ПАНі призводить до зростання $\Delta E_a$, що пов'язане із зростанням загальної в'язкості НК внаслідок зменшення їх гетерогенності.

**Цитована література**

1.Vegas A., Mattesini M. Towards a generalized vision of oxides: disclosing the role of cation and anion in determining unit-cell dimensions//Acta Cryst.–2010.-866. P. 338-344.

2. Devei Ma., Zhizhem Ye., Wang L. et al. Deposition and characterization of CsO film with absolutely c-preferred orientation//Matter. Lett. –2003.-58. P. 128-131.

3.Gibson M., Lowrence N. Effect of least variation in the lattice constant in the dynamics of nanostructured CdO// J. Appl.Sci.-2012.– 12. – P. 1726-1729,

4. Mahalingam T., Dhanasecaran V., Thanikaikarasan S., Chandramohan R., Effect of annealing temperature on CdO thin film. //Phys. Sump. AIP Conf. Proc.- 2011. - 1447. –P. 629-630.

5.Віленський В.О., Бардадим Ю.В., Юрженко М.В., Загорний М.М. Термомеханічні властивості нанокомпозитів складу ЕП-3%CdO та ЕП-3%(CdO+ПАн), тверднених у постійному магнітному або електричному полях //Полімер. журн.-2012.-34, №4. –С.382-3868

6.Tamura S. Japan Patent. - 1985.-61.-266435.

7.Віленський В.О., Демченко В.Л. Вплив природи дисперсних наповнювачів на структуру, теплофізичні властивості та електропровідність композитів на основі епоксидної смоли// Полімер. журн.-2008.-30, №2.-С.133-140.

8.Ліпатов Ю.С., Шілов В.В., Гомза Ю.П. Рентгенографічні методи вивчення полімерних систем .-Київ. Наук.думка.1982.-296 с.
9.Міркін Л.І Довідник з рентгеноструктурного аналізу полікристалів. - М.; Держ. Вид-во фіз-мат. Наук, 1961.-863с.
10.Alexander L.I. X-Ray diffraction methods in Polymer Science. -New-York: Wiley, -1969. -573 p.
11.Dragoe N. www.hongo.ecc.u-tokyo.ac.jp.
12.Bower I.D. An introduction to polymer physics. - Cambridge: Cambridge Univ. Press/-2002/ 1969 -464 p.
13.Віленський В.О., Гончаренко Л.А., Демченко В.Л., Бардадим Ю.В. Деякі фізичні характеристики релаксаційної структури наповненнях. епоксиполімерів//Полімер. Журн.-2012.-43.№2. 168-178.

## Практичний додаток 19. Діелектричні та електропровідні властивості композитів ЕП-$ME_2O_3$ та ЕП-$ME_2O_3$+ПАНі, сформованих у постійному магнітному полі.

*За матеріалами наукових праць автора.*
*Віленський В.О., Демченко В.Л. Полімерний журнал. 2010. Т.32, №2. С.129-136.*

В циклі робіт [1-6] об'єктом наших досліджень були композити на основі епоксидної смоли ЕД-20 (дигліциділовий етер діфенілолпропану) та оксидів металів з різними магнітними властивостями; композити позначені ЕП-$Me_2O_3$, були отверджені триетилентриаміном (ТЕТА). Як оксиди металів використовували нанорозмірні дисперсні наповнювачі $Al_2O_3$ або $Fe_2O_3$. Дослідження кристалічної структури і теплофізичних властивостей показали, що нанорозмірність оксидів металів разом з їх здатністю до формування лігандних комплексів за участю полярних груп епоксидного полімеру (ЕП) приводить до структуроутворення в композитах за координаційним механізмом. За результатами рентгенографічних досліджень нанокомпозитів [1] встановлено існування двох кристалічних фаз $Fe_2O_3$, появу яких пояснено умовами обмеженого міжмолекулярного простору хімічної сітки. Це визначає формування кристалічної фази оксиду, яка складається з частки, сформованої без впливу зовнішніх чинників (концентрація від 0,2 до 3,0%об.), і частки, сформованої за умов стискання кристалічних площин наповнювача, концентрація якого зростала від 0,2 до 19,0%об. в умовах об'єму тривимірної хімічної сітки, що формується. Було встановлено, що використання як наповнювача дисперсного поліаніліну (ПАНі) покращує структуру полі епоксидної матриці, причиною чого є епітаксиальний механізм впливу кристалітів ПАНі на процес формування сітки поліепоксиду. Калориметричні дані підтверджують результати рентгенографічних досліджень про різні

механізми формування структури композитів, що й визначило зміни температурної залежності теплоємності в інтервалі 293-450К.

Дослідження впливу ПМП та ПЕП на комплекс структура – властивості композитів складу ЕП – $Me_2O_3$ та ЕП-$Me_2O_3$+ПАн показали, що під впливом цих полів полярні діелектрики за величиною провідності, наближаються до напівпровідників за Т=293К.

В цьому зв'язку було доречним виконати дослідження впливу концентрації дисперсних наповнювачів і постійного магнітного поля на температурну залежність тангенсу кута діелектричних втрат та електропровідність композитів ЕП–$Me_2O_3$ та ЕП–$Me_2O_3$–ПАНі.

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА**

У дослідженні як матричний полімер використовували дигліциділовий етер дифенілолпропану (ДГЕДФП), твердником залучений триетилентетрамін (ТЕТА), як наповнювачі оксиди заліза $Fe_2O_3$ та алюмінію $Al_2O_3$ та поліанілін (ПАНі). Методику виготовлення композицій та концентрацію наповнювачів (0,2; 0,5; 3,0; 5,0; 9,0; 19,0об%) використано з роботи [1]. Спосіб формування зразків у постійному магнітному полі з напруженістю $4\cdot10^5$ А/м викладено в роботі [6].

Діелектричні характеристики композитів визначали методом діелектричної спектроскопії [7] у повітряному середовищі. Діелектричну проникненість (ε′) і тангенс кута діелектричних втрат (tgδ) визначали відповідно до ДСТУ на мосту змінного струму Р5079 (точність клас 0Ю5) на частоті $f$=1кГц. Час вимірювання діелектричних характеристик $t$=4с за кожної певної температури Т в діапазоні (293–473) ±0,5 К. Зразки у вигляді дисків розміром 0,015х0,001м розміщували між пласкими електродами, притиск зразка становив 0,1МПа. Електричний опір вимірювали тераомметром Е6-13А у температурній області (293-423) ± 0,5К. Питому електричну провідність (σ) розраховували з виразу: $\sigma=1/\rho_v$, де $\rho_v$ – питомий електричний опір зразка композиту. Відносна похибка вимірювання ±2,5%.

**РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ**

Попередніми дослідженнями [1-3] композитів було встановлено, що загалом вони трифазові сполуки класичного типу, тобто складаються з фази полімерної матриці (1), фази нанорозмірного наповнювача (2) та перехідних шарів (3). Особливостей структури та властивостей композити набувають в наслідок зміни природи і концентрації наповнювачів, а також умов їх тверднення. Якщо структуру та властивості полімерної фази й наповнювача можна достатньо детально вивчити, змінюючи методи дослідження, то перехідні шари як об'єкти з градієнтом фаз ($\nabla_{12}$) практично недоступні для прямого дослідження та характеризації. У зв'язку з цим виникла ідея застосувати метод екстракції множени значень tgδ(T, K) матричного полімеру з множени відповідних значень функції tgδ(C,%; T, K) полімерного композиту; тоді очікувана функція $\Delta tg\delta_{12}$ буде нести інформацію про стан і частку перехідних шарів в областях, дотичних до

наповнювача, та внесок власне наповнювача в дисипацію електричного поля вподовж діелектричних досліджень.

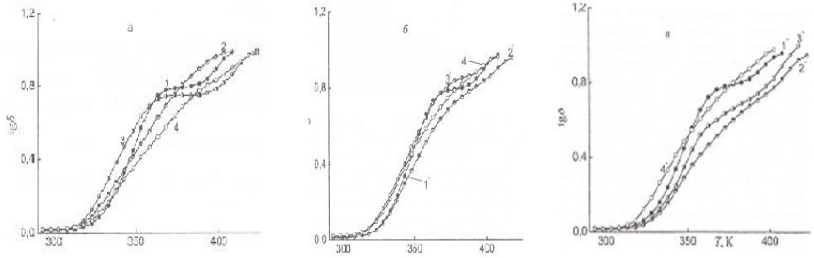


*Рис.19.а. Температурна залежність tgδ зразків ЕП(1-1')і композитів на основі ЕП і $Al_2O_3$(а), $Fe_2O_3$(б) або ПАНі(в), у яких частка наповнення становила:1,0(2-2'); 3,0(3-3') та 9%об.(4-4')*

Обґрунтованість застосування запропонованого способу випливає з порівняння температурних залежностей tgδ зразків ЕП і композитів ЕП-$Al_2O_3$, ЕП-$Fe_2O_3$ та ЕП-ПАНі наведених на рис.19.а.(а-в). З рисунків видно близькість температурних залежностей tgδ композицій незалежно від природи наповнювача. Проте існує певна відмінність в індукційному періоді прояву температурної залежності tgδ(293-318К) і в тому, що α-перехід (область сегментальної релаксації) ЕП з максимумом за Т=368К трансформується в область із межами 350-390К внаслідок специфічних взаємодій між наповнювачем і полярними групами ( –О–;>С–ОН;>С–NH–С<)ЕП. Характерним для виду функцій tgδ(С,%;Т,К) є те що вказана вище трансформація прояву сегментальної релаксації відбувається в інтервалі наповнення ЕП від 0,2 до 1,0%.

В інтервалі наповнення 3,0–5,0% α- перехід в ЕП за Т=386К відновлюється, що свідчить про досягнення наповнювачем порогу перколяції і початку формування двофазного стану композиту. Подальше накопичення наповнювача в середовищі хімічної сітки і перехід від окремих дисперсних частинок через їх злиття до формування нескінченного кластеру призводить до часткової руйнації сітки. Це підтверджується існуванням двох екстремумів (рис.19.а., а,б) на функції tgδ(С,%;Т,К) за температури 343 та 383К у композитах ЕП-9,0%$Al_2O_3$та ЕП-9,0%$Fe_2O_3$. Відмінність кривих tgδ композитів на основі ПАНі, яку можна визначити в порівнянні з композитами на основі оксидів металів, ми пояснюємо тим, що в двофазній структурі «полімерна матриця – нескінченний кластер» хімічна будова фаз частково подібна. Така особливість будови композитів ЕП–ПАНі, а також формування їх двофазового стану є результатом прояву двох α– процесів, з яких один характеризує матрицю ($T_{\alpha 1}$= 361К), а другий – релаксацію сегментів ПАНі ($T_{\alpha 2}$=392К).

Такі особливості експериментальних кривих спонукали до розрахунку за виразом:

$$\Delta tg\delta_{12} = [tg\delta_{Ki} - tg\delta_{\text{ЕП}}(1-\gamma)] \qquad (19.а.)$$

де $\Delta tg\delta_{12}$ – очікувана функція tgδ системи «перехідні шари – наповнювач»; $tg\delta_{Ki}$ – температурні значення tgδ*i* -го композиту; $tg\delta_{\text{ЕП}}$ – температурні значення tgδ ЕП; γ – об'ємна частка наповнювача в складі *і-го* композиту.

На рис.19.б. наведено криві, що характеризують температурну залежність функції $\Delta tg\delta_{12}$ композитів, які відрізняються природою наповнювача ($Al_2O_3$, $Fe_2O_3$, ПАНі) та його концентрацією. З рисунку видно, що попри певні відмінності, зумовлені природою наповнювачів функція $\Delta tg\delta_{12}$ має подібну температурну поведінку для композитів, яких об'ємна частка наповнювача становить 0,2- 3,0%.

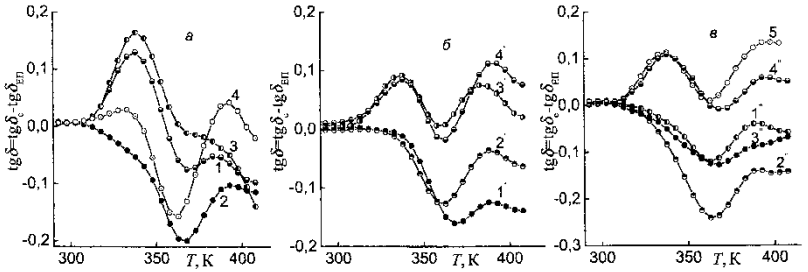



*Рис.19.б. Температурна залежність tgδ граничних шарів $Al_2O_3$ (а); $Fe_2O_3$(б); ПАНі (в). Частка наповнювача становила: 0,2(1); 3,0(2); 5,0(3); 9,0(4).*

Слід зазначити, що від'ємні значення функції $\Delta tg\delta_{12}$ характерні для цього інтервалу наповнення і спочатку сприймались, як артефакт, оскільки згідно з запропонованою моделлю функція $\Delta tg\delta_{12}$ має описувати температурну залежність системи «перехідні шари – наповнювач» і у фізичному сенсі не може мати від'ємного значення. Аналіз кривих 1-3 Рис19б.(*а-в*), яким в інтервалі температур 310-370К властива область зростання від'ємних значень $\Delta tg\delta_{12}$ з наступним формуванням максимуму за температури ~388-393К, дав змогу фізично вмотивованого визначення поведінки функції втрат, яка характеризує систему «перехідні шари – наповнювачі» Наповнювачі в даному досліджені є кристалічними чи частково кристалічними (ПАНі) сполуками і характеризуються меншими значеннями втрат, тому tgδ композиту з урахуванням об'ємного внеску цих складових менший в порівнянні з відповідною величиною аморфного ЕП.З рис.19.б.(*а-в*) видно, що перехід ЕП через область розсклування (α- перехід 363–368К) супроводжується зростанням сегментальної рухливості і формуванням максимуму $\Delta tg\delta_{12}$ за температур 388 або 393К. Температурне положення та інтенсивність максимуму прояву системи «перехідні шари – наповнювач» та її дисипації електричним полем визначається природою наповнювача та ступенем диспергування його в епоксидній матриці. З

рис.19.б. можна зробити висновок, що диспергованому стану наповнювачу властиве обмеження рухливості фрагментів ЕП, в наслідок чого максимум $\Delta tg\delta_{12}$ має температуру 293К, водночас перехід до порогу перколяції зумовлює зниження температури максимуму до 288 К внаслідок виокремлення ЕП при мікрофазовому розділенні нанокомпозиту. Слід звернути увагу, що наведені результати характерні для діамагнітних наповнювачів, а саме $Al_2O_3$ та ПАНі, тоді як у разі феромагнетика $Fe_2O_3$ рухливість фрагментів ЕП обмежена практично на усьому інтервалі наповнень (див.рис.19.*б*.).

Для всіх наповнювачів, концентрація яких визначає формування нескінченного кластеру, характерний вигляд функції $\Delta tg\delta_{12}=f(C,\%)$ з двома максимумами за температур 338 та 393К. З цього можна припустити, що вони характеризують стан сегментальної рухливості ЕП, який складається з сегментальної рухливості сегментів поліепоксиду Т=338К і сегментів сітки структуру якої порушено існуванням кластеру наповнювача Т=393К, які формують перехідні шари. Ймовірність такого складу, підтверджується результатами: а) незалежно від природи наповнювача інтенсивність максимуму при Т=338К не перевищує основного максимуму; мінімум функції $\Delta tg\delta_{12}=f(C,\%)$ припадає на Т= 363-368К, що, як встановлено вище, відповідає максимуму $\alpha$– процесу ЕП.

Цілком виправданим було дослідити, як вплине на діелектричні втрати зразків введення до складу композитів сполуки, за будовою споріднена до ЕП – ПАНі. Температурну залежність $tg\delta=f(C,\%;T,K)$ композитів складу ЕП– ($Al_2O_3$+ПАНі) та ЕП–($Fe_2O_3$+ПАНі) наведено на рис.19.в.(а, б).

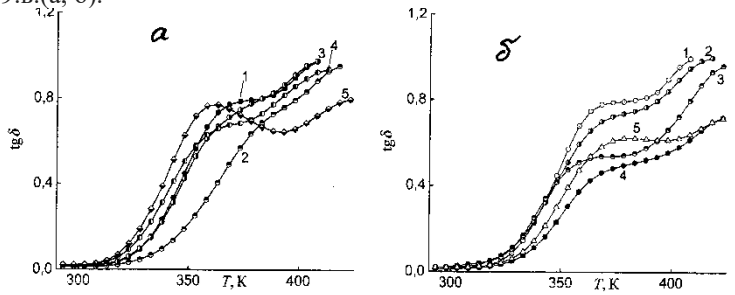



*Рис.19.в. Температурна залежність tg$\delta$ зразків: ЕП– 1(а,б); а– ЕП-($Al_2O_3$+ПАНі); б– ЕП-($Fe_2O_3$–ПАНі). Ступінь наповнення: 2-0,2%; 3-3,0%; 4-5%; 5-19%*

Порівняння даних рисунків з відповідно до наведених на рис.19.*в*. свідчить про те, що введення ПАНі до складу наповнювача спричинило істотні зміни у вигляді функції $tg\delta=f(C,\%;T,K)$. Це вплив концентраційного складу на температурну область та інтенсивність $\alpha$- переходу. З аналізу кривих рис.19*в*.(3) можна зробити висновок, що ПАНі обмежує сегментальний рух міжвузлових фрагментів ЕП. Досягнення двофазового

стану композиту ЕП-19% ($Al_2O_3$+ ПАНі), як показує крива 4 (рис.19.в.), зумовлює оптимальну сегрегацію між УП ($T_c$=358К) і кластером наповнювача. Цікаво, що розділений стан композиту сприяє температуроініційованим процесам упорядкування у фазових компонентах, наслідком якого відбулось зменшення функції tgδ=$f$(T,K) у температурному інтервалі 358–393К. Вищевстановлені зміни температурної залежності tgδ типові для потрійних систем. Такий висновок можна зробити з рис.19.в., де наведено температурні залежності tgδ композицій ЕП–($Fe_2O_3$-ПАНі). Відмінності у вигляді функції tgδ=$f$(C,%;T,K) і практична сталість величини $T_c$ зумовлені, на нашу думку, комплексотвірною здатністю атома Fe(III). Її наслідком є також уповільнення зростання функції tgδ після досягнення композитом області температурної релаксації при α-процесі.

Вище викладені результати дослідження температурної поведінки перехідних шарів у складі потрійних композитів показали, що частка і будова перехідних шарів залежать від взаємодій полярних міжвузлових фрагментів ЕП і магнітних властивостей наповнювачів. У зв'язку цим були проведені дослідження впливу на потрійні композити постійного магнітного поля напруженістю $4\cdot10^5$ А/м. На рисунках 19.в.,а,б та рис.19г.,а,б для порівняння наведені композиції, сформовані у звичайних умовах та відповідно у ПМП.

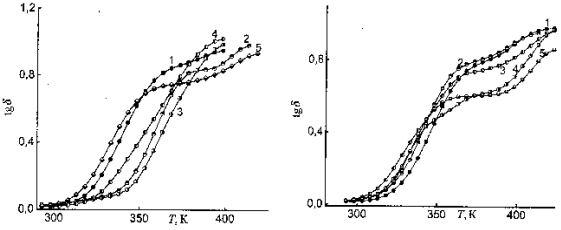



*Рис.19.г. Температурна залежність tgδ зразків твердненних у ПМП: а– ЕП-($Al_2O_3$+ПАНі); б– ЕП-($Fe_2O_3$+ПАНі). Ступінь наповнення:1- ЕП; 2-0,2%; 3-3,0%; 4-5%; 5-19%.*

З аналізу відповідних кривих випливає, що поки наповнювачі перебувають у диспергованому стані в складі композиту, магнітне поле не обмежує сегментальну рухливість міжвузлових фрагментів епоксидної матриці: $T_c$ температура склування виявляє тенденцію до зменшення (див. криві 1-3 на рис.19.в. та 19.г.). Концентрування полярних груп матриці та наповнювача в структурі кластера (рис.19.г.) пояснює прояв двох температурних релаксаційних процесів ($\alpha_1$- та $\alpha_2$- криві 3-5). Зміна вигляду функцій температурної залежності tgδ композитів, що формувались в магнітному полі, свідчить про те, що орієнтаційні процеси полярних груп у складі поліепоксиду призводять до обмеження їх рухливості. Цей процес визначає зменшення температурного інтервалу між $\alpha_1$- та $\alpha_2$-процесами, а

зміщення у низькотемпературну область інтервалу показує, що орієнтаційний вплив надає композиту додаткового вільного об'єму.

Суттєва подібність температурної залежності функції $\Delta tg\delta_{12}$ композитів вихідних і сформованих у ПМП особливо стосується композитів із ПАНі та $Al_2O_3$, підтверджує правомірність висновку, що вигляд функції $\Delta tg\delta_{12}$ дозволяє не лише досліджувати структурні зміни у перехідних шарах композитів, а й робити певні кількісні висновки. Порівняння змін, яких зазнає знак функції $\Delta tg\delta_{12}$ композитів складу ЕП–(0,2-3,0%)($Al_2O_3$+ПАНі), сформованих у ПМП, приводить до висновку, що дія магнітного поля на диспергованої в епоксидній матриці частинки сприяє гомогенізації структури композиту, наслідком чого є зменшення частки перехідних шарів між поліепоксидом та капсульованими частиками оксиду алюмінію. Під впливом ПМП від'ємних значень набуває функція $\Delta tg\delta_{12}$ композиту ЕП-3,0%($Al_2O_3$+ПАНі) і це свідчить про зменшення його здатності до дисипації енергії електричного поля в порівнянні з вихідним зразком. Позитивний знак функції $\Delta tg\delta_{12}$ ЕП–(5,0-9.0%)(Al2O3+ПАНі) є свідченням того, що відбулось мікрофазове розділення в композитах, але відмінність у вигляді функції дає змогу зробити певні висновки про вплив ПМП на формування перехідних шарів композитів та їхнього складу.

Заміна наповнювача ($Al_2O_3$+ПАНі) на ($Fe_2O_3$+ПАНі) в композитах, твердненних у ПМП, як і очікувалось, виявила складність будови перехідних шарів і її залежність від концентраційного складу композитів. З порівняння рис.19.б. та б видно, що має місце здатність $Fe_2O_3$ до комплексоутворення [8], і його феромагнітні властивості позначились на функції $\Delta tg\delta_{12}$. Феромагнітні властивості $Fe_2O_3$ при взаємодії з полем визначають бімодальний вигляд температурної залежності функції $\Delta tg\delta_{12}$. Зміщення температурного максимуму 348К композиту ЕП–0,2%($Fe_2O_3$+ПАНі) внаслідок дії ПМП на композит ЕП–3,0%($Fe_2O_3$+ПАНі) у низькотемпературну область 333К дає підстави вважати, що саме зростання частки наповнювача, насамперед $Fe_2O_3$, сприяє розпушуванню перехідних шарів. Збереження температурних положень максимумів функції $tg\delta_{12}$ композитів ЕП–0,2%($Fe_2O_3$+ПАНі) та ЕП–19,0%($Fe_2O_3$+ПАНі) свідчить, що в наслідок мікрофазового розділення в композиті утворилася сітка, термодинамічно відокремлена від кластеру.

Важливим питанням при вивчені діелектричних властивостей композитів на основі зшитих діелектриків є знання концентраційних меж їх переходу до стану напівпровідників і знання фізичних методів модифікації, в даному разі постійним магнітним полем. На рис.19.д. наведені результати вимірювання електропровідності (σ, Cm/см) в залежності від складу та концентрації наповнювача композицій, що є об'єктами даного дослідження. В роботі [9] було показано, що композиційні системи ЕП+$Fe_2O_3$ та ЕП+$Al_2O_3$ за провідністю є діелектриками з $\sigma \cong 10^{-12} – 10^{-11}$ См/см, незалежно від природи наповнювача. Концентраційні залежності σ композитів, наведені на рис.19а.5,

узгоджуються з вище наведеними результатами, але дані функції $\sigma=f(C,\%)$ свідчать, що в даному разі існування насиченості провідності, початок якого збігається з мікрофазовим розділенням, зумовлене досягнення порогу перколяції наповнювачами. Формування структури композитів ЕП-$Fe_2O_3$, ЕП-$Al_2O_3$ у ПМП сталої напруженості (криві 2,2′ відповідно), як видно з рис.19а.5б змінює концентраційну залежність σ, при цьому провідність загалом зберігає екстремальний характер, і величина провідності зростає більше, ніж на 2 порядки.

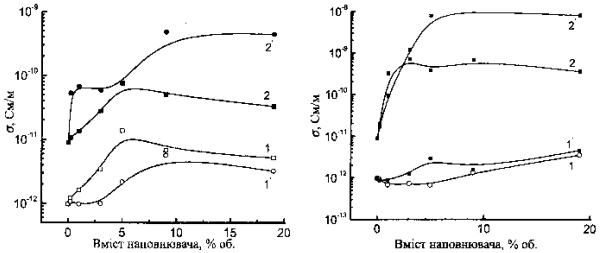



*Рис.19.д.* ***а****. Концентраційна залежність електропровідності вихідних (1,1′) та сформованих у ПМП (2,2′) зразків ЕП-$Fe_2O_3$ (1,2) та ЕП-$Al_2O_3$ (1′,2′);* ***б****. Концентраційна залежність електропровідності вихідних (1,1′) та сформованих у ПМП (2,2′) зразків ЕП-($Fe_2O_3$ + ПАНі) (1,2) та ЕП-($Al_2O_3$+ПАНі)(1′,2′);*

Важливість результату полягає в тому, що ефективність зміни величини σ у композитах на основі $Al_2O_3$ та $Fe_2O_3$ зберігається, і це додатково підтверджує відмінності у формуванні комплексів за участю оксидів та донорно- акцепторних груп поліепоксиду.

Існування екстремуму функції $\sigma=f(C,\%)$ в композиції ЕП+$Fe_2O_3$ вказує на залежність σ від особливостей взаємодії оксидів металів феромагнетик/діамагнетик з ПМП.

Перехід до потрійних систем складу: ЕП-($Fe_2O_3$+ПАНі) та ЕП-($Al_2O_3$+ПАНі), де додатковим елементом є дисперсний та струмопровідний поліанілін, і це не призводить до виразного зростання $\sigma=f(C,\%)$, але змінилась якість провідності. Функція провідності від концентрації наповнювача стала майже гладкою. Ми вважаємо, що це є результатом подібності структурних складових ЕП та ПАНі, До того ж оскільки ароматичні ядра є носіями π провідності і таким чином виступають як пастки вільних електронів, які можуть з'являтись при взаємодіях оксидів металів з донорно-акцепторними групами матриці, про що згадувалось вище.

Формування потрійних систем з залученням ПМП (криві 2,2′) надає структурі композитів ЕП-($Fe_2O_3$+ПАНі) та ЕП-($Al_2O_3$+ПАНі) властивостей напівпровідників. З рис.19.д.,а видно, що в області концентрації наповнювачів 0-5,0% функція провідності композитів описується висхідною експонентою, незалежно від характеристик оксиду

металу. Досягнення насичення провідності композитами в інтервалі наповнення 3,0-5,0% свідчить про утворення сталого стану структури композиту. Різниця в абсолютних величинах σ композитів ЕП-($Fe_2O_3$+ПАНі) та ЕП-($Al_2O_3$+ПАНі), як спостерігається на рис.19.д.,б (криві 2,2′), зумовлена, на нашу думку, по-перше, тим, що лігандні комплекси $Fe_2O_3$ є більш стійкими до взаємодії з МПМ порівняно з діамагнетиком $Al_2O_3$, внаслідок меншої координаційної здатності і по-друге, більша провідність ЕП-($Al_2O_3$+ПАНі) зумовлена тим, що питома провідність атомів Al суттєво вища Fe, навіть в якості оксиду.

Викладені вище результати свідчать, що використання оксидів металів і дисперсного ПАНі як наповнювачів поліепоксидів актуальне, оскільки такі композити набувають властивостей, непритаманих їхнім складовим. Тверднення цих композитів у магнітному полі додатково впливає на їхні діелектричні характеристики та електропровідність. Проте залишилася недослідженою стійкість структури та набутих діелектричних властивостей зразків, отриманих, як за звичайних умов, так і за умов дії ПМП. В таблиці наведено результати зміни діелектричних властивостей і втрати маси зразками протягом року і після 24год. золь-гель екстракції в ацетоні. З даних таблиці можна зробити певні висновки.

*Таблиця 19.а. Зміни діелектричних втрат і електропровідності та маси зразків за рік витримки при T =298K*

| Зразок композиту | ε″, (±2%) | | | σ, Cm/см | | | m, г(±1,5%) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Вихідний стан | Після витримки в ацетоні 24год | Через рік | Вихід-ний стан | Після витримки в ацетоні 24год | Через рік | Вихідний стан | Після витримки в ацетоні 24год |
| ЕП-3%$Fe_2O_3$ (без поля) | 0,1060 | 0,1074 | 0,1050 | $8{,}14\cdot 10^{-12}$ | $5{,}42\cdot 10^{-12}$ | $1{,}62\cdot 10^{-10}$ | 0,3110 | 0,3089 |
| ЕП-3%$Fe_2O_3$ ПМП | 0,1194 | 0,1148 | 0,1170 | $2{,}92\cdot 10^{-10}$ | $1{,}46\cdot 10^{-10}$ | $2{,}92\cdot 10^{-10}$ | 0,2270 | 0,2235 |
| ЕП-3%$Fe_2O_3$ ПЕП | 0,1240 | 0,1240 | 0,1250 | $1{,}14\cdot 10^{-10}$ | $2{,}28\cdot 10^{-10}$ | $2{,}28\cdot 10^{-10}$ | 0,1643 | 0,1621 |
| ЕП-3%$Al_2O_3$ (без поля) | 0,0940 | 0,0940 | 0,094 | $9{,}96\cdot 10^{-13}$ | $2{,}46\cdot 10^{-13}$ | $2{,}32\cdot 10^{-13}$ | 0,4841 | 0,4775 |
| ЕП-3%$Al_2O_3$ ПМП | 0,1090 | 0,1084 | 0,1084 | $1{,}22\cdot 10^{-10}$ | $1{,}82\cdot 10^{-10}$ | $2{,}10\cdot 10^{-10}$ | 0,3994 | 0,3973 |
| ЕП-3%$Al_2O_3$ ПЕП | 1142 | 0,1148 | 0,1140 | $7{,}16\cdot 10^{-11}$ | $7{,}10\cdot 10^{-11}$ | $7{,}10\cdot 10^{-11}$ | 0,3332 | 0,3322 |

По-перше, властивості композитів, набуті при формуванні за звичайних умов та під впливом ПМП, стійкі в часі і не змінюються (в межах похибки) після 24-годиної екстракції в ацетоні при 297К.

По-друге, екстракція в ацетоні показала, що провідність композитів, незалежно від умов тверднення, не є результатом наявності сторонніх домішок, які могли б перебувати на поверхні наповнювачів.

Провідність композитів визначається наявністю їхніх складових π та δ зарядових систем, а на їх розподіл можна впливати змінами зовнішнього магнітного поля або температури.

**Цитована література**

1.Віленський В.О., Демченко В.Л.//Полімер. журн.- 2008.-30, №2.-С.133-140.
2.Штомпель В.І., Демченко В.Л., Віленський В.О., Керча Ю.Ю.//Полімер. журн. -2008.-30,№3. - С.233-238.
3.Віленський В.О., Демченко В.Л., Керча Ю.Ю., Шут М.І.// Фізика конденсованих високомолекулярних систем. -2008. Вип.13. –С.18-23.
4.Віленський В.О., Демченко В.Л. //Вісн. Київ. Ун-ту. Сер. фіз..-мат. науки - 2009. -№1. -С.227-232.
5.Демченко В.Л., Штомпель В.І., Віленський В.О.//Полімер. журн.-2009.-31, №3. –С.235-243.
6.Демченко В.Л., Віленський В.О. //Наук. вісті НТУУ «КПІ».-209.-№2.-С.114-121.
7.Ліпатов Ю.С. Міжфазні явища в полімерах.–К.: Наук. думка.1980. -256 с.
8.Хенрице-Оливэ G., Оливэ С. Координація та каталіз.- М.: Мир,1980.-421.
9.Купорев Б.О., Віленський В.О., Гончаренко Л.О.// Високомолек. Сполуки . Сер.Б.-2001.-43, №3. –С.536-541.

## Практичний додаток 20. A criterion for microphase separation in segmented polyurethane and polyurethane ureas.

*За матеріалами наукових праць автора.*

*Vilensky V.A., Lipatov Y.S. Polymer, V.35, Number 14. 1994.- P 3069-3074.*

**INTRODUCTION**

Microphase segregation in polyurethane, resulting from the thermodynamic incompatibility (immiscibility) of «hard» (h) and «soft» (s) segments, has been well studied by many experimental techniques[1-5]. Interest in studying microphase separation stems from the fact that the ensuing physical network, whose crosslinkins are aggregates of hard segments (rigid domains), determines to a great extent the mechanical and thermophysical properties of block copolyurathane (BCU).

This makes in necessary to find criteria for phase separation in BCU to establish correlation between the degree of segregation ($\alpha_{seg}$) and thermodynamic, thermophysical, dynamic mechanical and other characteristics of BCU[6-8].

Bonart[8] was the first to introduce the concept of degree of separation of segmented polyurethanes as a value characterizing incomplete phase separation

in a system consisting of two thermodynamically immiscible species. The aim of this paper is to find a criterion connecting the thermodynamic parameters of system with its degree of microphase separation.

**EXPERIMENTAL**

Table 20.a. contains data on the chemical structure and some characteristics of soft and hard segments, which allow one to calculate the parameters $\chi_{hs}$ and $(\chi_{hs})_{cr}$; $\chi_{hs}$ is the thermodynamic interaction parameter between hard and soft segments, calculated from solubility parameters, and $(\chi_{hs})_{cr}$ is its critical value, calculated using the Scot[17] equation. On this basis the compatibility of soft and hard may be theoretically evaluated.

The polymer samples (Table 20.a.) have been synthesized using a two-stage method in 20% solution in dimethylformamide (DMF). In the first stage, a prepolymer with end isocyanate groups was obtained: ratio of oligoesther(oligoether)/diisocyanate was constant and equal to 1:2. The synthesis was performed at 60-70°C for 40-60min. The consumption of isocyanate groups in the reaction of urethane formation was followed by i.r. measurements using the absorption band at 1720-1730cm$^{-1}$. In the second stage, hard segments have been extended by bifunctional compounds (diols, diamines, dihydrazone's of dicarbonic acids, etc.). The end of the reaction also was followed by i.r. spectra.

The polyurethane and poly(urethane ureas) films were cast from solution on an inert support (polytetrafluoroethylene) and dried at 60° till film formation. Then the films were dried in vaccum at 90°C to constant weight. The samples were then stirred for physical ageing at 20-25°C for 6 months to reach a standard state. Comparison of morphological structure of samples investigated after 1 week and 1, 3, 6, 9, and 12 months has shown no detectable changes in their structure after 6 months.

The degree of segregation was estimated from data on small-angle X-ray scattering according of Bonart[8]:

$$\alpha_{seg} = \frac{\overline{\Delta\rho^2_{exp}}}{\sqrt{2\Delta\rho^2_{theor}}} \quad (20.a.)$$

Here $\overline{\Delta\rho^2_{exp}}$ is experimental value of the mean-square difference of electron densities of hard and soft blocks and $\overline{\Delta\rho^2_{theor}}$ is the mean-square difference of electron densities of same blocks calculated theoretically.

The same parameter $\alpha_{seg}$ may be calculated from the jump in specific heat capacity at the glass transition using the d.s.c. method. Usually, to calculate the segregation, the equation proposed by Camberlin[9] is used:

$$\alpha_{seg} = \Delta C_{p.sb}/\Delta C_{p.olig} \quad (20.б.)$$

Here $\Delta C_{p.sb}$ is the heat capacity change of the glass–liquid transition of the soft blocks $\Delta C_{p.olig}$ is the same for pure oligomer playing the role of soft segments in urethane polymers. This equation does not take into account that $C_{p.sb} > C_{p.olig}$ (refs.8,11) because of the greater free volume of soft blocks in segmented polyurethanes as compared with pure oligomer[18].

*Table 20.a. Characteristics of the soft and hard blocks*

| Compositions of blocks | MW $g \cdot mol^{-1}$ | $V_r$ $m^3 \cdot mol^{-1}$ | $\rho_{PU}$ $g \cdot cm^{-3}$ | $\delta$ $(cal \cdot cm^3)^{1/2}$ | $\sigma$ |
|---|---|---|---|---|---|
| DPhMDI+BD+DPhMDI | 608 | 521.8 | 1.165 | 10.96 | 2.10 |
| DPhMDI+DHIPhA+DphMDI | 712 | 538.8 | 1.220 | 12.00 | 2.22 |
| DPhMDI+BOMPh+DPhMDI | 672 | 552.5 | 1.218 | 12.70 | 2.08 |
| DPhMDI+NMDEA+DPhMDI | 620 | 498.7 | 1.243 | 11.10 | 2.06 |
| DPhMDI+DPhMAI | 492 | 425.6 | 1.156 | 11.24 | 2.30 |
| DPhMDI+BOMPh+DPhMDI+BOEAMPh+ DPhMDI | 1197. | 994.0 | 1.186 | 12.52 | – |
| DPhMDI+BOMPh+DPhMDI+NMDEA+ DPhMDI | 1077 | 911.5 | 1.182 | 12.36 | 1.94 |
| DPhMDI+BOMPh+NMDEA+BOEAMPh+ DPhMDI | 1086 | 1432.3 | 1.179 | 12.65 | – |
| DPhMDI+NMDEA+DPhMDI+DHIPhA+ DPhMDI | 1081 | 917.7 | 1.178 | 11.35 | 2.08 |
| TDI+DHIPhA+TDI | 560 | 431.6 | 1.297 | 12.12 | 2.16 |
| TDI+BD+TDI | 456 | 367.1 | 1.242 | 11.18. | – |
| TDI+TDAI | 297 | 270.9 | 1.096 | 11.69 | 2.10 |
| HMDI+DAPA+HMDI+DHIPhA+HAMDI | 959 | 729.4 | 1.314 | 12.63 | – |
| HMDI+DAPA+HMDI+DHSA+HMDI | 1108 | 869.9 | 1.274 | 12.01 | – |
| HMDI+DAPA+HMDI+EDA+HMDI | 765 | 572.0 | 1.341 | 12.36 | – |
| HMDI+DAPA+HMDI+HH+HMDI | 712 | 507.2 | 1.404 | 12.91 | 2.25 |
| DPhMDI+DPhP+DPhMDI | 747 | 643.7 | 1.160 | 10.87 | 2.11 |
| DPhMDI+BD+DPhMDI | 612 | 505.9 | 1.210 | 11.06 | – |
| DPhMDI+DPhMDA+DPhMDI | 716 | 627.4 | 1.141 | 11.17 | – |
| TDI+DPhMDA+TDI | 564 | 462.3 | 1.220 | 11.67 | 1.98 |
| DPhMDI+DOEDS+ DPhMDI | 672 | 554.3 | 1.212 | 10.98 | – |
| DPhMDI+EG+DPhMDI | 580 | 488.9 | 1.186 | – | – |
| DPhMDI+HD+DPhMDI | 636 | 554.7 | 1.147 | – | – |
| OEG | 400 | 41.4 | 1.074 | 8.12 | 1.45 |
| | 600 | – | – | – | 1.45 |
| | 1000 | | | | 1.46 |
| | 1500 | – | – | – | 1.47 |
| OPG | 1000 | 57.6 | 1.006 | 7.73 | 1.525 |
| | 2000 | – | – | – | 1.527 |
| | 3000 | – | – | – | 1.529 |
| OTMG | 1000 | 74.3 | 0.959 | 8.10 | 1.550 |
| | 2000 | – | – | – | 1.560 |
| ODEGA | 800 | 189.7 | 1.139 | 9.25 | 1.584 |
| | 1950 | – | – | – | 1.600 |
| OBGA | 1000 | 189.3 | 1.106 | 9.27 | 1.620 |
| | 2000 | – | – | – | 1.630 |

| Abbreviation of used substances | |
|---|---|
| BD butannol | EG ethyleneglycol |
| BOMPh bis(oxymethylphosphonate) | HD hexanediol |
| BOEAMPh bis(oxyethilaminomethyl)phosphonate | HH hydrazine hydrate |
| DAPA pyromellitic acid dianhydride | HMDI hexamethylene diisocyanate |
| DHIPhA isiphtalic acid dianhydrazide | NMDEA N-methyldiethanolamine |
| DHSA sebacinic acid dihydrazide | OBGA oligobutylenenglycol adipate |
| DOEDS dioxyethyl disulfite | ODEGA oligodiethylene glycol adipate |
| DPhMDA diphenilmethanediamine | OEG oligoethylene glycol |
| DPhMDI diphenilmethane diisocyanate | OPG oligopropilene glycol |
| DPhMAI diphenilmethamine isocyanate | OTMG oligotetramethylene glycol |
| DPhODI diphenyloxide diisocyanate | TDAI 2,4-tolueneamine isosyanate |
| DPhP diphenylpropane | TDI 2,4-toluene diisocyanate |
| EDA ethylenediamine | |

Neglecting this fact often leads to unreliable values of $\alpha_{seg}$ (for example, in some cases $\alpha_{seg}>1$[11]). To estimate $\alpha_{seg}$ we propose to introduce into equation (2) the proportionality coefficient $K_s$ and normalize $\Delta C_{p,\,sb}$ by volume fraction of soft block in segmented polymers ($\phi_{sb}$). The $K_s$ value is supposed to determined by the volume and molecular mass of the repeat unit in BCU and by its density. For this purpose we can use the packing parameter proposed by Askadsky[22]:

$$K_s = \frac{(N_A \sum \Delta V_{ru})}{(M_{ru}\rho_{BCU}^{-1})} \qquad (20.c.)$$

where $N_A$ is the Avogadro number, $\Delta V_{ru}$ is the volume of the repeat unit in the polymer, $M_{ru}$ is the molecular mass of the same unit and $\rho_{BCU}$ is the experimental density of BCU.

In this case equation (20a.2) acquires in the form:

$$\alpha_{seg} = [\frac{\Delta C_{p,sb}}{(\Delta C_{p,olig}\phi_{sb})}]K_s \qquad (20.d.)$$

As the $K_s$ value depend on the chemical structure and change in the interval 0.63–0.68, it is evident that this coefficient does not influence the character of the dependences of $\alpha_{seg}$ on the polymer structure. The values of $\alpha_{seg}$ calculated from equation (20a.4) were in agreement with $\alpha_{seg}$ estimated from SAXS.

**RESULTS**

To gain some insight into problem, we have used experimental data on degree of segregation for many segmented polyurethanes and poly(urethane urea)s obtained by as and others[7-14]. We assume that there should be a correlation between the degree of segregation and the thermodynamic interaction parameter

$\chi_{hs}$. The thermodynamic interaction parameters of soft and hard block is in BCU have been calculated using data on the solubility parameters according to the equation[15]:

$$\chi_{hs} = \left(\frac{V_r}{RT}\right) \cdot (\delta_s - \delta_h)^2 \qquad (20.e.)$$

Here $V_r$ is the molar volume of the BCU block having the smallest repeat unit, usually the soft block, R and T are respectively the universal gas constant ($8.3144 Jmol^{-1} K^{-1}$) and thermodynamic temperature, and $\delta_s$ and $\delta_h$ are solubility parameters of soft and hard block respectively, calculated according from refs. 14 and 15.

To calculate the critical values of the interaction parameter, we have used the Scott equation [16-17]:

$$(\chi_{hs})_{cr} = (x_h^{-1/2} + x_s^{-1/2})/2 \qquad (20.f.)$$

where $x_s$ and $x_h$ are respectively the degree of polymerization of soft and hard blocks in BCU. These values have been calculated for all the polyurethanes under investigation having the general formula:

$$(AB)_n=[(a_0)_s(b_0)_h]_n \qquad (20.g.)$$

where $a_0$ and $b_0$ are respectively the repeat units of oligoesther (ether) and hard blocks, and $x_s=M_A/M_{0A}$ $x_h=M_B/M_{0B}$ (20.h.)

where $M_A$ and $M_B$ are the molecular masses of blocks A and B, and $M_{0A}$ and $M_{0B}$ are the molecular masses of the repeat unit of soft and hard blocks.

When $x_h$ is equal to 1, to calculate $(\chi_{hs})_{cr}$ we have used expression $x_h=M_B/100$, according to Krause[24], gives a good agreement with equation (20.h.) for degree of polymerization of hard blocks.

According to Krause[24] the parameters $\chi_{AB}$ and $(\chi_{AB})_{cr}$ are correlated by the following inequalities, determining the stat of polymer-polymer systems:

$\chi_{AB} > (\chi_{AB})_{cr}$ – the system is unstable and separates in two phase

$\chi_{AB} < (\chi_{AB})_{cr}$ – the system is stable (20.i.)

We have found that, at 298K for the BCU and block copoly(urethane urea) (BCUU), $\chi_{hs}$is always higer than $(\chi_{hs})_{cr}$ that is

$$\chi_{hs} \gg (\chi_{hs})_{cr} \qquad (20.j.)$$

This is means that blocks of more than 120 urethanecontainig polymers of different structure studied by us should be immiscible, while complete separation is impossible because of the covalent bonding of the blocks. This is confirmed by X-ray scattering and calorimetric is confirmed by X-ray scattering and calorimetric[7,8,10-13] studies, which have shown the interval $\alpha_{seg}$ variation in BCU and BCUU to be within ~0,2 ~0.7. We consider that segregation of the immiscible blocks occurs only for those polymers whose structure is close to the equilibrium state. As BCU is a two-phase system, as the equilibrium state at constant temperature and pressure such state was taken where:

$$\Delta\alpha_{seg}|_{t=t_i} = 0 \qquad (20.k.)$$

$t_i$ being found testing a specimen of the polymer (see «Experimental» part).

From equation (20a.5), follows that with decreasing temperature the calculated values $\chi_{hs}$ became higher, as the urethane block copolymers have an upper critical solution temperature. It is worth noting that the condition:

$$\chi_{hs} = (\chi_{hs})_{cr} \quad \text{or} \quad \chi_{hs}/(\chi_{hs})_{cr} = 1 \qquad (20.l.)$$

which corresponds to the transition of polymer-polymer system from a stable to a metastable state, has not previously been considered. The parameter $(\chi_{hs})_{cr}$ in equation (20a.6) depends on the degree of polymerization and corresponds to the critical point in the phase diagram. Simultaneously, the values of parameters $\chi_{hs}$ in equation (21.22) are dependent on $\delta_I$, $V_r$ and T. Thus, the inequalities:

$$\chi_{hs}/(\chi_{hs})_{cr} < 1 \qquad (20.m.)$$

and

$$\chi_{hs}/(\chi_{hs})_{cr} > 1 \qquad (20.n.)$$

make it possible judge where in the phase diagram region a system is placed. The calculated values of $\chi_{hs}$ and $(\chi_{hs})_{cr}$ and experimental values of the degree of segregation for BCU and BCUU are given in Tables 20.a-d.

*Table 20.b. Correlation between $\chi_{hs}/(\chi_{hs})_{cr}$ and degree segregation ($\alpha_{seg}$ ) of Blocks in segmented polyurethane ureas*[23]

| Hard block | Soft block | $\chi_{hs}$ | $(\chi_{hs})_{cr}$ | $\chi_{hs}/(\chi_{hs})_{cr}$ | $\alpha_{seg*}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| DPhMDI+DPhMAI | OTMG-1050 | 1.304 | 0.274 | 4.76 | 0.56 |
| | OTMG-2000 | 1.304 | 0.207 | 6.30 | 0.59 |
| | OTMG | 1.337 | 0.493 | 2.71 | 0.52 |
| | ODGA-1040 | 1.337 | 0.350 | 3.82 | 0.57 |
| TDI+TDAI | OTMG-1050 | 1.702 | 0.378 | 4.50 | 0.48 |
| | OTMG-2000 | 1.702 | 0.299 | 5.69 | 0.54 |
| | ODGA-800 | 2.010 | 0.630 | 3.19 | 0.42 |
| | ODGA-1540 | 2.010 | 0.467 | 4.30 | 0.50 |

*All the data on $\alpha_{seg}$ have been obtained by the d.s.c. methods'

There are no correlations between values of the interaction parameters $\chi_{hs}$, $(\chi_{hs})_{cr}$ with $\alpha_{seg}$. Their dependencies for the series of polymers with various chemical structure of soft or hard blocs are presented in *Figures* 20*a* –20*d*. Microphase separation in BCU is known to proceed independently of whether these BCU are based on oligoether or oligoesther. At the same time, it has been ascertained that phase separation in BCU based on an oligoether proceeds deeper [19]. The existence of a specific interaction between urethane and ester groups impedes in separation processes. This fact predetermined the necessity for analysing the behavior of $\chi_{hs}/(\chi_{hs})_{cr} = f(\alpha_{seg})$ depending on the oligoether or oligoesther nature of the BCU.

*Table 20.c. Correlation between $\chi_{hs}/(\chi_{hs})_{cr}$ and degree segregation ($\alpha_{seg}$ ) in segmented polyurethanes and polyurethane semicarbazides*[20]

| Hard block | Soft block | $\chi_{hs}$ | $(\chi_{hs})_{cr}$ | $\chi_{hs}/(\chi_{hs})_{cr}$ | $\alpha_{seg*}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| DPhMDI+DPhP+DPhMDI | OTMG-1000 | 1.01 | 0.233 | 4.34 | 0.21 |
| DPhMDI+BD+DPhMDI | | 1.08 | 0.245 | 4.41 | 0.24 |
| DPhMDI+BD+DPhMDI | | 1.16 | 0.240 | 4.83 | 0.32 |
| DPhMDI+DOEDS | | 1.09 | 0.212 | 5.14 | 0.53 |
| DPhMDI+DHIPhA+DphMDI | OEG-400 | 1.13 | 0.249 | 4.54 | 0.33 |
| | OEG-600 | 1.13 | 0.209 | 5.41 | 0.37 |
| | OEG-1000 | 1.13 | 0.171 | 6.61 | 0.45 |
| | OEG-1400 | 1.13 | 0.129 | 8.76 | 0.51 |
| TDI+DHIPhA+TDI | OEG-400 | 1.18 | 0.248 | 4.15 | 0.21 |
| | OEG+1000 | 1.18 | 0.200 | 5.90 | 0.29 |
| | OEG+1400 | 1.18 | 0.176 | 6.70 | 0.37 |

***** All $\alpha_{seg}$ values have been found by d.s.c. methods'

*Table 20.d. Correlation between $\chi_{hs}/(\chi_{hs})_{cr}$ and degree segregation ($\alpha_{seg}$ ) in segmented poly(urethane ureas) and poly(urethane semicarbazide)s*[11-13]

| Hard block | Soft block | $\chi_{hs}$ | $(\chi_{hs})_{cr}$ | $\chi_{hs}/(\chi_{hs})_{cr}$ | $\alpha_{seg*}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| DPhMDI+PhDA+DPhMDI | OEG-1030 | 0.69 | 0.172 | 3.99 | 0.42 |
| DPhMDI+DPhMDA+DPhMDI | | 0.83 | 0.189 | 4.41 | 0/43 |
| DPhMDI+HIPhA+DPhMDI | | 1.11 | 1.171 | 6.49 | 0.47 |
| DPhMDI+DPhMDA+DPhMDI | OPG-1450 | 1.21 | 0.164 | 7.40 | 0.61 |
| DPhMDI+HIPhA+DPhMDI | | 1.87 | 1.65 | 11.33 | 0.73 |
| DPhMDI+DH(R)SUDI+DPhMDI** | OTMG-1030 | 0.99 | 0.199 | 4.98 | 0.70 |
| DPhMDI+HSUA+DPhMDI | | 1.32 | 0.220 | 6.00 | 0.84 |
| TDI+(CN) EDA+$TDI_{x=1}$ | OTMG-1030 | 2.56 | 0.268 | 9.56 | 0.56 |
| TDI+(CN) EDA+$TDI_{x=3}$ | | 2.56 | 0.143 | 17.85 | 0.67 |

[a]All the $\alpha_{seg}$ values have been determined from small-angle X-ray scattering
[a]Abbreviation: PhDI, phenylene diamine DHS, dihydrazide sulfosuccinic acid DH(R)S, dihydrazide-R-sulfosuccinic acid component.

The results of the analysis are shown in *Figure 20.a*. The successively increasing polarity of the hard blocks by introducing into them, along with urethane, also urea and bis-semicarbazide groups for oligoethers-based (oligotetramethylene glycol, MW=1000) polymers, leads to an increase in the slope of the dependence $\chi_{hs}/ (\chi_{hs})_{cr}=f(\alpha_{seg})$. For polymers based on the oligoesther (olygobutylene glycol adipate, MW=2000), this dependence (line 2) is inversely proportional and represents the strengthening of interactions between soft and hard blocks.

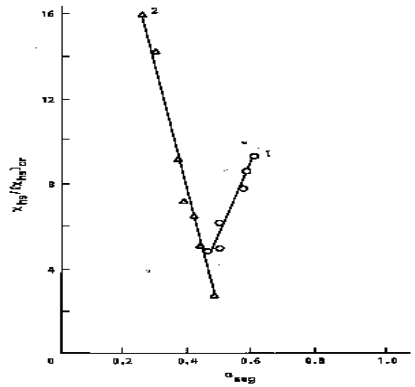


*Fig.20.a. Plot of $\chi_{hs}/(\chi_{hs})_{cr}$ as function of the degree of separation in urethane block copolymer BCU based OTMG-1000(1); BCU based on OBGA-2000(2)*

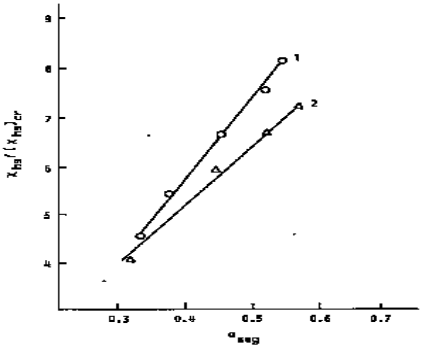


*Fig.20.b. Plot of $\chi_{hs}/(\chi_{hs})_{cr}$ as functional of the of segregation in bis-semicarbazides based on OEG of different MW BCU based on DPhMDI (1)and TDI (2)*

*Figure* 20b demonstrates that a correlation between $\chi_{hs}/ (\chi_{hs})_{cr}$ and $(\alpha_{seg})$ also exists for polyurethane different in structure of diisocyanate fragment of the hard blocks. predict a smaller slope of line 2 as compared with line 1 indicates that the *proposed criterion predicts* a decrease in the segregation of soft blocks with impaired symmetry of diisocyanate in hard block, which indeed occurs in BCU when 4,4-diphenilmethane diisocyanate is substituted with 2,4-toluene diisocyanate[19].

Earlier[20] we have shown for the first the important role played the thermodynamic flexibility of blocks in microphase separation. In this study we have shown for the first time the important role played the calculated thermodynamics equilibrium flexibility parameters $\sigma_{sb}$ and $\sigma_{hb}$– for soft and hard blocs respectively – for polymers based on oligoethylene glycol MW= 400–1400), olygopropylene glycol (MW=1000–3000) and oligotetramethylene glycol (MW= 1000, 2000). The equilibrium

Flexibility of over polymer block was calculated by the equaftion[21]:

$$\sigma^2 = \left\langle \overline{h_\theta^2} \right\rangle / 2n\overline{l^2} \qquad (20.o.)$$

where $\langle \overline{h_\theta^2} \rangle$ is the mean-square distance between the ends of an undisturbed chain, *n* is number of bonds in the chain of primary valences and $\bar{l}$ is the average length of the bond in chain for primary valences.

The data presented in refs 8,10-13 allow one to calculate the flexibility parameters of the segments forming BCU and BCUU and compare them with $\alpha_{seg}$ and ratio $\chi_{hs}/(\chi_{hs})_{cr}$. It happens that these characteristics are interconnected. *Figure.20.c*. 3 shows that the value $\sigma_{sb}$ of the oligoesther fragment determine the slope of the function $\chi_{hs}/(\chi_{hs})_{cr} = f(\alpha_{seg})$. As is seen from *Figure.20.d*. the increase of parameter $\sigma_{hb}$ result in the growth of the degree of segregation of the soft blocks. This conclusion is valid for BCU based both on oligoether (oligotetramethylene glycol) and on oligoesther (oligbetene glycol adipate). Linear $\sigma_{hb}$ *vs* $\alpha_{seg}$ and $\chi_{hs}/(\chi_{hs})_{cr}$ *vs* $\alpha_{seg}$ relations make possible to connect all the parameters influencing the microphase separation process. Figure.20i. presents a three-dimension dependence of the degree of segregation and flexibility parameters $\sigma_{sb}$ and $\sigma_{hb}$ of block copolyurathane. It seen that $\alpha_{seg}$ surface curvature has no pronounced extrema, and hence the possibility for predicting the degree of segregation with varying flexibility parameters is retained.

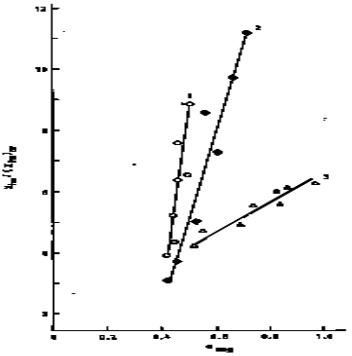


*Figure.20.c. Plot of $\chi_{hs}/(\chi_{hs})_{cr}$ as function of degree of segregation in urethanes and urethane ureas on the base OEG (1), OPG (2), OTMG (3)*

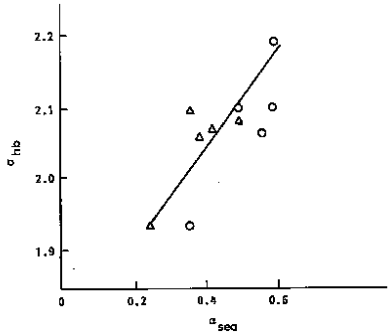



*Figure.20.d. Degree of segregation as function of parameter $\sigma$ of hard blocks of BCU based on OTMG (1) or OBGA (2)*

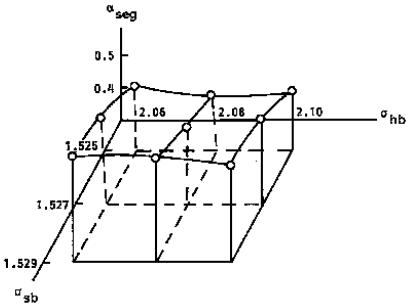



*Figure.20.i. Degree of segregation as function of parameters $\sigma$ of hard and soft blocs of BCU based on OPG*

## CONCLUSION

The analysis of variation of the $\chi_{hs}/(\chi_{hs})_{cr}$ ratio and of the degree of segregation of the blocks in segmented polyurethanes, poly (urethane urea)s and poly(urethane semicarbazide)s has demonstrated the existence of a linear correlation between this characteristics. This makes it possible to calculate the expected microphase separation for any segmented polymers with arbitrary predetermined structure and molecular weights of soft and hard blocks. It has olso been shown that the equilibrium flexibility parameters $\sigma_{sb}$ and $\sigma_{hb}$ effect the segregation processes ambiguously.

Simultaneously one should have in mind the in real BCU the degree of segregation attained during microphase separation depends on its condition (temperature range, rate of temperature changing, etc.), and that the consideration presented her may not be valid for all systems, preserving their general meaning for description of the interconnection between degree of separation and thermodynamic state of the polymer.

**Cited literature**

1. Koutsky, J.A., Hein, N. V. and Cooper, S. L. J. Polym. Sci. (B) 1970, 8, 353.
2 .Vilensky, V. O., Kercha, Y. Y., Lipatov, Y. S. et al. Dokl. Akad. Nauk SSSR 1977, 232,81.
3. Semich, G. A. and Macknight W. J. Adv. Polym. Ser. 1979, 176, 97.
4. Wilkes, C. and Jusek, C. J. Macromol. Sci., Polym. Phys. (B) 1973,7, 157.
5. Dumenis, J., Jelinsky, L., Leung, L., et al. Macromolecules 1985, 18, 116.
6. Camberlin, Y. and Pascault, J. P. J. Polym. Phys. (B) 1983, 21, 415.
7 .Vilensky, V. A., Kercha Y. Y., Lipatov Y. S., et al. Vusokomol Soed. (A) 1986,28, 1259.
8 .Bonart, R. and Muller, E. H. J. Macromol. Sci. (B) 1975, 10,177.
9 .Camberlin, Y. and Pascault, J. P. J. Polym. Sci., Polym. Phys. (B) 1984, 22,1834.
10. Petrovich, Z. S. and Javni, I. J. Polym. Sci., Polym. Phys.(B) 1989, 27, 545.

11. Shilov, V. V., Lipatov Y., and Bogdanovich, V. P. Kompoz. Polym. Mater. SSSR 1981, 11, 13.
12. Navrotskaya, R., Grekov, A. P., and Gomza, Y. P. Compoz. Polym. Mater. SSSR 1960, 44, 61.
13. Vorona, V., Shevchuk, A., and Shilov, V. V. Kompoz. Polym. Mater. SSSR 1988, 39, 20.
14. «Polymer Blends» (Eds. D. R. Poul and S. Newman), Academic Press, New York, 1978, v.1.
15. Van Krevelen, D. W. Properties of Polymer Correlations With Chemical Structure, «Elsevier» Amsterdam, 1972.
16. Rosovitsky, V. F. and Lipatov, Y. S. Dokl. Akad. Nauk SSSR 1985, 283, 910
17. Scott, R. L. J.Chem. Phys. 1949, 17, 279.
18. Lipatov, Y. S. and Vilensky, V. A. Vysokomol. Soed. (A) 1975, 17, 2069.
19. Kercha, Y. Y. «Physico-Chemistry of Polyurethanes» Naukova Dumka, Kiev, 1979.
20. Vilensky, V.A., Kercha, Y. Y., Shtompel, V. I. et al. Vysokomol. Soed. (A) 1985, 27, 1008.
21. Privalko, V. P. «Molecular Structure and Properties of Polymers», Khimija, Leningrad, 1986.
22. Askadsky, A. A. and Matveev, Y.I. «Chemical Sructure and Physical Properties of Polymers» Khimija, Moscow, 1983.
23. Vilensky, V. A., Lipatnikov, Y. N., Lipatnikov N. A. and Kercha, Y.Y. Kompoz. Polym. Mater. SSSR 1990, 44, 47.
24. Krause, S. J. Macromol. Sci.-Rev. 1972, C7, 251.

## Практичний додаток 21. Quantum molecular modelling for efficient chemical synthesis.

*Prof Martin Jaraiz, Department of Electronics, ETSIT, University of Valladolid, Paseo de Belen 15, Valladolid 47011, Spain**

**The author of the monograph did not apply for permission to respectable journals, where the data of the work were printed, for the reason that he considered them characteristic of scientific directions that form the content of a completely new book in terms of structure.*

The modern world is full of things designed on computers: your car, your toaster, your house and your computer it self. Computer Aided Design (CAD) is an essential tool for creating, modifying and optimising designs in civil and electronic engineering. But what about the chemical engineers creating pharmaceutical, cosmetics and other synthetic chemicals – can they utilize CAD? Increasingly, the answer to that question is «Yes».

The big difference between designing buildings and chemical reaction mechanisms is the quantum mechanics involved in modelling molecules: the

bricks and mortar chemical world are atoms with slightly blurry edges, and electrons with probability densities rather than definite locations.

**MICROKINETIC MODELLING**

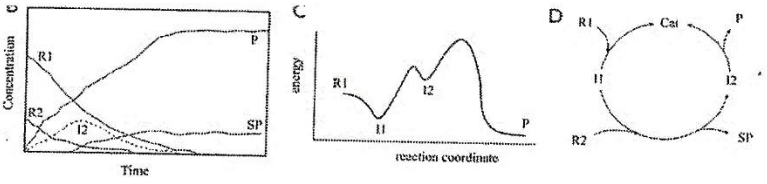
Modelling chemicals and their interactions- known as microkinetic modelling – is tricky, but there are in fact many methods. One of the most successful, *Density Functional Theory* (DFT), is untilisation of quantum mechanics to investigate the movement of electrons around multiple atoms. This technology is still developing, and recent progression in DFT software allows synthetic chemist to make complex predictions of how molecules interact. These analyses give a deeper level of insight into chemical processes than ever before, allowing chemists to choose effective catalysts and predict the effect of additives on a reaction.

Synthetic chemists are interested in producing new molecules and improving current production methods. These reactions, *Figure 21.a.*, often include multiple starting materials and products, and a successful computer analysis of a reaction will need to consider of these, alongside solvents, catalysts, pre-catalysts and side-products.

$$1:\mathrm{A}\quad R1 + Cat \rightleftarrows I1$$
$$I1 + R2 \rightleftarrows SP + I2$$
$$I2 \rightarrow P + Cat$$

*Figure21a. Schema computation analysis of process reaction with starting materials and successful products*

Over the course of reaction, *Figure.21.б.,B*, these molecules will go trough various «transitions states" (TS), *Figure.21.б.*,C, all of which also need to be accounted for.




B C D

*Figure.21.б. A reaction system (A) determines the time course of conversation of reactants into products (B), that is controlled by the energy path (C) along the reaction pathway (D) of the reaction system.*

If that's not enough, catalysts – substances which don't get used up in the reaction- are regenerated, creating cycles, *Figure.21.б.,D.* Taking all of these into account forms a large network or 'reaction scheme' of chemical and transition states, linked by reversible or irreversible reactions.

Typically, researchers using DFT methods start with a suspected full reaction scheme, which may contain more than 100 individual reactions. The energetics of each reaction within the scheme determine how easy it is for that reaction step to proceed. In the standard protocol, the majority of energetic

parameters are fixed at the DFT calculated value, leaving a limited number of parameters that can be varied within the error boundaries of the calculation until the simulation matches experimental values. This process can be time consuming, due to the computational load of calculating a large number of DFT parameters.

## TIGHTENING UP THE PROCEDURE

Over the last three years, Prof Martin Jaraiz at the University of Valladolid in Spain has been using another method – one which provides not only equally or even more accurate and reliable results, but also requires less experimental input and computation time. Rather than starting with every possible reaction pathway, instead begin with just the dominant mechanisms – Jaraiz call these 'loose and tight' modelling approaches. Starting with less information may seem counter-intuitive, but because fewer reactions are being modelled, all the parameters can be adjusted in the DFT process. Once the major mechanisms are in place, important additional reactions can be added to fine-tune the model based on experimental date.

Building model made up of many individual chemical reactions requires specific methods and tools of its own. In the laboratory, Reactions Progress Kinetic Analysis (RPKA) can be used to identify rate laws of the dominant mechanisms- that is, how quickly chemicals are converted into other chemicals. Outside the lab, theoretical approaches like Automated Reaction Path Searches can elucidate the important pathways and transition states. In combination, these can be used to build a reaction scheme of the various reactions that eventually lead to the synthesis of a molecule. The tight method required initially identifying a minimum number of reactions that can explain the overall reaction.

Once a basic reaction scheme has been proposed, the next step of DFT process is to consider more deeply the energetics of which reaction step. If all the reactions in mechanisms are energetically plausible, then the proposed mechanism gets the 'all clear'. On the other hand, models containing reactions which are energetically unfavorable – reactions which are too tricky – are unlikely to represent reality. It is also important to consider the effect of fluctuating levels of chemicals on reversible reactions and their transition states.

Once each reaction in the initial model has earned its place in the scheme, additional information can be incrementally added to the model for fine-tuning. These details are valuable for explaining experimental spectroscopic observations, such as the slow build-up of particular molecules over time leading to catalyst deactivation. (Figure 21.c.)

## VARIFYING A PROPOSED MODEL

Prof M. Jaraiz and his team applied this new protocol to a series of case studies. The first of the is reaction involving titanocene monochloride ($Cp_2TiCl$), a catalyst sometimes used in ring-opening reactions of epoxides. A mild acid called collidine hydrochloride (CollHCl) is often added to this reaction, which prevents the $Cp_2TiCl$ from being deactivated over the course of reaction. The resulting reaction is highly efficient and converts.

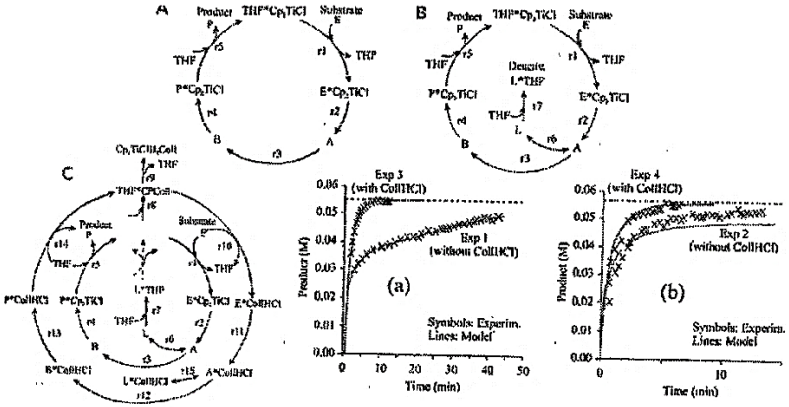



*Figure.21.c. Example of model development following the incremental tight modeling protocol. Experimental data (symbols) and simulation (lines) for two sets of experiments, without CollHCl (Exp1, Exp2) and with CollHCl (Exp3, Exp4), for two initial epoxide concentrations. Only 3 data points (red symbols) of Exp1 were used throughout the incremental modelling process to adjust the 32-barrier tight model.*

**Cited literature**

1.https://www.researchgate.net/profile/M_Jaraiz

2.Jaraiz, M; Rubio, JE; Enríquez, L; Pinacho, R; Lopez-Pérez, JL; Lesarri, A. (2019). An Efficient Microkinetic Modeling Protocol: Start with Only the Protocol: Start with Only the Dominant

Mechanisms, Adjust All Parameters, and Build the Complete ModeI Incrementally . *ACS Catalysis,* 9, Dominant Mechanisms, Adjust All Parameters, and Build the Complete Model Incrementally .*ACS Catalysis,* 9, 4804-4809 .

3.Jaraíz, M; Enríquez, L; Pinacho, R; Rubio JE; Lesarri, A; Lopez-Pérez, JL. (2017). A DFT-Based Computational Experimental Methodology for Synthetic Chemistry: Example of Application to the Catalytic Opening of Epoxides by Titanocene. *Journal of Organic Chemistry*,82, 3760-3766.

## Практичний додаток 22. Вплив магнітного та електричного полів на структуру та властивості наповнених полімерів.

*За матеріалами наукових праць автора.*

*Демченко В.Л., Віленський В.О.*

***ВСТУП***

Наповнені полімери, термін в певній мірі застарілий. Полімерні композиційні матеріали (ПКМ), термін, який охоплює не лише створення

суміші: полімер-наповнювач, оскільки наповнювач сам по собі може бути композицією, яка здатна задовольняти найбільш амбітні вимоги до майбутнього матеріалу сучасного суспільства. Ці матеріали можуть бути наділені комплексами функціональних властивостей від мікроелектроніки і транспортування ліків в організмі людини, від слугування конструкційними матеріалами супутників та міжпланетних апаратів. Тому в тексті огляду будуть застосовані обидва терміни, в залежності від технології впливу на матричний полімер і функціональних властивостей, якими має бути наділений ПКМ.

Наповнення полімерів дисперсними наповнювачами, зокрема металами чи оксидами металів, дозволяє одержувати матеріали з конкретними технологічними та експлуатаційними та біологічно-безпечними характеристиками в оточені людини.

Досягнення таких властивостей пов’язано з вибором типу як полімеру, так і наповнювача. Гетерогенність наповненої системи, в якій характеристики компонентів значно різняться, обумовлює істотне розходження характеристик полімерної матриці і композиції. Введення до полімерної матриці дисперсних наповнювачів, зокрема металів чи оксидів металів, суттєво змінює теплофізичні, термомеханічні, діелектричні, електрофізичні та інші характеристики таких композицій. Перспективним є використання композитів на основі епоксидних полімерів, які містять дисперсні наповнювачі. Створення таких композитів пов'язано із застосуванням сучасних наукових методів їх дослідження.

Для формування якісних ПКМ із підвищеними експлуатаційними характеристиками необхідно вивчити і врахувати комплекс хімічних і фізико-механічних явищ, які відбуваються при формуванні матеріалу.

В наш час перспективними з наукової та практичної точки зору є дослідження впливу зовнішніх факторів, зокрема ультразвукового, мікрохвильового, електричного, магнітного та інших полів на механізм структуроутворення у композитах і, відповідно, на їхні властивості.

В даному короткому огляді розглянем особливості впливу постійних магнітного та електричного полів як факторів, які в певних обставинах слід залучати до синтезу та модифікаціях полярних полімерів та композитів.

**Особливості впливу зовнішнього магнітного поля на модифікацію полімерів та композитів**

Згідно із сучасними уявленнями орбітальні та спінові рухи заряджених частинок атомів утворюють мікроскопічні струми, які є джерелом магнітного поля речовини [1]. Гетерогенні полімерні системи характеризуються структурною неоднорідністю, яка знаходить своє вираження в багатозначності форм молекулярних рухів. При цьому за різних фізичних умов одні й ті самі структурні елементи виявляють свою автономність неоднаковою мірою, що зумовлює релаксаційну природу структурних перетворень полімерів. Кінетичні особливості полімерів та їхніх систем визначаються поведінкою структурних елементів макромолекул і надмолекулярних утворень у полях різної природи [2]. При

цьому коливання макромолекул обумовлені переважно рухом їх атомних груп, а міжмолекулярні взаємодії виявляються слабким збуренням.

Вплив постійних магнітних полів на властивості полімерів пояснюється орієнтацією фрагментів макромолекул із високими значеннями анізотропії магнітної сприйнятливості [3].

Із літературних джерел випливає, що для полімерних композицій за участю дисперсних феромагнітних наповнювачів, сформованих під дією зовнішнього постійного магнітного поля (ЗПМП), спостерігаються сильніші ефекти, ніж у композицій з діамагнітним типом наповнювача, сформованих у ЗПМП [4-6]. В роботі [4] досліджувались композити на основі поліетилену високої густини (ПЕВГ), наповненого феромагнітними наповнювачами, зокрема [$Fe_2O_3$; NiO; $MnO_2$], $NiZnO_2$, які були піддані дії ЗПМП ($H$=1,9·$10^5$ А/м) протягом 0,5 год. Було показано, що обробка композиційних матеріалів у ЗПМП призводить до збільшення діелектричної проникності композитів, що, на думку авторів, пов'язано з поляризацією магнітної частинки, в результаті чого відбувається зміна фізичної структури композитів.

Накладання ЗПМП на хелатовмісні полімери (металовмісні поліуретансемікарбазиди) виявляє відмінності у взаємодії іонів феромагнетика і діамагнетика з макромолекулами полімеру, до складу яких вони входять. Специфіка впливу магнітного поля на дані ліганди полягає в його дії на іонні центри, в результаті чого магнітні диполі орієнтуються вздовж силових ліній магнітного поля. Відмінністю, яка обумовлює формування іонної структури полімеру, є те, що при взаємодії феромагнетика з полем його власний магнітний момент орієнтується вздовж силових ліній ЗПМП і тим самим обумовлює додаткову дію на ліганд і через нього на структуру жорстких доменів полімеру [42]. При дослідженні структури та діелектричних властивостей композитів на основі поліуретанів та дисперсних наповнювачів − оксидів металів ($Al_2O_3$ та $Fe_2O_3$) під дією ЗПМП з напруженістю ($H$=2·$10^5$А/м) [6] було виявлено зменшення розміру кристалітів $Fe_2O_3$ у складі композиту. Останнє вказує на вплив ЗПМП також і на рівень досконалості кристалічної структури наповнювача $Fe_2O_3$ і частково пов'язано з орієнтацією кристалічних площин уздовж силових ліній магнітного поля, що обумовлює часткове уширення дифракційного максимуму, обумовленого наявністю $Fe_2O_3$ в матриці. В роботі показано, що за відсутності феромагнітної складової в кополімері ефект дії ЗПМП позначається лише на його органічній складовій. Неспроможність $Al_2O_3$ взаємодіяти з полем може пояснюватись тим, що в діамагнетиках внутрішні магнітні поля мають атомну і молекулярну локалізацію, час їх релаксації невеликий, і тому реакція ряду діамагнетиків на зовнішнє магнітне поле може бути незначною.

В роботах [7-11] було проведено дослідження структури та властивостей композитів на основі поліуретану, модифікованого домішкою АБЦ, сформованих у ЗПМП. Методами ширококутового та малокутового розсіювання рентгенівських променів встановлено, що в разі

використання для створення композитів аморфного поліуретану магнітне поле не сприяє формуванню далекого порядку ні в поліуретані, ні в композитах на його основі, а спостерігається зменшення гетерогенності внаслідок руйнування системи міжмолекулярних водневих зв'язків. Було показано, що магнітне поле послаблює процеси мікрофазового розділення в композитах і цим самим покращує термічні та термомеханічні властивості вихідних полімерів і сумішей, а також надає матеріалам нових властивостей (збільшення провідності, діелектричної проникності) і таким чином розширює область їх застосування.

Наприклад, в роботі [6] при вивченні впливу однорідного ЗПМП з напруженістю $H$=2·10$^5$ А/м на структуру бінарних сумішей АБЦ та поліетер– або поліестерного поліблокових поліуретанів з аморфними чи аморфно–кристалічними гнучкими блоками було встановлено, що в результаті дії ЗПМП мало місце зниження на 10–15 К температури склування ($T_c$) компонентів сумішей та температури плавлення кристалів АБЦ і гнучких блоків поліестерного поліуретану, при цьому в об'ємі останнього відбувся перехід від $\alpha$– до $\beta$–модифікації кристалічної структури гнучколанцюгових блоків.

Ефект зміни кінетики кристалізації високомолекулярних органосилоксанів і поліетиленоксидів в результаті дії слабкого ($B$<0,2 Тл) імпульсного магнітного поля на розплави цих полімерів вивчали автори роботи [12]. Цей ефект пояснюється зшиванням полімерних ланцюгів внаслідок спін-залежних радикальних реакцій кінцевих ланок або груп зі слабким подвійним зв'язком.

Електрофізичні властивості ПКМ, сформованих у ЗПМП, вивчались у роботах [13, 14]. Для нанокомпозитів Fe–полі-n-ксилилен в ЗПМП ($H$=8,8·10$^5$ А/м) спостерігався значний ефект (36 %) гігантського магнітного опору при кімнатній температурі, тоді як для нанокомпозитів Ni–полі-n-ксилилен цей ефект значно нижчий [13]. Це пояснюється тим, що поверхневі електронні стани на границі полімерна матриця – наночастинка, яка виникає при хімічній взаємодії наночастинок з полі-n-ксилиленом, дуже впливають на магнітний опір в нанокомпозитах.

Відомо, що ЗПМП значною мірою впливає на деформаційні властивості полімерів [15-17]. З літературних даних відомо, що на початку механічної орієнтації полімерних ланцюгів відбувається разупорядкування їх структури [18]; те ж саме можна очікувати і у випадку магнітної дії. У роботі [16] було показано, що для зразка кополімеру стиролу з метакриловою кислотою під дією ЗПМП ($B$=0,2 Тл) значно збільшується деформація за один і той же час, порівняно з тим же дослідом без ЗПМП. Припускається, що зменшення при слабкій орієнтації міжмолекулярних нехімічних взаємодій, подоланих у процесі деформації, призводить до прискорення повзучості. Кінетичний підхід також підтверджує можливість прискорення повзучості під дією магнітного поля. Вплив ЗПМП на різкість стрибків швидкості повзучості означає, що внутрішні магнітні поля

локалізовані в місцях сильних нехімічних взаємодій між молекулярними групами сусідніх полімерних ланцюгів.

Автори роботи [17] вивчали вплив однорідного магнітного поля ($B$=0÷2 Тл) на механічну поведінку композитів на основі рідкого силіконового каучуку та дисперсних наповнювачів – порошків магнетиту та металічного заліза. Було показано, що в деяких випадках (для зразків з великим вмістом магнітних частинок при великих значеннях $B$) магнітне поле практично фіксувало деформацію зразка. Це пояснюється тим, що під дією докладеного навантаження зразок в силу малості його початкового модуля зсуву значно деформується. В деформованому стані для мінімізації загальної енергії в однорідному магнітному полі відбувається структурування частинок магнітного наповнювача, яке супроводжується перерозподілом пружних напружень всередині матеріалу. Оскільки після зняття навантаження зразок продовжує перебувати в магнітному полі, сили взаємодії між магнітними частинками заморожують утворену структуру. Також було встановлено, що модуль зсуву матеріалу при сталій напруженості магнітного поля залежить не тільки від концентрації магнітних частинок, а й від їхнього розміру. Оскільки наночастинки магнетиту мають менший магнітний момент порівняно з більшими частинками заліза, це призводить до більш слабкої диполь-дипольної взаємодії між ними. Розмір частинок також впливає і на їх зв'язок з полімерною матрицею: дрібніші частинки можуть вільніше переміщуватися без додаткової деформації матриці.

Вплив магнітного поля на пружні характеристики матеріалів вивчався авторами роботи [19]. При дослідженні впливу однорідного магнітного поля ($H$=135,3·10$^3$А/м) на пружні і в'язкі властивості магнітоеластиків була запропонована модель, згідно з якою при внесенні зразка в однорідне магнітне поле має місце внутрішнє структурування магнітних частинок. Діючі в магнітному, полі сили диполь-дипольної взаємодії примушують частинки зміщуватись від початкового положення, деформуючи високоеластичну полімерну матрицю.

В роботах [20, 21] досліджували вплив ЗПМП ($B$=0,2 Тл) на формування структури композитів на основі полівінілхлориду (ПВХ) та високодисперсних наповнювачів (ванадію (W) та $Fe_3O_4$). Було показано, що ЗПМП впливає на процеси структуроутворення в гетерогенних полімерних системах, при цьому структурні зміни відбуваються саме в граничних шарах. Це дає можливість спрямовано регулювати їхні макровластивості.

Магнітна обробка матеріалів у багатьох випадках дозволяє впорядкувати структуру і значно збільшити міцність матеріалів [22-25]. В огляді [23] наведено численні дані про зміну релаксаційних, механічних та інших властивостей полімерів після магнітної обробки у в'язкотекучому стані. Дослідження структури полімерів показало, що ЗПМП збільшує ступінь упорядкування молекул, зменшує розміри кристалітів і викликає анізотропію надмолекулярних утворень.

Відомо, що основною властивістю рідких кристалів, яка відрізняє їх від аморфних або рідких тіл, є наявність в рідкокристалічній речовині орієнтаційного далекого порядку [26 с. 445]. В роботах [27-29] вивчали вплив ЗПМП на формування структури та властивостей рідкокристалічних полімерів. Встановлено, що орієнтація молекул полімерного нематика в магнітному полі ($B$=1,24 Тл) відбувається за механізмом локального, дрібномасштабного руху молекулярних ланцюгів. Рентгенографічними дослідженнями було встановлено, що при орієнтації рідкокристалічного полімеру в магнітному полі ($B$=0,35÷1,45 Тл) спостерігається похила або нормальна структура [28].

Постійне магнітне поле ($H$=11,9·10$^5$ А/м) призводить до формування доменної структури в розчинах і розширення температурно-концентраційної області існування рідкокристалічної фази. Розчини похідних целюлози наділені «пам'яттю»: після припинення дії магнітного поля орієнтація макромолекул і підвищена температура фазового переходу зберігаються протягом багатьох годин. Зі збільшенням молекулярної маси полімеру здатність макромолекул до орієнтації в магнітному полі зменшується [30].

Вважається, що вплив слабких магнітних полів на конденсоване середовище пов'язаний зі зняттям спінових заборон на електронні переходи між станами різної мультиплетності. Ці уявлення раніше були розвинені для радикальних хімічних реакцій [31,32].

Відомо, що магнітне поле може впливати на фізико-хімічні властивості водних розчинів [33]. При проходженні розчинів через магнітні поля змінної полярності в перпендикулярному напрямку їхні властивості значно змінюються. Сповільнюється відкладення накипу в гарячій воді, змінюється процес тверднення бетону, швидкість іонного обміну тощо.

Рентгенографічні дослідження зразків полівінілпіролідону (ПВП), синтезованих у ЗПМП ($H$=0÷31·10$^3$ А/м), показали, що отримані зразки мають більш упорядковану структуру, близьку до кристалічної, на відміну від отриманих у звичайних умовах. Методом диференційно-термічного аналізу (ДТА) встановлено, що полімери, синтезовані у ЗПМП, відзначаються значно більшою глибиною ендоефектів, ніж синтезовані без поля, що свідчить про вищу упорядкованість структури, котра вимагає більших витрат енергії у процесі плавлення. Орієнтаційні явища в мономер-полімерній композиції відчутно впливають на кінетику полімеризації, а також на структуру кінцевого полімеру. Внаслідок упорядкованого розміщення зменшується рухливість одержаних агрегатів, створюються кращі кінетичні умови росту ланцюга, а також закладаються передумови формування відповідної надмолекулярної структури [34].

Автори робіт [35-39] вивчали вплив напруженості ЗПМП на процес полімеризації похідних метакрилової кислоти. Було показано, що залежно від величини напруженості ($H$=(2÷8)·10$^5$ А/м) магнітне поле виступає як інгібітор або каталізатор реакції полімеризації. Вплив напруженості ЗПМП на кристалічну та надмолекулярну будову поліметилметакрилату (ПММА)

показав, що сформована в умовах дії ЗПМП надмолекулярна структура є більш стійкою до тиску порівняно з вихідною, але не відзначається високою термостабільністю [35].

Обробка епоксикомпозитних матеріалів зовнішніми полями в процесі формування підвищує їхні характеристики внаслідок орієнтації ланцюгів макромолекул навколо частинок наповнювача [40].Авторами роботи [41] було показано, що дія магнітних полів призводить до зміни структури ЕС як на молекулярному, так і на надмолекулярному рівнях. Однорідне магнітне поле, діючи на процес тверднення ЕС, внаслідок наявності орієнтувального моменту сприяє виникненню упорядкованих утворень. У зразків ЕС, твердненних поліетиленполіаміном (ПЕПА) в постійному магнітному полі ($H$=6,4·10$^5$ А/м) спостерігалося зміщення температури склування з 359 до 370-371 К. Це підтверджує висновок про збільшення ступеня впорядкування структури в ЕС під дією однорідного магнітного поля. Неоднорідне магнітне поле призводить до розподілу анізотропних морфологічних утворень уздовж градієнту поля, сприяє зміні фізико-механічних властивостей матеріалу. Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що в результаті дії неоднорідного магнітного поля розміри надмолекулярних утворень значно зростають. Ці утворення не мають чітко вираженої глобулярної форми. Згідно з моделлю, за якою глобули – це макромолекули, занурені в матрицю низькомолекулярної маси, є агрегатами кількох макромолекул. Під дією неоднорідного зовнішнього магнітного поля (ЗМП) макромолекули орієнтуються і зміщуються вздовж його градієнту, утворюючи зшиті анізотропні структури, витягнуті перпендикулярно напрямку силових ліній поля. Відповідно в зоні найбільшої напруженості поля зростає густина [80]. Отже, якщо тверднення ЕС проводити безпосередньо в магнітному полі, тоді в результаті хімічної реакції приєднання відбувається послідовна, і краща вибіркова фіксація структурного стану і ступінь впорядкування зростають.

При вивченні впливу однорідного ЗПМП на структуру і властивості сітчастих полімерів на основі епокси-діанових смол ЕД-16 та ЕД-20 було встановлено, що ЕП, твердненних в ЗПМП, набуває анізотропії пружних і оптичних характеристик. Важливою є також стабільність набутих анізотропних властивостей одержаного матеріалу щодо теплової обробки. Показано, що з точки зору використання в оптичному моделюванні такого матеріалу оптимальним є режим магнітної обробки з величиною напруженості магнітного поля близько (80 і 200)·10$^3$ А/м [43].

При вивченні термостійкості епоксидного зв'язуючого, твердненного в ЗПМП ($H$=9,5·10$^3$ А/м), було показано зростання цієї величини [44]. Скажімо, для зразків, твердненних без поля, термостійкість становила 443 К, а для зразків, твердненних у полі, 458 і 473 К відповідно, залежно від режиму тверднення. Результати з термічної деструкції, отримані методом диференційного термічного аналізу (ДТА), показали, що при твердненні зв'язуючого в магнітному полі деструкція починається при

вищих температурах, ніж при твердненні без поля. Отже, дослідження температурних характеристик дозволяють зробити висновок, що при твердненні ЕП у магнітному полі відбувається утворення впорядкованих структур, що збільшує термостійкість і зміщує температуру процесу термічної деструкції в область вищих температур.

В роботі [45] проводили дослідження композиції ЕД-5, твердненні поліетиленполіаміном (ПЕПА), яку витримували в ЗПМП ($H$=6,4·10$^5$ А/м) при $T$=353±5 К протягом 20 хв. При цьому розривна міцність зразків збільшувалась приблизно в 2 рази. Це пояснюється тим, що створення орієнтаційного стану в аморфних термопластах і термореактопластах супроводжується збільшенням їх твердості і однорідності структурного стану.

Збільшення порядку в укладанні молекул і утворення більш дрібних структурних одиниць у ЗПМП спостерігалися в ряді робіт на різних полімерах. Наприклад, в ЕД-20, отвердненій в ЗПМП, з'являються кристалічні рефлекси на рентгенодифрактограмі як наслідок орієнтації бензольних кілець і всієї молекули, а також утворюються сильні водневі зв'язки всередині глобул [23].

Вплив постійного магнітного поля ($B$=0,2 Тл) на швидкість стрибкоподібної повзучості при стиску склоподібних полімерів з глобулярною структурою вивчався в роботі [74]. Показано, що в магнітному полі розмір стрибків у поліефірній і епоксидній смолах зменшується. З урахуванням відповідності стрибків деформації розмірам структурних неоднорідностей припускається, що під дією ЗПМП глобули розділяються на менші структурні нановимірні складові.

Поряд з цим у роботі [47] проводили термомагнітну обробку епоксидних полімерів. Методами рентгенографії, інфрачервоної спектроскопії, електронної мікроскопії і дериватографії встановлено, що в магнітному полі відбувається зміна просторової структури макромолекул. Термомагнітна обробка призводить до впорядкування молекул, зміцнення їхньої внутрішньої структури за рахунок утворення внутрісіткових циклів з водневими зв'язками. При проведенні термоотвердненні в магнітному полі спостерігається ущільнення будови макромолекул, відбувається зростання далекого порядку в розташуванні атомів [48].

Механічні властивості ЕП з нанорозмірним типом наповнювача, сформованого у ЗМП, вивчали автори робіт [77, 78]. Було показано, що під дією сильних магнітних полів внаслідок орієнтаційних ефектів в нанокомпозитах, відбувається підвищення температури склування, збільшується міцність та жорсткість цих систем.

У роботі [40] вивчались наповнені композиції на основі епоксидного полімеру та наповнювачів феромагнітної (червоний шлам), парамагнітної (TiC, $B_4C$) та діамагнітної (SiO і $Al_2O_3$) природи, оброблені високочастотним магнітним полем (ВЧМП) з частотою 1-100 МГц і напруженістю 100 А/м, що дозволяє значно збільшити енергію взаємодії феромагнітних та парамагнітних частинок наповнювача з макромолекулами зв'язуючого. Обробка магнітним

полем досліджуваних композицій дає змогу отримати матеріали з однорідною впорядкованою структурою та покращеними фізико-механічними характеристиками лише при використанні наповнювачів феро- та парамагнітної природи, це супроводжується підвищенням адгезійної міцності на 10-15 %, а обробка ЗМП композитів, наповнених діамагнетиками, суттєво не впливає на величину їхньої адгезійнної міцності. Це пояснюється тим, що феромагнітні дисперсні частинки, на відміну від діамагнетиків, мають нескомпенсований магнітний момент. При накладанні ЗМП абсолютне значення магнітного моменту зростає, а його напрямок змінюється у напрямку напруженості магнітного поля. Відповідно, частинка намагнічується і інтенсивніше взаємодіє з макромолекулами зв'язуючого з утворенням фізичних зв'язків вже на початкових стадіях зшивання епоксикомпозитів. Отже, навколо феромагнітних частинок наповнювачів при накладанні зовнішнього поля формується зовнішній поверхневий шар з високим ступенем зшивання, внаслідок чого адгезійна і когезійна міцність композиційного матеріалу суттєвіше зростають після магнітної обробки матеріалів, які містять феромагнітні дисперсні частинки. Це додатково підтверджує висловлене вище припущення про існування подвійного електричного шару на межі поділу фаз [51].

Внаслідок впливу зовнішнього ВЧМП підсилене магнітне поле наповнювача спрямовує полярні ланцюги макромолекул зв'язуючого, що зумовлює формування орієнтованих граничних шарів. Отже, можна сказати, що магнітне поле відіграє роль диспергатора, який попереджує агрегацію структурних елементів і дозволяє сформувати орієнтовану просторову ґратку наповнювача в матриці. Під дією ВЧМП відбувається впорядкування структури полімерної матриці, що сприяє зниженню в'язкості композицій, поліпшенню змочуваності наповнювача, формуванню навколо його поверхні адсорбційного шару з підвищеними фізико-механічними показниками.

На основі результатів досліджень в роботі [52] встановлено синергічний вплив магнітної природи дисперсного наповнювача та зовнішнього ВЧМП на поліпшення взаємодії макромолекул епоксидної композиції з поверхнею наповнювача, це суттєво збільшує густину зшивання матеріалу у поверхневих шарах і позитивно впливає на адгезійні та когезійні властивості ЕП.

***Особливості впливу зовнішнього електричного поля на модифікацію полімерів та композитів***

Відомо, що більшість полімерів є діелектриками, однією з основних властивостей яких є здатність до поляризації під дією зовнішнього постійного електричного поля (ЗПЕП).

При внесенні діелектрика в електричне поле центри тяжіння позитивних і негативних зарядів зміщуються відносно своїх рівноважних положень, і виникає електрична поляризація середовища.

Для полімерів характерні такі види діелектричної поляризації: 1) електронна поляризація, обумовлена зсувом орбіт руху електронів під впливом зовнішнього поля; 2) атомна поляризація, пов'язана зі зміщенням

ядер атомів; 3) поляризація пружнозв'язаних диполів; 4) дипольна поляризація, обумовлена тепловим рухом ділянок макромолекули (або макромолекули як цілого) з постійними дипольними моментами.

Величина поляризації полімерних діелектриків залежить від кількості диполів в одиниці об'єму полімеру; взаємодії між макромолекулами дипольного моменту повторюваної ланки макромолекул [53-56].

Якщо на систему діє зовнішнє електричне поле (ЗЕП), то змінюється потенціальна енергія взаємодії структурних елементів і, відповідно, вірогідність розміщення макромолекул у різних конформаціях [57].

Автори вивчали діелектричні та термомеханічні властивості, а також густину аморфних полімерів на основі вінілхлориду, макроланцюги яких відрізнялися кількістю та розташуванням полярних груп, утворених атомом хлору з вуглецем основного ланцюга, в процесі відпалення їх в ЗПЕП ($100 \cdot 10^5$ В/м) при температурі, на 10 К вищій за температуру склування протягом 60 хв. Встановлено, що при відпалені система наближається до стану термодинамічної рівноваги. Електричне поле гальмує цей процес і, зокрема, конформаційну зміну стану макромолекул. Порівняльний аналіз даних для ПВХ та його співполімерів призводить до висновку, що при відпаленні з електричним полем та без нього визначальними факторами у зміні кінетичних характеристик полімеру є не кількість полярних груп у ланцюзі, а порядок їх розташування в ланках і пов'язана з цим жорсткість ланцюга. Загальним висновком дослідження є те, що дія електричного поля в процесі відпалення або затримує перебудову структури полімеру, або вносить певні зміни у взаємне розташування бічних груп, конформацію, щільність упакування та взаємодію макромолекул. Міру ефекту поля визначає, разом із фактором полярності, фактор гнучкості ланцюга макромолекули та її бічних груп.

Проведене в роботі [59] вивчення теплового впливу та його тривалості на структуру та властивості ряду полімерів і кополімерів показало, що процес відпалення допомагає системі наблизитись до термодинамічно- рівноважного стану. Також встановлено, що накладання слабкого електричного поля ускладнює процес наближення системи до стану рівноваги при відпаленні, оскільки це поле викликає поляризацію полімеру-діелектрика, а електричні сили, що при цьому виникають, створюють особливі умови для процесу перебудови структури полімеру.

Вплив електричного поля ($100 \cdot 10^5$ В/м) і термообробки на структуру та фізичні властивості ряду полімерів з різною полярністю і гнучкістю ланцюгів – плівок ПВХ і поліакрилонітрилу (ПАН) та їх кополімерів вивчали в роботі. Методом діелектричної релаксації встановлено, що значення діелектричної проникності для плівок, відпалених в умовах дії електричного поля, більші, ніж для зразків, відпалених без поля. Це пояснюється тим, що під впливом електричного поля порушуються локальні електронейтральності макромолекул; при цьому макромолекула набуває наведеного дипольного моменту (тобто поляризується); водночас

має місце додаткова поляризація у фазі з докладеним полем, що еквівалентно певному внеску до дійсної частини діелектричної проникності полімеру. Розрахунки показують, що додаткова поляризація, викликана електричним полем, становить від 1 до 4 % від поляризації плівок, які були відпалені без дії поля і поляризувалися при діелектричних дослідженнях. Тобто під впливом електричного поля в об'ємі полімеру відбувається певна орієнтація ділянок макромолекул і самих макромолекул, і електричне поле протидіє прийняттю макромолекулами енергетично найбільш вигідної конформації – згорнутої. Це відповідно збільшує й ефективний дипольний момент ланки макромолекули, оскільки дипольний момент ланцюга макромолекул дорівнює не сумі дипольних моментів усіх ланок, а сумі проекцій дипольних моментів ланок на напрямок електричного поля. Тобто в плівках, відпалених в умовах дії електричного поля, ланки макромолекул менш розорієнтовані, ніж у зразках, відпалених без дії поля. Ймовірно, електричне поле протидіє в макромолекулах з великим дипольним моментом, додатково поляризованих, і до того ж щільно упакованих, певним обертам ділянок ланцюгів – розорієнтації цих ділянок відносно одна одної. Щільність упакування макромолекул при цьому залишається великою, на що вказують більші значення густини й температури розм'якшення ($T_P$) плівки, відпаленої в електричному полі. Цей результат пояснюється більшою напруженістю ланцюгів, обумовленою примусовою розгорнутістю макромолекул, а дипольно-сегментальний рух у напруженіших ланцюгах відбувається при вищій температурі.

Поляризація плівок полімеру відбувається внаслідок намагання зв'язаних у єдиний ланцюг ланок розміститись таким чином, щоб їх дипольні моменти і поляризовані зв'язки були зорієнтовані в напрямку зовнішнього поля.

В умовах збільшення теплового руху (температура відпалення вища за температуру склування полімеру) порушується рівновага між кількістю зв'язаних бічних груп і незв'язаних у бік збільшення кількості останніх. При відпалені плівок полімерів у електричному полі теж порушується ця рівновага, проте електричне поле викликає через поляризацію появу на ланцюгах наведеного заряду, що протидіє згортанню ланцюгів. Поява електричних сил збільшує потенційний бар'єр обертання ланок та зменшує ймовірність переходу сегментів макромолекули з одного стану рівноваги до іншого.

Перебудова структури полімерної плівки при її відпаленні в електричному полі відбувається в умовах вимушеної орієнтації полярних груп, що змінює термодинамічний стан системи. Вплив електричного поля на стан системи при відпаленні слід розглядати в єдності термодинамічного та релаксаційного підходів. Зміна термодинамічного потенціалу системи внаслідок зміни температурних умов (відпалення) складається зі зміни внутрішнього потенціалу макромолекул та потенціалу їх взаємодії . При відпаленні полімеру без дії електричного поля основний внесок у

термодинамічний потенціал системи вносить зміна внутрішнього потенціалу самих макромолекул, а з електричним полем – потенціалу взаємодії макромолекул. У першому випадку відбувається помітна зміна конформаційної ентропії макромолекул. Це завжди супроводжується енергетичними ефектами, оскільки різні конформації відрізняються одна від одної енергетично: при переході макромолекули з однієї конформації в іншу змінюється енергія взаємодії окремих її ділянок і груп. Крім того, зміна внутрішньої енергії обумовлена і зміною оточення будь-якої обраної макромолекули іншими через зміну густини плівки. При відпаленні в електричному полі за рахунок зміни потенціалу взаємодії власні часи структурної релаксації уповільнюються, і система після відпалення (при $T < T_c$) заморозиться з конформацією макромолекул, близькою до конформації у вихідному (до відпалення) стані системи. Викликаний дією електричного поля стан системи після відпалення залишається більш термодинамічно нерівноважним, ніж стан системи, відпаленої без електричного поля.

Таким чином, механізм впливу електричного поля зводиться до кінетичного гальмування електричними силами трансляційного руху сегментів, ускладнення конформаційної перебудови (згортання) макромолекул та переходу системи до стану з мінімумом вільної енергії. Це гальмування слід розглядати як зменшення кінетичної гнучкості макромолекул.

Дослідження впливу електричного поля ($10 \cdot 10^5$ В/м) на акустичні властивості та густину в процесі пластифікації та антипластифікації ПВХ дибутилфталатом (ДБФ) вивчались у роботі [62]. Встановлено, що під дією ЗПЕП релаксаційні властивості композитів при вмісті ДБФ 0÷4 об. % виявляються більш інтенсивно, тоді як, у міру зростання вмісту ДБФ ($\varphi \approx 10$ об. %) властивості систем нівелюються. Це пояснюється тим, що при введенні пластифікатора в кількості до 4 об. % у ПВХ він у першу чергу заповнює міжмолекулярні області, що супроводжується блокуванням їх вільного об’єму та зміною характеру міжкластерної взаємодії. При подальшому зростанні вмісту ДБФ до 10 об. % молекули пластифікатора не тільки утворюють мікроагрегації у міжкластерних областях, але й дифундують у кластери ПВХ. При цьому міжкластерні області вже заповнені молекулами пластифікатора, що ускладнює їх подальшу орієнтацію під дією електричного поля, і в результаті вплив його на властивості композиції нівелюється. Отже, зміна характеру концентраційних залежностей динамічних модулів під дією електричного поля зумовлюється орієнтацією молекул пластифікатора в полі, що спричиняє перерозподіл вільного об’єму композицій.

Автори робіт [63, 64, 10] досліджували вплив постійного електричного поля ($(3{,}3 \div 13{,}3) \cdot 10^4$ В/м) на композити на основі поліуретану та АБЦ. Показано, що дія електричного поля на етеруретан та композити на його основі сприяє змінам у надмолекулярній структурі, в той час як у випадку естеруретану такі зміни не спостерігаються внаслідок домінування

термодинамічних процесів формування кристалітів поліуретану над ефектами поляризації. Під впливом електричного поля відбувається зниження температури склування гнучких блоків етеруретану [10].

Теорія електричного подвійного променезаломлення (ЕПП) розчинів у сильних електричних полях підтверджується авторами роботи [65].

Накладання електричного поля на розчин полімеру викликає орієнтацію оптично анізотропних молекул, наділених постійним дипольним моментом, і призводить до виникнення макроскопічного ЕПП. В області слабких електричних полів, коли потенціальна енергія молекули дорівнює добутку її дипольного моменту на величину напруженості Е електричного поля набагато менша kT, подвійне променезаломлення є лінійною функцією $E^2$. В області сильних полів потенціальна енергія макромолекули в полі стає сумірною з кТ. У цьому випадку залежність ЕПП ($\Delta n$ від $E^2$) відхиляється від лінійного закону і наближається до насичення. Тому в сильних полях гранична величина подвійного променезаломлення $\Delta n$ залежить тільки від оптичної анізотропії молекули.

Електрофізичні властивості металонаповнених полімерних композитів на основі ПВХ, наповненого високодисперсним порошком вольфраму (W), в процесі формування їх структури в ЗПЕП ($10 \cdot 10^5$ В/м) вивчались авторами роботи [66]. Показано, що накладання ЗПЕП в процесі формування матеріалу призводить до зростання електропровідності систем (ПВХ+W). Отримані теоретичні розрахунки підтверджують, що зміна провідності систем (ПВХ+W), сформованих у ЗПЕП, відбувається за рахунок явищ, які виникають на границі поділу фаз метал-полімер.

Використання електричних полів для керування тепломасопереносними властивостями капілярно-пористих тіл є актуальним завданням і викликає великий теоретичний і практичний інтерес для сучасної молекулярної теплофізики дисперсних систем [67, 68]. Наведені теоретичні міркування й експериментальні дані свідчать про інтенсифікацію теплопереносу у вологому полімерному капілярно-пористому тілі при накладанні зовнішніх однорідних і неоднорідних полів [69, 70]. Встановлено, що зовнішні електричні поля значно змінюють кількість адсорбованої вологи та швидкість її переміщення в іонообмінних матеріалах. Величина і характер цих змін визначається градієнтом полів, видом обмінних іонів і температурою [27].

Особливості структури та властивості рідкокристалічних полімерних систем під дією ЗПЕП вивчались у роботах [34, 35, 27]. Показано, що в розчинах поліефірів, які мають рідкокристалічні властивості в масі, поряд з діелектричними релаксаційними переходами локального типу виявлено релаксацію дипольної поляризації великомасштабного типу з великими значеннями часів релаксації й енергії активації. Цей процес пов'язаний з кооперативним рухом мезогенних фрагментів в утворених ними асоціатах. У зовнішньому орієнтувальному електричному полі ($E$=$10 \cdot 10^5$ В/м) в розчині поліефірів інтенсивність

діелектричного поглинання зростає, як правило, для всіх типів діелектричних переходів; часи релаксації й енергія активації зазнають зміни тільки в великомасштабних процесах [72].

Дія електричного поля на епоксидний полімер та композити на його основі сприяє змінам у їх надмолекулярній структурі.

Дослідження впливу ЗЕП на процес твердднення і властивості епоксидної композиції вивчали автори робіт [74, 75]. Показано, що в умовах впливу електричного поля процес утворення тривимірного епоксиполімеру при наявності в системі фосфорвуглецевих волокон [74] перебігає інтенсивніше з утворенням більш жорстко зв'язаної структури полімеру в порівнянні з таким складом, отвердненим поза полем. Встановлено домінуючу роль поверхні поділу фаз волокнистий наповнювач – зв'язуючі у формуванні просторовозшитого полімеру і властивостях твердненого продукту при твердненні композицій як в умовах впливу електричного поля, так і поза полем.

Автори робіт [76, 77] вивчали вплив електромагнітного поля мікрохвильового діапазону випромінювання на міцнісні характеристики та термомеханічні властивості епоксидних композитів. Одержані дані свідчать, що графітонаповнені епоксидні композити мікрохвильового твердднення не поступаються термічно отвердненим аналогам за механічною міцністю. Суттєва перевага мікрохвильового режиму твердднення – скорочення тривалості процесу: достатньо вже однієї години мікрохвильового опромінення для одержання епоксиполімерів, які за своїми властивостями цілком відповідають композитам, термічно отвердненим протягом 5 год. Продовження тривалості твердднення у мікрохвильовому полі до 2 год. дещо покращує міцнісні характеристики графітонаповнених епоксидних композицій [76].

Встановлено, що попередня електроіскрова обробка епоксидного зв'язуючого [78-80] з наступним введенням полідисперсного наповнювача зменшує рухливість макромолекул у зовнішніх поверхневих шарах на межі поділу фаз за рахунок взаємодії магнітного поля феромагнітних частинок і радикалів, які виникли при обробці, і забезпечує високий ступінь зшивання внаслідок утворення «жорстких» поверхневих шарів на межі поділу фаз у сформованому матеріалі.

Показано, що після попередньої електроіскрової обробки епоксидного олігомеру введення феромагнітного наповнювача призводить до збільшення модуля пружності при згинанні, ударної в'язкості і теплостійкості композитів у 1,5-1,8 рази. Отриманий результат пояснений зростанням ступеня зшивання матриці у зовнішніх поверхневих шарах внаслідок взаємодії магнітного поля частинок з вільними радикалами, утвореними в результаті обробки.

В роботі [80] було досліджено вплив змінного електричного поля (5 Гц та $12 \cdot 10^5$ В/м) на термофізичні характеристики полімерних композитів на основі ЕП та дисперсних наповнювачів – частинки графіту та скловолокна. Показано, що під дією електричного поля підвищується теплопровідність, коефіцієнт теплового розширення та покращуються оптичні властивості.

Вплив змінних і постійних електричних полів ($E$=(40÷80)·$10^3$ В/м) на структуру та властивості композитів на основі епоксидного полімеру та вуглецевих нанотрубок вивчали в роботі [72]. Було успішно продемонстровано, що застосування змінних електричних полів призводить до вирівнювання (орієнтації) вуглецевих нанотрубок в епоксидній матриці.

**ВИСНОВКИ**

Таким чином, наведені результати свідчать, що КПМ, зокрема на основі епоксидних полімерів, в якості полімерної матриці здатна після тверднення зберігати набуті властивості.

Сутність модифікованих зшитих композитів з достатньо високою безпечністю для організму людини робить їх об'єктом інтенсивних досліджень і базою для створення матеріалів із комплексом часом унікальних властивостей.

Композиційні матеріали на основі епоксидних полімерів мають складну багаторівневу структуру, яка формується в процесі побудови сітки хімічних зв'язків. Під впливом поверхні частинок наповнювача в полімерній матриці утворюються граничні шари (адсорбційний та орієнтаційний), які мають складну структуру. Властивості граничних шарів необхідно враховувати при аналізі структури композиційного матеріалу.

Проведений дані свідчать про ефективність застосування зовнішніх магнітного та електричного полів як при синтезі, так і при фізико-хімічних модифікаціях композитів, мезокомпозитів та нанокомпозитів.

Механізм впливу магнітного та електричного полів різний, і його ефективність, як показано літературними джерелами, залежить від хімічної будови полімерної матриці та концентрації і природи наповнювачів.

Цитована література

1. Френкель С.Я., Цигельний І.М., Колупаєв Б.С. Молекулярна кібернетика. – Л.: Світ, 1990. – 168 с.
2. Песчанська Н.М, Якушев П.М. // Фізика твердого тіла. – 1997. – 39, вид. 9. – С. 1690–1692.
3. Рамазанов М.А., Керімли С. Дж., Садихов Р.З. // Пласт. маси. – 2005. – № 10. – С. 5–7.
4. Купорев Б.О., Віленський В.О., Гончаренко Л.А. // Високомолек. Сполуки. Сер. Б. – 2001. – 43, № 3. – С. 536–541.
5. Віленський В.О., Гончаренко Л.А., Глієва Г.Є., Віленська Л.М. // Полімер. журн. – 2006. – 28, № 3. – С. 201–208.
6. Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Глієва Г.Є, Овсянкіна В.О. // Високомолек. Сполуки. Сер. А. – 2005. – 47, № 12. – С. 2130–2139.
7. Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Глієва Г.Є., Овсянкіна В.О. // Доп. НАН України. – 2005. – № 3. – С. 132–138.
8. Віленський В.О., Овсянкіна В.О., Штомпель В.І. // Полімер. журн. – 2004. – 26, № 1.– С. 26–32.
9. Віленський В.О., Овсянкіна В.О., Штомпель В.І., Керча Ю.Ю. // Доп. НАН України. – 2004. – № 4. – С. 126–130

10. Глієва Г.Є., Віленський В.О., Керча Ю.Ю., Гончаренко Л.А. // Доп. НАН України. – 2007. – № 7. – С. 129–135.
11. Віленський В.О., Овсянкіна В.О., Глієва Г.Є. // Укр. хім. журн.– 2006. – 72, № 4. – С. 113–118.
12. Левін М.Н., Постніков В.В., Матвєєв М.М. // Высокомолекуляр. Сполуки. Сер. А. – 2003. – 45, № 2. – С. 217–223.
13. Григорьєв Є.І., Зав'ялов С.О., Чвалун С.М. //Высокомолек. Сполуки. Сер. А. – 2003. – 45, № 8. – С. 1308–1313.
14. Аббасов Т.Ф., Оруджев О.О., Халафов Ф.Р., Кулієв М.М., Рашідов С.Ф. // Высокомолек. Сполуки. Сер. Б. – 2000. – 42, № 2. – С. 1060–1064.
15. Пісчанска Н.М., Смолянский О.С., Рилов А.В. // Фізика твердого тіла. – 2002. – 44, вид. 9. – С. 1711–1714.
16. Пісчанска Н.М., Якушев П.М. // Фізика твердого тіла. – 2003. – 45, вид. 6. – С. 1130–1134.
17. Абрамчук С.С., Гришин Д.О., Крамаренко Е.Ю., Степанов Г.В., Хохлов А.Р. // Высокомолек. Сполуки. Сер. А. – 2006. – 48, № 2. – С. 245–253.
18. Кочервинский В.В. // Высокомолек. Сполуки. Сер. А. – 1991. – 33, № 10. – С. 2106-2114.
19. Микитин Л.В., Миронова Л.С., Степанов Г.В., Самусь О.Н. // Высокомолек. Сполуки. Сер. А. – 2001. – 43, № 4. – С. 698–706.
20. Левчук В.В., Демчук В.Б. // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. – 2000. – № 8. – С. 37–39.
21. Сідлецький В.О., Колупаєв Б.С., Мащенко В.О. Демчук В.Б., Волошин О.М. // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. – 2000. – № 8. – С. 42–43.
22. Родин Ю.П., Молчанов Ю.М. // Механіка композит. матеріалів. – 1982. – № 6. – С. 1056-1059.
23. Родін Ю.П. // Механіка композит. матеріалів. – 1991. – № 3. – С. 490-503.
24. Головин Ю.І., Моргунов Р.Б., Ліксутін С.Ю. // Високомолек. Сполуки. Сер. Б. – 1998. – 40, № 2. – С. 373–376.и
25. Зеленєв Ю.В., Кірик Г.В., Стаднік А.Д. // Пласт. маси. – 2003.–№ 4. – С. 17–19.
26. Тагер Г.О. Фізикохімія полімерів. – М.: Хімія, 1978. – 544 с.
27. Цветков В.М., Коломиєц І.П., Спепченков О.С., Алімов С.В., Білібін А.Ю., Скороходов С.С. // Високомолек. Сполуки. Сер. А. – 1989. – 31, № 4. – С. 700–707.
28. Шилов В.В., Цукрук В.В., Гурьева Л.Л., Тарасов В.П., Розенберг Б.А., Ерофеєв Л.М. // Високомолек. Сполуки. Сер. А. – 1988. – 30, № 3. – С. 516–520.
29. Tscvetkov N.N. Kolomiets I.P. // Europ. Polym J. – 1988. – Vol. 24, No 4.– P. 379–384.
30. Вшивков С.О., Русинова Є.В. // Високомолек. Сполуки. Сер. А. – 2008. – 50, № 7. – С. 1141–1149.

31. Бучаченко О.Л., Сагдеєв Р.З., Саліхов К.З. Магнітні та спінові ефекти в хімичних реакціях. Новосибірськ: Наука, 1978. – 350 с.
32. Бучаченко А.Л., Зельдович Я.Б., Франкевич Є.Л.// Успіхи фіз. наук. – 1988. – 155, вид 5. – С. 3-45.
33. Баран Б.А. // Укр. хим. журн. – 1998. – 64, № 7. – С. 26–29.
34. Бенедик Н.Б. Вплив ультразвукового та магнітного полів на полімеризацію полівінілпіролідон-мономерних композицій: Дис. … канд. хім. наук. – Львів, 2002. – 149 с.
35. Віленський В.О., Гончаренко Л.А., Петров В.В. // Доп. НАН України. – 1998. – № 2. – С. 156–160.
36. Віленський В.О., Гончаренко Л.А. // Доп. НАН України. – 2001. – № 9. – С. 137–140.
37. Віленський В.О., Гончаренко Л.А. // Укр. хім. журн. – 2001. – 61, № 6. – С. 120–123.
38. Віленский ВО., Буато Ж., Гончаренко Л.А. // Укр. хім. журн. – 2005. – 71, № 2. – С. 118–124.
39. Bag, D.S., Maiti, S., // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 1998. –Vol. 36. – P. 1509–1513.
40. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Кальба Є.М. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів.–Тернопіль: Збруч, 2005.–182 с.
41. Молчанов Ю.М., Родін Ю.П., Кісіс Е.Р. // Механика полімерів.–1978. – № 4. – С. 583–587.
42. Молчанов Ю.М., Родін Ю.П., Кісіс Е.Р. // Механика полімерів. – 1976. – № 3. – С. 916–918.
43. Малежик М.П., Січкар Т.Г. // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. – 1997. – Вип. 3. – С. 68–71.
44. Кваша А.Н., Манько Т.А., Соловьєв А.В., Єрмолаєв І.М., Щенева В.Б. // Механика композит. материалов. – 1983. – № 3. – С. 544–546.
45. Молчанов Ю.М., Кісіс Е.Р., Родін Ю.П. // Механика полімерів. –1973. – № 4. – С. 737–761.
46. Пісчанска Н.М., Синани А.Б. // Физика твердого тела. – 2008. – 50, вид. 1. – С. 177–181.
47. Манько Т.А., Кваша А.Н., Соловьєв А.В., Щенева В.Б., Єрмолаєв І.М. // Механика композит. материалов. – 1984. – № 4. – С. 589-592.
48. Манько Т.А. // Придніпровський науковий вісник. Техн. Науки.–1998. – № 36. – С. 41–43.
49. Camponeschi E., Vance R., Al-Haik M., Garmestani H., Tannenbaum R. // Carbon. – 2007. – Vol. 45. – P. 2037–2046.
50. Mahfuz H., Zainuddin S., Parker M. R., Al-Saadi T., Rangari V. K., Jeelani S. Materials Letters. – 2007. – Vol. 61. – P. 2535–2539.
51. Букетов А.В. Закономірності впливу обробки енергетичними полями зв'язуючого і наповнювачів на властивості епоксикомпозитних матеріалів для захисних покриттів: Дис. … д-ра. техн. наук. – Київ, 2007. – 337 с.
52. Букетов О.В. // Вісник ХДТУСГ. – 2003. – Вип. 20. – С. 385–390.

53. Kovalevsky A.Yu, Ponomarev I.I., Antipin M.Yu. // Russ. Chem. B1.–2000. – Vol. 49. – P. 70–76.
54. Cummings E.B., Griffiths S.K., Nilson R.H., Paul P.H. // Anal.chem.– 2000. – Vol. 72. – P. 2526–2532.
55. Nobuhiro O., Masaru K., Yoshinobu N., Iwao Y., Yoshifumi T., et al. // J.Phys.Chem. – 1996. – Vol. 100. – P. 19295–19302.
56. Ворожцов Ю.І., Гольдаде В.А., Пінчук Л.С., Снежков В.В. Електричні та магнітні поля в технології полімерних композитов. – Мінск: Наука і техніка, 1990. – 262 с.
57. Веселовський П.Ф. Сб. Релаксаційні явища в твердих тілах. –М.: Металургія, 1968. – С. 588–591.
58. Нижник В.В., Тонкопієва Л.С., Мельник Н.П., Дубровська В.В. // Композ. полім. матер. – 1998. – 20, № 1. – С. 69–73.
59. Nizhnic V.V., Tonkopieva L.S., Dubrovska V.V., Linets L.P. // Functional materials. – 2000. – Vol. 7. – P. 679–681.
60. Тонкопієва Л.С., Сиромятніков В.Г. // Полімер. журн. – 2005. – 27, № 4. – С. 249–254.
61. Бартенєв Г.М., Бартенєва А.Г. Релаксаційні властивості полімерів. – М.: Хімія, 1992. – 384 с.
62. Максимцев Ю.Р. // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. – 2000.– Вип. 8. – С. 49–50.
63. Віленський В.О., Овсянкіна В.О., Штомпель В.І., Керча Ю.Ю. // Доп. НАН України. – 2004. – № 7. – С. 131–136.
64. Глієва Г.Є., Віленський В.О., Гончаренко Л.А. // Журн. прикл. хімії. – 2008. – 81, № 7. – С. 1145–1149.
65. Ротинян Т.А., Люлин С.В., Лезов А.В., Цветков Н.В., Неєлов І.М., Язиков С.Б., Рюмцев Е.І., Готліб Ю.Я. // Високомолек. Сполуки. Сер. А. – 2002. – 44, № 10. – С. 1786–1790.
66. Мащенко В.А., Колупаєв Б.С., Бордюк М.А., Рухляк Т.В. // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. – 1998. – Вип. 4. – С. 9–12.
67. Дейнега Ю.Ф. // Укр. хим. журн. – 2001. – 67, № 3. – С. 13–18.
68. Комар О.О., Панасюк А.Л. // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. – 1998. – Вип. 4. – С. 113–114.
69. Панченко І.М. // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. – 2000. – Вип. 8. – С. 31–35.
70. Панченко І.М., Колупаєв Б.С., Панченко М.С., Панасюк А.Л., Мосієвич О.С. // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. – 2000. – Вип. 8. – С. 28–30.
71. Панченко І.М., Мосієвич О.С., Панченко М.С., Панасюк Г.Л. // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. – 2000. – Вип. 8. – С. 21–25.
72.Степанова Т.П., Погребна Г.Н., Капралова В.М., Скороходов С.С. // Високомолек. Сполуки. Сер. А. – 2007. – 49, № 2. – С. 321–328.
72.Тальрозе Р.В., Шібаєв В.П., Плате Н.О. // Високомолек. Сполуки. Сер. А. – 1983. – 25, № 12. – С. 2467–2487.

72. Дубкова В. І., Крутько Н. П. // Інженерно-фізичний журнал. – 2007. – 80, № 3. – С. 47–54.
73. Дубкова В. И., Олексієнко В. І., Маєвська О. І. // Інженерно-фізичний журнал. – 1996. – 69, № 4. – С. 589–597.
74. Білогубка О.Р., Шийчук О.В. // Полімер. журн. – 2006. – 28, № 1. – С. 17–20.
75. Білогубка О.Р., Шийчук О.В. // Полімер. журн. – 2004. – 26, № 3. – С. 201–206.
76. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Тотосько О.В. // Вісник ТДТУ. – 2005. –№ 3. – С. 36–44.
77. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Тотосько О.В. // Хім. промисловість України. – 2005. – № 4. – С. 39–43.
78. Букетов А.В., Стухляк П.Д. // Вісник КНУТД. – 2006. – 30, № 4. –С. 50–56.
79. Kim. G. // Composites Science and Technology. – 2005. – Vol. 65. – P. 1728–1735.
80. Prassea T., Cavaille. J.Y. Bauhofer. W. // Composites Science and Technology. – 2003. – Vol. 63. – P. 1835–1841.

## НАУКОВЦІ, РОБОТИ ЯКИХ ВИКОРИСТАНІ ДЛЯ УКЛАДАННЯ ПРАКТИЧНОГО ДОДАТКУ АКАДЕМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ПОЛІМЕРІВ

Академік Національної Академії Наук України, доктор хімічних наук Ліпатов Ю.С.
Кандидат хімічних наук Кос'янчук Л.Ф.
Доктор хімічних наук Віленський В.О.
Доктор хімічних наук Ліпатова Т.Е.
б.н.с. Гончаренко Л.А.
Кандидат хімічних наук Віленська Л.М.
Член-кореспондент Національної Академії Наук України, доктор хімічних наук Керча Ю.Ю.
PhD Zambelli A.
PhD Sacchi M.
PhD Locateli P.
Кандидат хімічних наук Толстов О.Л.
Кандидат хімічних наук Дмитрієва Т.В.
б.н.с. Глієва Г.Є.
Член-кореспондент Національної Академії Наук України, доктор хімічних наук Шевченко В.В.
Кандидат хімічних наук Суровцєв Н.В.
Кандидат хімічних наук Зеленська Н.М.
Доктор хімічних наук Штомпель В.І.
Аспірант Кейван І.Б.
Кандидат хімічних наук Мишак В.Д.
Академік Національної Академії Наук України, доктор хімічних наук Лебедєв Є.В.
Кандидат хімічних наук Гріщенко В.К.
PhD Буато А.
Член-кореспондент Національної Академії Наук України, доктор хімічних наук Файнлейб О.М.
Кандидат хімічних наук Григорьєва О.П.
Кандидат хімічних наук Старастенко О.М.
Доктор хімічних наук Демченко В.Л.
PhD Бростов В.
PhD Піткевіч Д.
Кандидат хімічних наук Бардадим Ю.В.
Кандидат хімічних наук Гомза Ю. П.
Prof. Martin Jaraiz.

## ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА З ДОСЛІДЖЕННЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК ТА КОМПОЗИТІВ, НА ЯКІ АВТОР ЗВЕРТАЄ УВАГУ ЧИТАЧІВ


1. ENCYCLOPEDIA OF ANALYTICAL CHEMISTRY, Application, Theory and Instrumentation. Edited by R.A. Meyers, John Wiley & Sons ltd.

2. ENCYCLOPEDIA OF PHYSICAL SCIENCE & Technology, Third Edition, Inorganic Chemistry.

3. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE & TECHNOLOGY, Third Edition, Herman F. MARK, John Wiley & Sons Inc.

4. ENCYCLOPEDIA OF SMART MATERIAL, Volume 1 and Volume 2. Mel Schwartz. John Wiley & Sons, Inc.

5. ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

6. ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, Ordering the Printed Version of Kirk-Othmer. Forth Edition John Wiley & Sons Inc.

7. ENCYCLOPEDIA OF SCIENCE AND TECHNOLOGY POLYMERS, Third Edition. Polymers

8. HANDBOOK OF PLASTIC ANALYSIS, Edited by Hubert Lobo & Jose V. Bonilla, 2003 by Marcel Dekker Inc.

9. HANDBOOK OF X-RAY SPECTROMETRY, 2002 Marcel Dekker, Inc

10. HANDBOOK OF ORGANIC COMPOUNDS, 3 vol. Jerry WORKMAN JR, NIR, IR, Raman, and UV-Vis Spectra Featuring Polymers and Surfactants

11. MODERN PLASTICS HANDBOOK, Charles A. Harper Editor in Chief 2000McGrow-Hill.

12. HANDBOOK OF SOLVENTS, George Wypych. Editor. Toronto-New York 2001. William Andrew Publishing

## СКОРОЧЕННЯ, ABBRAVIATIONS *

| | |
|---|---|
| IUPAC -International Union Pure and Applied Chemistry | ПЕТФ-поліетилентерефталат |
| TDI -toluene diisocyanate | QSPR-Quality -Structure-Property-Result |
| ММ – Molecular Mass | (QSPR/QSAR)Quality-Structure-Activity-Result |
| ВРП- вільних радикалів полімеризація | ПММА-поліметилметакрилат |
| ПВХ- полівінілхлорид | ПВА-полівінілпіралідон |
| ММР-молекулярно-масовий розподіл | RPKA-Reaction Progress Kinetic Analysis |
| $MM_w$-середньомасова ММ | CAD-Computer Aided Design |
| $MM_n$ -середньочислова ММ | PhDI, Phenylene Diisocyanate |
| FTIRS -Furrier-transform Infrared-red Spectroscopy | DHS, Dihydrazide Sulfosuccinic Acid |
| ФТІЧ-Фур'є перетворення ІЧ спектру | DH(R)S, Dihydrazide-R-Sulfosuccinic Acid |
| ЯМР-ядерний магнітний резонанс NMR-nuclear magnetic resonances | DPhMDI-Diphenyl-Methane - Diisocyanate |
| МКС-міжнародна космічна станція | PhDA-Phenyldiamine |
| ПАНі/PANi-поліанілін | DPhMDA-Diphenyl-Methane-Diamine |
| ПА-6-поліамід або Найлон-6 | OTMG-1050-Oligotetra-Methylene glycol ММ=1050g/mol |
| ПІБ- каучук: поліізобутилен | |
| ПП-поліпропілен | ODGA-1040-Oligodiethylene |
| ПУДГ-поліуретан на основі диетиленгліколю | diglycol-Adipinate ММ=1040g/mol |
| ПЕНГ-поліетилен низької густини | OEGTPh-2000-oligoethelene therephlate ММ=2000g/mol |
| ЕД-20-епоксідіанова смола-20 | КПМ-Композиційні Полімерні Матеріали |
| ТЕТА-Тетраетен-Тріамін | ЗПЕП-зовнішнє постійне електричне поле |
| WAXS-Wide Angle X-ray Scattering | |
| SAXS-Small Angle X-ray Scattering | |
| ТМА-термомеханічний аналіз | ПВХ+W- Полівінілхлорид + Вольфрам |
| УТУ-універсальна термічне устаткування | ПЕПА-поліетиленполіамін |
| ІХВС-Інститут Хімії Високомолекулярних Сполук | DFT Density Function Theory |
| OTMG-1000- Oligo Thetra Metelen Glicole ММ=1000g/mol | |

# СТОРІНКА ЗАУВАЖЕНЬ ТА ПРОПОЗИЦІЇ ЧИТАЧІВ

Навчальне видання

Віленський Володимир

# ПОЛІМЕРИ: СИНТЕЗ, МОДИФІКАЦІЯ, ДОСЛІДЖЕННЯ

Навчальний посібник

*Рекомендовано вченою радою Житомирського державного університету імені Івана Франка*

Формат 60x90/16. Мова українська.
Ум. друк. арк. 20,22. Обл. вид. арк.16,00.
Гарнітура Times New Roman. Видання: чорно-біле.
Формат: pdf. Розмір файлу: 5,80 Мб.

Видавництво Житомирського державного університету імені Івана Франка
м. Житомир, вул. Велика Бердичівська, 40
Свідоцтво про державну реєстрацію:
серія ЖТ №10 від 07.12.04 р.
електронна пошта (E-mail): zu@zu.edu.ua