

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И НАПОЛНИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ВОДНОЙ ОСНОВЕ

Л.М. Труфакина, Т.В. Петренко

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: lmt@ipc.tsc.ru

Методами вискозиметрии, пенетрации шарообразного индентора и отрыва металлической пластины от полимерного тела изучены реологические и поверхностные свойства полимерных композиций на основе водных растворов карбоксиметилцеллюлозы, полиакриламида и поливинилового спирта. Показано влияние температур от -20 до $+60$ °С на свойства полимерных композиций, а также твердого наполнителя, введенного в полимерную матрицу.

Ключевые слова:

Полимерная композиция, наполнитель, динамическая вязкость, модуль упругости, работа адгезии, электронные спектры поглощения.

Key words:

Polymer composition, filler, dynamic viscosity, elasticity modulus, adhesion work, electronic absorption spectra.

Введение

Известно, что одним из способов улучшения эксплуатационных свойств полимеров является их модификация другими полимерами и добавками наполнителей различной природы. Путем смешения двух полимеров в общем растворителе можно получить полимерные композиции (ПК) с регулируемыми свойствами, значительно отличающимися от свойств исходных компонентов, что является решением многих проблем химии высокомолекулярных соединений. Этот подход представляется наиболее привлекательным, поскольку не связан с затратами на синтез и может быть реализован в более сжатые сроки.

Использование на практике полимерных композиций требует знания их свойств при различных температурах (условия хранения, использования, влияние на технологические свойства). Явление криолиза изучалось ранее на примере водных растворов поливинилового спирта (ПВС) в работах [1–4] рассмотрены механизмы криотропного гелеобразования ПВС, а также влияние характеристик полимера и режимов криогенной обработки на структуру и свойства полученных криогелей. Кроме того, в работах [5, 6] изучено поведение ПК на основе ПВС и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) без наполнителей в области температур от 0 до 80 °С.

В данной работе приведены результаты исследований полимерных композиций на основе водных растворов ПВС, КМЦ или полиакриламида (ПАА) при разных температурах и этих же ПК с наполнителем – кварцевым песком. Представляло интерес рассмотреть влияние криогенной обработки на реологические и поверхностные свойства полученных композиций.

Экспериментальная часть

В работе использовали образцы ПАА (г. Обнинск), расчет молекулярной массы проводили по формуле $[\eta]=3,73 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,66}$ при 30 °С, $M=4,8 \cdot 10^5$.

Расчет молекулярной массы ПВС (г. Невинномысск) проводили по формуле $[\eta]=8,86 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,72}$ при 20 °С, $M=2 \cdot 10^5$. Молекулярную массу КМЦ определяли по уравнению $[\eta]=0,233 \cdot 10^{-3} \cdot M^{1,28}$ в 2 % водном растворе NaCl при 20 °С, $M=3,63 \cdot 10^6$. Из зависимости логарифма характеристической вязкости от объемной концентрации водных растворов полимеров определены критические концентрации кроссоверов, равные для ПАА $c_{кр}=1,35$ мас. %, для ПВС $c_{кр}=7$ мас. % и для КМЦ $c_{кр}=5$ мас. %. Полимерные композиции готовили при перемешивании в течение 15 мин с использованием магнитной мешалки, добавляя по каплям в исходный раствор ПВС водный раствор КМЦ (ПК 1) или ПАА (ПК 2), в соотношении 1:1. Затем, по каплям добавляли 1 % водный раствор тетрабората натрия в количестве 1/10 от объема полимерных растворов ПК. Композиции с наполнителем готовили добавлением кварцевого песка в раствор ПВС при перемешивании в количестве 10 % от массы ПК, далее добавляли растворы КМЦ или ПАА и тетрабората натрия. Использовались концентрации полимеров, близкие к критическим.

Исследования при различных температурах проводили, нагревая исходные растворы полимеров до требуемой температуры, далее смешивали растворы в описанном порядке. Для изучения структурирования ПК при температуре -20 °С, образцы получали при $+20$ °С, затем замораживали в течение суток до -20 °С, размораживали при температуре $+20$ °С и измеряли все необходимые параметры. Все измерения осуществляли в течение 36 суток.

Влияние температур и времени структурирования на полимерные композиции оценивали по изменению динамической вязкости, которую определяли на ротационном вискозиметре «Реотест-2.1» с рабочим узлом конус-плита.

Модуль упругости определяли методом пенетрации шарообразного индентора, т. е. проводили измерение глубины его внедрения под нагрузкой в

полимерное тело, что фактически дает значение модуля. Радиус индентора $R=7$ мм. Образцы имели форму цилиндра с диаметром 40 мм и высотой 40 мм. Расчет модуля упругости проводили по формуле [7–9]:

$$G=3F/16h^{3/2}R^{1/2},$$

где F – сила, действующая на индентор, h – глубина внедрения шарообразного индентора радиуса R в плоскую поверхность образца.

Оценку адгезионной прочности проводили по величине работы отрыва металлической пластинки Ст. 3 от поверхности полимерного комплекса под воздействием внешней силы [10, 11] при нормальной силе отрыва, когда угол отрыва равен 90° ,

$$W=F_{\text{отр}}/S,$$

где S – площадь контакта адгезива с субстратом, m^2 , $F_{\text{отр}}$ – работа отрыва, H/m^2 .

Результаты и обсуждение

Выбор реологических методов исследования сделан на основании достаточно высокой чувствительности к изменению структуры полимеров и ПК от времени структурообразования и температуры. На рис. 1 представлены зависимости динамической вязкости от времени структурообразования и температуры для ПК на основе КМЦ и ПВС.

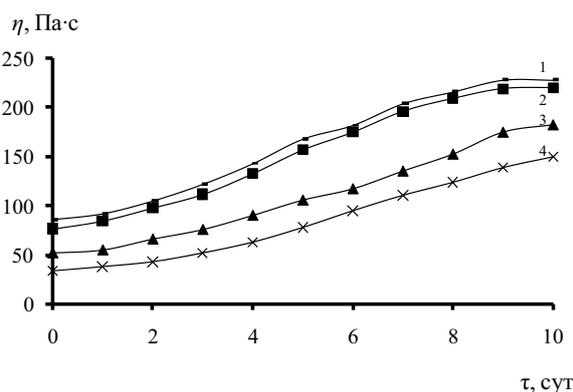


Рис. 1. Изменение динамической вязкости ПК на основе КМЦ и ПВС от времени и температуры: 1) 0; 2) 20; 3) 40; 4) 60 °C

Из полученных результатов видно, что структурообразование ПК с течением времени протекает с увеличением динамической вязкости. Для ПК на основе ПАА и ПВС температурные и временные зависимости имеют такой же характер, но значения вязкости меньше.

Изменения модуля упругости во времени при различной температуре для ПК на основе КМЦ и ПВС представлены на рис. 2.

Анализ полученных зависимостей показывает, что модуль упругости и динамическая вязкость увеличиваются с течением времени для всех образцов, с понижением температуры эти значения становятся выше. По-видимому, это происходит за счет образования дополнительных водородных связей при низких температурах. Аналогичная зависимость наблюдается и для ПК на основе ПАА и ПВС, сле-

дует отметить лишь другой диапазон значения модуля упругости, лежащий в области 100...450 Па.

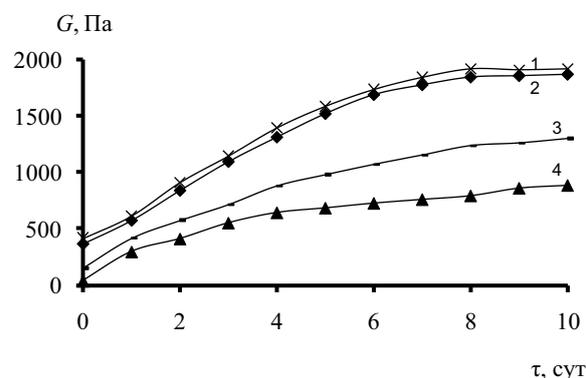


Рис. 2. Изменение модуля упругости ПК на основе КМЦ и ПВС от времени и температуры: 1) 0; 2) 20; 3) 40; 4) 60 °C

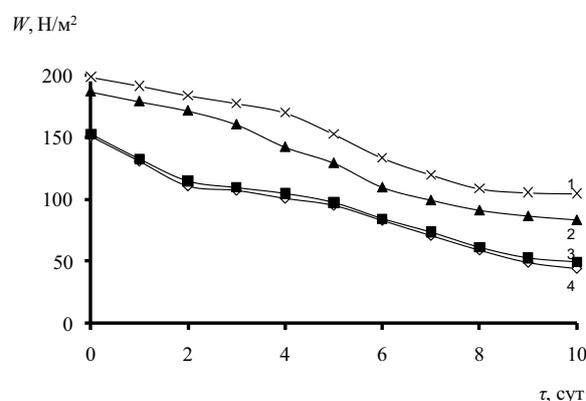


Рис. 3. Изменение работы адгезии ПК на основе КМЦ и ПВС от времени и температуры: 1) 0; 2) 20; 3) 40; 4) 60 °C

Для ПК на основе ПАА и ПВС работа адгезии в исследуемом интервале температур выше (от 200 до 250 H/m^2), чем у ПК на основе КМЦ и ПВС, возможно это происходит за счет образования полимерных глобул меньшего размера, так как молекулярная масса ПАА меньше, чем у КМЦ, и требуется больше силы для отрыва адгезива от металлической пластины.

Результаты зависимости модуля упругости, вязкости и работы адгезии для образцов ПК с наполнителем, в качестве которого использован кварцевый песок, представлены на рис. 4.

Видно, что значения динамической вязкости и модуля упругости наполненных образцов ПК выше, чем у не наполненных и увеличиваются при понижении температуры. А также работа адгезии снижается за счет дополнительного образования водородных связей при низких температурах и роста полимерных глобул на поверхности полимерного тела. По величине работы адгезии их можно расположить в следующем порядке: ПК2 > ПК2* > ПК1 > ПК1* > ПК2*наполненная > ПК1*наполненная, (образцы, обозначенные (*), получены при $-20^\circ C$).

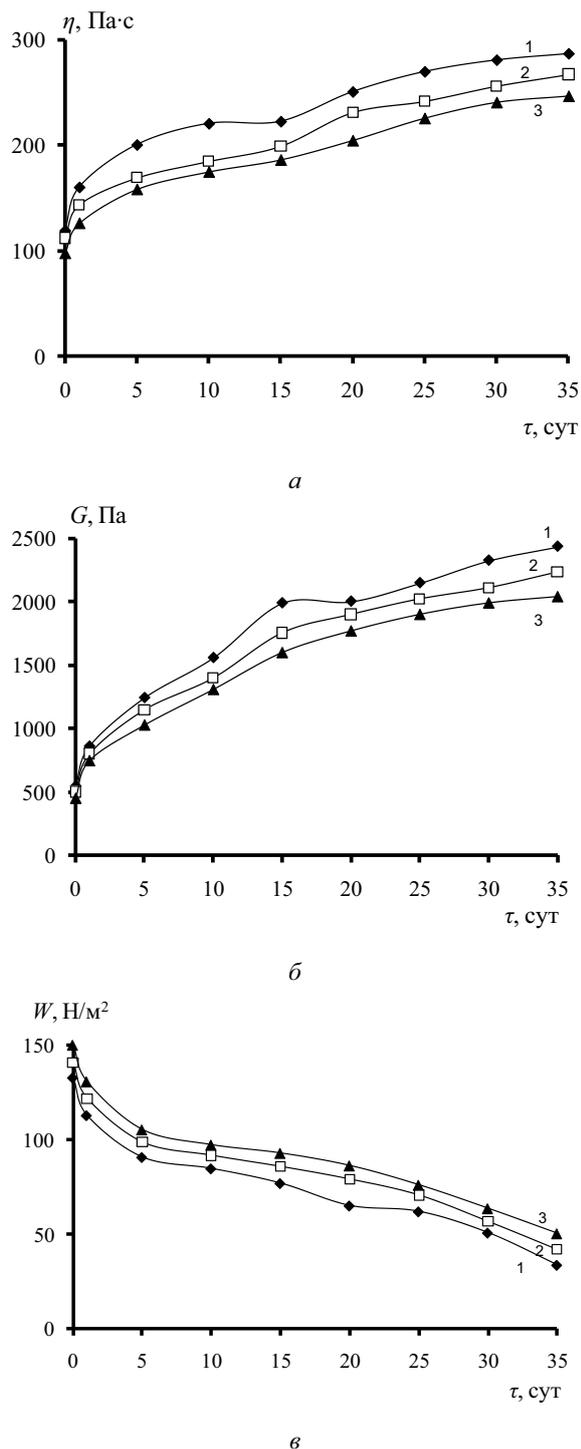


Рис. 4. Зависимость динамической вязкости (а), модуля упругости (б) и работы адгезии (в) от времени и температуры для ПК КМЦ и ПВС с наполнителем – кварцевый песок при: 1) -20°C ; 2) 0°C ; 3) 20°C

Следует отметить, что образцы с наполнителем после замораживания имеют динамическую вязкость выше, чем образцы без замораживания, поскольку с понижением температуры увеличивается количество водородных связей, структура ПК становится более сшитой, причем структурирование продолжается и после размораживания, о чем свидетельствует увеличение динамической вязкости.

В работе было рассмотрено влияние температуры на светопропускание исследуемых полимерных композиций. Интенсивность пропускания в интервале длин волн 350...650 нм определяли на спектрофотометре Uvikon-943. На рис. 5 представлена зависимость коэффициента пропускания от температуры для ПК на основе ПАА и ПВС. Аналогичная зависимость наблюдается и для композиций на основе КМЦ и ПВС.

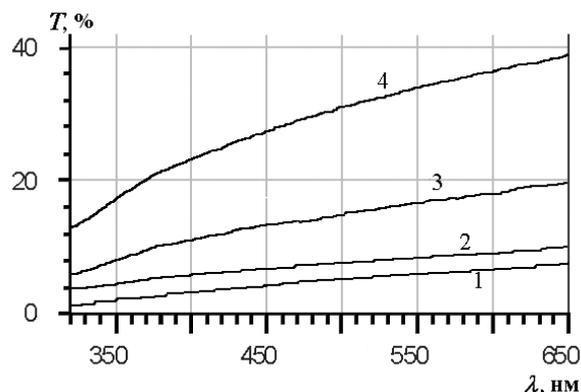


Рис. 5. Зависимость коэффициента пропускания T для образцов ПК на основе ПАА и ПВС от температуры: 1) -20°C ; 2) 0°C ; 3) 20°C ; 4) 40°C

Когда происходит охлаждение полимерных композиций, сначала кристаллизуется чистый растворитель, а растворенные вещества концентрируются в еще жидкой части образца [2]. Подобное криоконцентрирование существенно усиливает взаимодействие полимер-полимер, что приводит к образованию устойчивых узлов сетки криогеля. Поскольку эти процессы протекают в гетерогенной фазе, то после оттаивания получается гетерогенный гель, где под действием кристаллов замёрзшего растворителя формируются поры различной величины и геометрии. Этим, возможно, объясняется уменьшение прозрачности, а, следовательно, и коэффициента пропускания в видимой области спектра образцов, полученных после замораживания и последующего размораживания до температуры $+20^\circ\text{C}$.

Выводы

1. Исследованы реологические и поверхностные свойства полимерных комплексов на основе поливинилового спирта, карбоксиметилцеллюлозы или полиакриламида.
2. Установлено, что с повышением температуры от 0 до 60°C начальные значения динамической вязкости полимерных комплексов уменьшаются от 85 до 35 Па·с, значения модуля упругости от 450 до 50 Па, а работа адгезии возрастает от 150 до 200 H/m^2 .
3. Показано, что полимерные комплексы с наполнителем после размораживания обладают по сравнению с композициями, полученными при 20°C , большей динамической вязкостью на 50...55 Па·с, повышенным на 500...550 Па модулем упругости и меньшей на 15...20 H/m^2 адгезией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лозинский В.И., Вайнерман Е.С., Домотенко Л.В. и др. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи химии. – 1998. – Т. 67. – № 7. – С. 641–655.
2. Лозинский В.И., Вайнерман Е.С., Домотенко Л.В. и др. Характерные особенности замерзания концентрированных водных растворов поливинилового спирта: взаимосвязь со свойствами гидрогелей, получающихся после оттаивания // Коллоидный журнал. – 1989. – Т. 51. – № 4. – С. 685–690.
3. Лозинский В.И., Савина И.Н. Изучение криоструктурирования полимерных систем. 22. Композитные криогели поливинилового спирта, наполненные дисперсными частицами различной гидрофильности и гидрофобности // Коллоидный журнал. – 2002. – Т. 64. – № 3. – С. 372–380.
4. Гуль И.У., Булатникова Л.И., Беляцкая О.Н. и др. Влияние криолиза на структуру жесткоцепных полимеров // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1976. – Т. 18. – № 1. – С. 118–121.
5. Труфакина Л.М., Кудешова Е.Г. Реологические свойства смесей полуразбавленных и концентрированных растворов поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы // Инженерно-физический журнал. – 2003. – Т. 76. – № 3. – С. 35–38.
6. Труфакина Л.М. Вязкоупругость и свойства поверхности смесей водных растворов поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79. – Вып. 12. – С. 2037–2039.
7. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. – М.: Химия, 1978. – 1078 с.
8. Медведева В.В., Мясникова Л.И., Семчиков Ю.Д. и др. Динамика координационных сеток в системе Na-карбоксиметилцеллюлоза – соль Cr^{3+} // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. – 1998. – Т. 40. – № 3. – С. 492–497.
9. Лопатин В.В., Аскадский А.А., Васильев В.Г. и др. Влияние условий получения на релаксационные свойства полиакриамидных гелей // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 2004. – Т. 40. – № 7. – С. 1217–1224.
10. Зимон А.Д. Адгезия плёнок и покрытий. – М.: Химия, 1977. – 352 с.
11. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. – М.: Химия, 1974. – 391 с.

Поступила 21.04.2010 г.

УДК 543.067.2:543.8

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КВЕРЦЕТИНА В ВОДНОЙ СРЕДЕ С АНИЛИНОМ, БЕНЗОАТ-ИОНОМ И НИТРОБЕНЗОЛОМ

А.А. Бондарев, И.В. Смирнов, П.С. Постников*, М.Е. Трусова*, О.А. Мартынюк*

Алтайский государственный медицинский университет, г. Барнаул

E-mail: alex_root@mail.ru

*Томский политехнический университет

E-mail: trusova@tpu.ru

Для объяснения экспериментальных данных повышения чувствительности вольтамперометрического определения кверцетина на органо-модифицированных электродах проведен квантовохимический расчет. Наиболее прочный комплекс кверцетин образует с функциональной группой $-\text{Ph}-\text{COO}^-$ $\Delta G = -53,4$ кДж/моль. Для групп $-\text{Ph}-\text{NH}_2$ $\Delta G = -49,5$ кДж/моль, и для $-\text{Ph}-\text{NO}_2$ $\Delta G = -38,6$ кДж/моль. Полученные результаты по константам комплексообразования согласуются со сравнительными экспериментальными значениями чувствительности при вольтамперометрических определениях кверцетина. Механизм повышения чувствительности объясняется увеличением адсорбции кверцетина на поверхности электродов.

Ключевые слова:

Кверцетин, адсорбция, квантово-химический расчет.

Key words:

Quercetin, adsorption, quantum-chemical calculation.

Введение

Кверцетин, относится к классу полифенольных соединений и входит в группу флавоноидов. Эти соединения широко применяются в медицинской практике и обладают рядом фармакологических свойств – антиоксидантным, капиллярно- и гепатопротекторными а так же противовоспалительным действием. В связи с широким применением актуальна проблема аналитического определения кверцетина в растительном сырье и при контроле качества готовых препаратов [1].

В работе [2] авторами был разработан вольтамперометрический метод определения кверцетина на органо-модифицированных электродах. Показано, что

чувствительность графитовых электродов в значительной степени зависит от вида функциональных групп, используемых для модификации поверхности.

Цель работы – объяснить повышение чувствительности при вольтамперометрическом определении кверцетина на органо-модифицированных электродах за счет повышенной адсорбции вещества на их поверхности.

Материалы и методы

Квантово-химические расчеты структур молекул проводились с использованием метода функционала плотности DFT B3LYP с использованием базиса 6-311G++ (d,p). Использование дополнитель-