РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор
С.В.ВОЛКОВ

Заместители главного редактора
А. Г. БЕЛОУС
В. И. КАЛЬЧЕНКО

Ответственный секретарь
Л. Н. КУЛАГИНА

С. А. АНДРОНАТИ
В. П. АНТОНОВИЧ
В. Н. БЕЛЯКОВ
А. И. ВОВК
В. В. ГОНЧАРУК
Н. Т. КАРТЕЛЬ
В. П. КУХАРЬ
Е. В. ЛЕБЕДЕВ
В. М. ОГЕНКО
А. А. ОМЕЛЬЧУК
Э. В. ПАНОВ
В. И. ПЕХНЬО
А. Ф. ПОПОВ
Н. С. СЛОБОДЯНИК
Ю.И. ТАРАСЕВИЧ
И. О. ФРИЦКИЙ
В. В. ШЕВЧЕНКО
Ю. Г. ШЕРМОЛОВИЧ

Адрес редакции:
Украина, 03680 Киев, просп. академика Палладина, 32-34
Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины
Телефон: (044) 424 03 22; факс: (044) 424 30 70; e-mail: journal@ionc.kiev.ua

Свидетельство о государственной регистрации — серия КВ № 1896, выдано 26.03.96

Оригинал-макет для прямого репродуцирования подготовлен в редакции

Научные редакторы: А.Г. БЕЛОУС, А.И. ВОВК, А.А.ОМЕЛЬЧУК
Редактор П.А. ЕРЕМЕНКО

Сдано в печать 18.11.2016. Формат 84×108/16. Усл. печ. л. 13.44. Уч.-изд. л. 14.11. Тираж 95 экз. Заказ 4794.

Типография ИД "Академпериодика" НАН Украины. 01004, Киев-4, ул. Терещенковская, 4.
Свидетельство субъекта издательской деятельности серии ДК № 544 от 27.07.2001.

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. В. И. ВЕРНАДСКОГО
КИЕВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. ТАРАСА ШЕВЧЕНКО

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 10

Том 82
октябрь
2016

Научный журнал | Основан в январе 1925 года | Выходит 6 раз в год

Зміст

Органічна хімія

ГРЕСЬ О.В., ТОЛСТОВ О.Л., ЛЕБЕДЄВ Є.В. Структура та оптичні властивості композитів полівінілбутираль/ZnO, що одержані золь-гель методом 69

КОБИЛІНСЬКИЙ С.М., РЯБОВ С.В. Сорбція та фотодеструкція метилоранжу в присутності похідних хітозану та діоксиду титану 75

ГОРБАЧ Л.А., БАБКІНА Н.В., ЛУЦИК О.Д., ВОРОНЦОВА Л.О., БРОВКО О.О. Фазова морфологія спінених бінарних поліуретан-поліметакрилатних полімерних матриць 84

КОВАЛЬОВА С.О., СІМУРОВА Н.В., МАЙБОРОДА О.І. Синтез нових фосфорвмісних конденсованих гетероциклічних систем на основі N,N-диметиламіноформамідинових похідних 2-амінотіофену та 2-амінофурану 91

ЦЕБРІЄНКО Т.В., АЛЕКСЄЄВА Т.Т., МЕНЖЕРЕС Г.Я., ОСТАПЮК С.М. ІЧ-спектральне дослідження гелей політитаноксиду та гібридного поліуретану 96

ОРЕЛ Л.А., КОБРІНА Л.В., СІНЕЛЬНІКОВ С.І., РАДЧЕНКО О.А., ШТОМПЕЛЬ В.І., РЯБОВ С.В. Кінетика вивільнення лікарських препаратів з полімерних матриць, що містять похідні β-циклодекстрину 109

БУСЬКО Н.А., ГРИЩЕНКО В.К., БАРАНЦОВА А.В., МИШАК В.Д., ТАНАСА Ф., ЗАНУАГА М., ГУДЗЕНКО Н.В. Вторинні поліамід-поліетиленові суміші з термопластичними блоксополімерами як компатибілізаторами 119

Правила для авторів 128

Содержание

Органическая химия

ГРЕСЬ Е.В., ТОЛСТОВ А.Л., ЛЕБЕДЕВ Е.В. Структура и оптические свойства композитов поливинилбутираль/ZnO, полученных золь-гель методом 69

КОБЫЛИНСКИЙ С.Н., РЯБОВ С.В. Сорбция и фотодеструкция метилоранжа в присутст- вии производных хитозана и диоксида титана 75

ГОРБАЧ Л.А., БАБКИНА Н.В., ЛУЦЫК Е.Д., ВОРОНЦОВА Л.А., БРОВКО А.А. Фазовая морфология вспененных бинарных полиуретан-полиметакрилатных полимерных матриц . . 84

КОВАЛЕВА С.А., СИМУРОВА Н.В., МАЙБОРОДА Е.И. Синтез новых фосфорсодержащих конденсированных гетероциклических систем на основе N,N-диметиламиноформамидиновых производных 2-аминотиофена и 2-аминофурана 91

© Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, 2016

ЦЕБРИЕНКО Т.В., АЛЕКСЕЕВА Т.Т., МЕНЖЕРЕС Г.Я., ОСТАПЮК С.Н. ИК-спектральное исследование гелей полититаноксида и гибридного полиуретана 96

ОРЕЛ Л.А., КОБРИНА Л.В., СИНЕЛЬНИКОВ С.И., РАДЧЕНКО Е.А., ШТОМПЕЛЬ В.И., РЯБОВ С.В. Кинетика высвобождения лекарственных препаратов из полимерных матриц, содержащих производные β-циклодекстрина 109

БУСЬКО Н.А., ГРИЩЕНКО В.К., БАРАНЦОВА А.В., МЫШАК В.Д., ТАНАСА Ф., ЗАНУАГА М., ГУДЗЕНКО Н.В. Вторичные полиамид-полиэтиленовые смеси с термопластичными блок-сополимерами как компатибилизаторами 119

Правила для авторов 128

Contents

Organic Chemistry

GRES' E.V., TOLSTOV A.L., LEBEDEV E.V. Structure and optical properties of the composites polyvinylbutyral/ZnO obtained via sol-gel approach 69

KOBYLINSKYI S.M., RIABOV S.V. Adsorption and photocatalytic degradation of methyl orange in the presence of chitosan derivatives and titanium dioxide 75

GORBACH L.A., BABKINA N.V., LUTSYK O.D., VORONTSOVA L.O., BROVKO O.O. Phase morphology foamed binary polyurethane polymethacrylate polymer matrix 84

KOVALEVA S.A., SIMUROVA N.V., MAIBORODA O.I. Synthesis of new phosphorus-containing fused heterocyclic systems based on N,N-dimethylaminoformamidine of 2-aminothiophene and 2-aminofuran derivatives 91

TSEBRIENKO T.V., ALEKSEEVA T.T., MENZHERES G.Ya., OSTAPYUK S.N. IR-spectral study of the poly(titanium oxide) gels and hybrid polyurethane 96

OREL L.A., KOBRINA L.V., SINELNIKOV S.I., RADCHENKO O.A., SHTOMPEL V.I., RIABOV S.V. The study of the kinetics of release of drugs from polymer matrices containing β-cyclodextrin derivatives 109

BUSKO N.A., GRISCHENKO V.K., BARANTSOVA A.V., MYSHAK V.D., TANASA F., ZANUAGA M., GUDZENKO N.V. New recycled polyamide-polyethylene blends with termoplastic block copolymers as compatibilizers 119

Rules for authors 128

УДК 678.82:678.046.7:54.057

Е.В.Гресь, А.Л.Толстов, Е.В.Лебедев

СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЬ/ZnO, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ–ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Харьковское шоссе, 48, Киев, 02160, Украина
** e-mail: h_gres@mail.ru*

Золь–гель методом получены ZnO-содержащие полимерные нанокомпозиты с улучшенными оптическими свойствами. Предложенный метод позволяет получать оптически прозрачные полимерные системы, в которых наночастицы ZnO со средним размером около 3 нм равномерно распределены в матрице поливинилбутираля (ПВБ). При концентрации наночастиц ZnO 1 % мас. и толщине слоя композита <100 мкм прозрачность композитов в видимой области спектра составляет более 95 %, тогда как поглощение УФ-излучения в спектральном диапазоне 320—390 нм достигает 48 %. Увеличение содержания ZnO не способствует дальнейшему росту УФ-абсорбционной активности композиционных систем, что, вероятно, связано с агрегацией частиц активного нанонаполнителя.

Ключевые слова: полимерные композиты, ZnO, структура, оптические свойства.

ВВЕДЕНИЕ. Среди многочисленных оксидов металлов значительное внимание уделяется оксиду цинка и полимерным композиционным материалам на его основе [1]. Это связано с множеством их преимуществ, основными из которых являются простота синтеза, хорошие оптические, люминесцентные и радиопоглощающие свойства, улучшенная теплопроводность, термостойкость, стойкость к ионизирующему излучению, высокие механические характеристики [2]. Совокупность указанных характеристик позволяет использовать ZnO и ZnO-содержащие материалы при изготовлении солнечных батарей, сенсоров, пьезоэлектрических устройств, электроакустических преобразователей, светоизлучающих устройств и светочувствительных детекторов, УФ-экранирующих композиций, фотокатализаторов, мембран, бактерицидных и фунгицидных добавок.

Углубленное исследование ZnO-содержащих полимерных композитов в существенной мере обусловлено их улучшенными оптическими, в частности люминесцентными и УФ-абсорбционными, свойствами. Использование золь–гель метода, вследствие своей простоты, является очень перспективным при синтезе многофункциональных полимерных композитов, содержащих ZnO. Инфильтрация прекурсора ZnO в полистирольную матрицу с последующей обработкой при повышенной температуре позволяет получить композитные пленки, обладающие иризацией (характерное изменение цвета поверхности исследуемого материала в зависимости от угла наблюдения) [3]. Композиты, полученные прививкой полистирола на поверхность наночастиц ZnO, синтезированных золь–гель методом в присутствии полиэтиленгликоля, обладают заметной фотокаталитической активностью [4]. Фотополимеризацией метилметакрилата, 2-гидроксиэтилметакрилата и метакрилированных наночастиц ZnO (до 20 % мас.) были получены композиционные материалы с высокой прозрачностью в видимой области спектра и абсорбирующие УФ-излучение в диапазоне длин волн $\lambda < 350$ нм [5]. Бионанокомпозиты, полученные традидиционным

© Е.В.Гресь, А.Л.Толстов, Е.В.Лебедев, 2016

in-situ золь–гель синтезом из дисперсий наночастиц ZnO (размер 28 нм, 60 % мас.) и карбоксиметилхитозана, обладают бактерицидной активностью и УФ-экранирующими свойствами (поглощение достигает 87 %) при их использовании в качестве покрытий целлюлозных волокон [6]. Полимерные покрытия, полученные на основе дисперсий гидрофобилизованного высокодисперсного ZnO, обладают как улучшенными водоотталкивающими свойствами, так и УФ-экранирующей функцией (поглощение достигает 55 % при $\lambda < 350$ нм) при сохранении высокой оптической прозрачности для видимого излучения (88 %) [7].

Анализ литературы свидетельствует, что высокая УФ-абсорбционная активность характерна для композитов с содержанием ZnO более 5 % мас. С целью улучшения УФ-абсорбционной активности ZnO нами была предпринята попытка уменьшить концентрацию и размер наночастиц активного наполнителя и обеспечить их равномерное распределение в матрице полимера. На основе анализа существующих методов золь–гель синтеза наночастиц ZnO был разработан новый метод, позволяющий синтезировать достаточно стабильные дисперсии ZnO для их последующего применения при получении полимерных композитов. В качестве полимерной матрицы был использован поливинилбутираль, обладающий высокой прозрачностью и улучшенными пленкообразующими характеристиками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Использовали $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (98 %), изопропанол марки х.ч., поливинилбутираль, триэтаноламин (ТЭОЛА, 98 %). Синтез золя ZnO проводили растворением навески $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в изопропаноле, после чего температуру поднимали до 60 °С, вводили раствор ТЭОЛА (молярное соотношение Zn^{2+}/ТЭОЛА = 1/2) и смесь перемешивали в течение 5 ч. Полученный прозрачный золь ZnO применяли для синтеза полимерных композитов. Стабильность золя не превышает 72 ч, после чего отмечается выпадение осадка ZnO. Полимерные композиты получали смешением золя ZnO и 16 %-го раствора ПВБ в изопропаноле, вакуумированием полученной смеси и ее поливом на силиконированную стеклянную подложку. Полученные пленки полимерных композитов имеют толщину 80—100 мкм. Содержание цинксодержащего прекурсора (в пересчете на ZnO) в ПВБ составляло 0.5—4 % мас.

Спектральные исследования проводили на ИК-спектрометре TENSOR-37 фирмы Bruker в диапазоне 4000—400 $см^{-1}$ с Фурье-преобразованием, рентгенофазовый анализ в широких углах — на дифрактометре ДРОН-4-07 с использованием CuK_α-излучения, монохроматизированного Ni-фильтром. Микрофазовая структура исследована методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей с помощью рентгеновской камеры КРМ-1. Абсорбцию УФ-излучения исследовали в спектральном диапазоне измерений 320—390 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Согласно известным данным, синтез наночастиц ZnO в спиртовых средах реализуется как традиционный гидролиз под действием H_2O [8], причем спирты в большинстве случаев выполняют стабилизирующую функцию, подавляя процессы агрегации образующихся кластеров и первичных наночастиц ZnO. В общем виде схему золь–гель синтеза ZnO можно представить следующим образом:

$$Zn^{2+} + H_2O \rightarrow ZnO_{(кластеры)} + Zn^{2+} + \\ + H_2O \rightarrow ZnO_{(наночастицы)}.$$

Поливинилбутираль, использованный в качестве полимерной матрицы, как известно из литературы, представляет собой тройной сополимер винилбутираля, винилового спирта и винилацетата, с приблизительным соотношением мономерных фрагментов 78—80, 18—19 и < 2 % [9]. Как результат, его структура достаточно сложна, что видно по ИК-спектру исходной полимерной матрицы и композитов на ее основе (рис. 1). Действительно, на ИК-спектре образца исходного ПВБ (рис. 1, кривая *1*) были индентифицированы типичные для винилбутиральных фрагментов полосы поглощения νC–H при 2957, 2942, 2920, 2872 и 2855 $см^{-1}$, δC–H при 1434 и 1379 $см^{-1}$, νC=O при 1138 $см^{-1}$ и νC–O–C с максимумом при 1001 $см^{-1}$ [10]. Свидетельством наличия в стру-

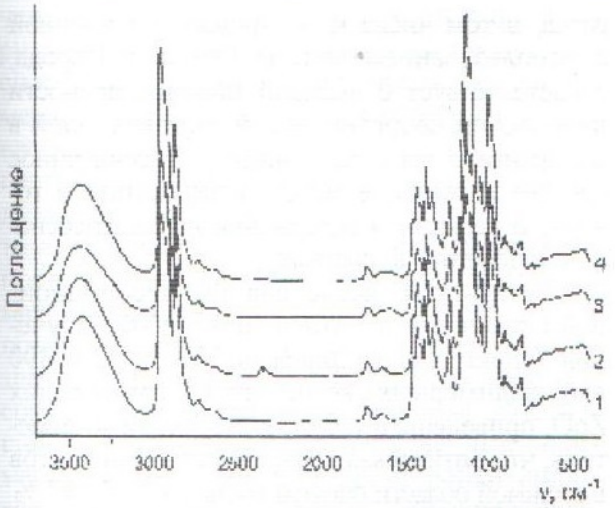


Рис. 1. ИК-спектры поглощения образцов ПВБ (*1*) и нанокомпозитов на его основе с содержанием ZnO, % мас.: 0.5 (*2*), 1 (*3*) и 4 (*4*).

ктуре ПВБ мономерных единиц винилового спирта является наличие полос поглощения νOH с максимумом при 3427 $см^{-1}$, δC–H при 1413 $см^{-1}$, а также полосы νC–O с максимумом при 1008 $см^{-1}$. За наличие минимальной доли винилацетатных звеньев в структуре ПВБ отвечает малоинтенсивная полоса νC=O сложноэфирных групп с максимумом при 1736 $см^{-1}$. Определенный уровень гидрофильности матрицы обусловливает появление на спектре поглощения полосы νOH адсорбированных молекул H_2O с максимумом ~1645 $см^{-1}$. Введение золя наночастиц ZnO не приводит к значительным изменениям в ИК-спектрах композитов вследствие невысокой реакционной способности полимерной матрицы. Косвенно о наличии нанонаполнителя (при его концентрации ≥ 1 % мас.) в матрице ПВБ свидетельствует уширение полосы νOH с появлением плеча ~3300 $см^{-1}$, что означает увеличение доли гидроксильных групп, "связанных" водородными связями. Идентификация полосы валентных колебаний связи Zn–O ($\nu \approx 480$ $см^{-1}$ [11]) в спектрах полученных нанокомпозитов затруднена вследствие невысокой концентрации неорганической составляющей в образцах. Кроме того, отмечается появление на спектрах нанокомпозитов полос при $\nu = 1596$ $см^{-1}$ и появление плеча в низкочастотной части полосы с $\nu = 1409$ $см^{-1}$, что связано с образованием в системе CH_3COO^--анионов как результат частичного гидролиза винилацетатных групп в структуре ПВБ матицы.

Исследование фазовой структуры образцов композитов на примере системы с промежуточной концентрацией ZnO (ПВБ—$ZnO^{1.0}$) проведено с использованием рентгенофазового анализа. Рентгенограмма широкоуглового рассеивания рентгеновских лучей ПВБ—$ZnO^{1.0}$ представлена на рис. 2.

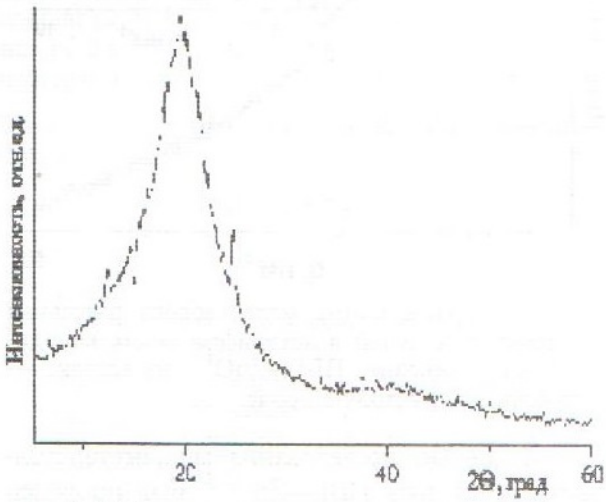


Рис. 2. Дифрактограмма широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей образца ПВБ—$ZnO^{1.0}$.

Полученная композиционная система характеризуется смешанной фазовой структурой с широким аморфным "гало" в диапазоне углов $2\Theta = 13—28^\circ$ и малоинтенсивными рефлексами кристаллической фазы в диапазоне углов $2\theta = 30—40^\circ$. Малоинтенсивные максимумы с угловым положением 31.0, 33.8 и 37.5° обусловлены присутствием в структуре наночастиц ZnO упорядоченных областей с кристаллической решеткой вюрцита (согласно литературным данным рефлексы кристаллической решетки вюрцита имеют угловое положение 2Θ 31.4 (100), 34.0 (002) и ~36.5° (101) [12]). Кроме того, на дифрактограммах отмечены сигналы при 2Θ, равном 24.7 и 26.4°. Рефлекс с угловым положением $2\Theta = 24.7^\circ$ связан с присутствием в составе композита нитрата цинка, не подвергшегося гидролизу в

процессе получения золя оксида цинка [13], тогда как второй сигнал при $2\Theta = 26.4^{\circ}$, по-видимому, обусловлен наличием в полимерном композите комплекса Zn^{2+}—ТЭОЛА [14].

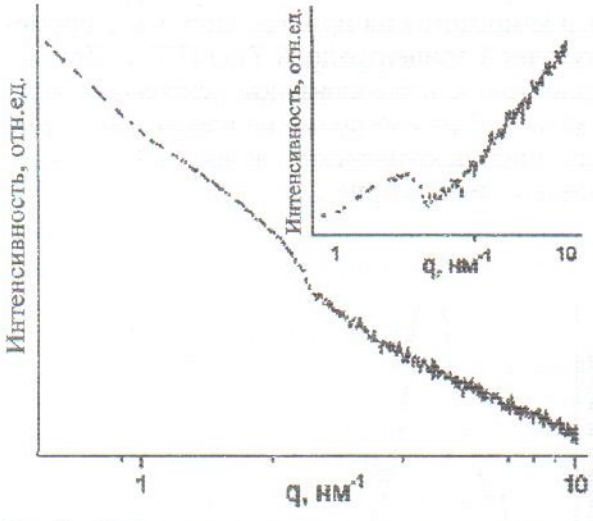


Рис. 3. Дифрактограмма малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в логарифмических координатах для композита ПВБ—$ZnO^{1.0}$, на вставке — полученная по методу Порода.

С целью исследования микрогетерогенности композита ПВБ—$ZnO^{1,0}$ был проведен рентгенофазовый анализ в малых углах (рис. 3). Применение метода Гюнье позволяет рассчитать среднеквадратичный радиус областей гетерогенности (радиус гирации, R_g) в структуре нанокомпозита ПВБ—$ZnO^{1.0}$, применяя сферическую модель формы частиц ZnO. Рассчитанная по данным малоугловой рентгенографии величина R_g составляет ~1.2 нм, исходя из которой был рассчитан средний размер наночастиц ZnO, равный ~3.1 нм. Используя метод Порода [15], также был вычислен средний размер наночастиц ZnO, который составляет 3.06 нм, что полностью подтверждает ранее полученные данные.

При анализе логарифмической зависимости $I(q)$ от q можно оценить среднее расстояние между частицами дисперсной фазы. Расчеты показали, что расстояние между наночастицами ZnO в матрице ПВБ составляет 52 нм. Необходимо отметить, что отсутствие четко выраженного максимума на рентгенограмме образца, в том числе и на кривых, полученной с использованием метода Гюнье и Порода, свидетельствует о высокой полидисперсности наночастиц неорганической составляющей в композите, а характер кривых и рассчитанное среднее расстояние между наночастицами говорит о невысоком содержании нанодисперсного компонента в системе.

Результаты исследования абсорбционной активности по отношению к УФ-излучению (спектральный диапазон УФ–А, 320—390 нм) полимерных композитов, содержащих ZnO, приведены в таблице. Необходимо отметить, что оптическая прозрачность композитов в видимой области спектра составляет 95—97 %.

Полученные данные свидетельствуют о том, что исходный ПВБ в незначительной мере проявляет УФ-абсорбционную активность (поглощение до 5 %), что, видимо, связано с рассеянием излучения вследствие неровностей поверхности пленочных композитов, образующихся в процессе их формования. Наличие 0.5 % мас. наночастиц способствует увеличению поглощения УФ-излучения до 16 %. Дальнейшее увеличение концентрации ZnO обеспечивает резкое повышение абсорбции УФ-излучения композитом до 49 %. Последующий рост концентрации неорганической составляющей не приводит к заметному повышению УФ-абсорбционной активности систем, что может быть связано с началом агрегации наполнителя в полимерной матрице в процессе формирования пленочных образцов.

Абсорбция УФ-излучения пленками композитов ПВБ—ZnO

Образец	I, мВт/см^2	ΔI, мВт/см^2	Поглощение, %
—	0.578	—	—
ПВБ	0.550	0.028	4.8
ПВБ—$ZnO^{0.5}$	0.487	0.091	15.7
ПВБ—$ZnO^{1.0}$	0.302	0.276	47.8
ПВБ—$ZnO^{4.0}$	0.261	0.317	54.8

ВЫВОДЫ. Таким образом, результаты проведенной работы свидетельствуют об эффективности предложенного способа полу-

чения золя ZnO и композиционных полимерных наносистем на основе высокодисперсного ZnO и поливинилбутираля. Эти полимерные нанокомпозиты представляют собой наночастицы ZnO размером около 3 нм, диспергированные в полимерной матрице. Использование упрощенного метода золь–гель синтеза наночастиц ZnO в спиртовой среде с последующим их введением в полимерную матрицу позволяет получать полимерные композиты, характеризующиеся оптической прозрачностью в видимой области спектра и высокой абсорбционной активностью по отношению к УФ-излучению. Полученные полимерные нанокомпозиты могут найти широкое применение в качестве УФ-экранирующих покрытий в машино- и приборостроении.

СТРУКТУРА ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ ПОЛІВІНІЛБУТИРАЛЬ/ZnO, ЩО ОДЕРЖАНІ ЗОЛЬ–ГЕЛЬ МЕТОДОМ

О.В.Гресь*, О.Л.Толстов, Є.В.Лебедєв

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, Київ, 02160 Україна
** e-mail: h_gres@mail.ru*

Золь–гель методом одержані ZnO-вмісні полімерні нанокомпозити з покращеними оптичними властивостями. Запропонований метод дозволяє одержувати оптично прозорі полімерні системи, в яких наночастинки ZnO із середнім розміром близько 3 нм рівномірно розподілені в матриці полівінілбутиралю (ПВБ). При концентрації наночастинок ZnO 1 % мас. і товщині шару композиту < 100 мкм прозорість композитів у видимій області спектру складає більш 95 %, тоді як поглинання УФ-випромінювання у спектральному діапазоні 32—390 нм досягає 48 %. Збільшення вмісту ZnO не сприяє подальшому зростанню УФ-абсорбційної активності композиційних систем, що пов'язане з агрегацією частинок активного нанонаповнювача.

Ключові слова: полімерні композити, ZnO, будова, оптичні властивості.

STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF THE COMPOSITES POLYVINYLBUTYRAL/ ZnO OBTAINED VIA SOL–GEL APPROACH

E.V.Gres*, A.L.Tolstov, E.V.Lebedev

Institute of Macromolecular Chemistry of the National Academy Sciences of Ukraine, 48 Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine
** e-mail: h_gres@mail.ru*

ZnO-containing polymer nanocomposites with enhanced optical properties have been obtained via sol-gel approach. Proposed method allows to produce optically transparent polymer systems with ZnO of 3 nm in a size, which are well-dispersed in polyvinylbutyral matrix. The composite film with a thickness of <100 μm and ZnO content of 1 wt % is characterized by transparency of 95 % in visible region and UV absorbance as high as 48 %. Follow increasing ZnO content do not increase UV-absorbing characteristics of the composite systems probably because of aggregation of particles of the active nanofiller.

Keywords: polymer composites, ZnO, structure, optical properties.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Madelung O.* Semiconductors: Data Handbook. -2004.
2. *Tolstov A.L., Gres O.V.* Polymeric systems containing nano- and microstructured zinc oxide // Theoret. Experim. Chem. -2013. **-48**, № 6. -P. 353–366.
3. *Abramova V., Sinitskii A.* Large-scale ZnO inverse opal films fabricated by a sol–gel Technique // Superlattices and Microstructures. -2009. **-45**. -P. 624–629.
4. *Hong R.Y., Li J.H., Chen L.L.* Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles // Powder Technology. -2009. **-189**. -P. 426–432.
5. *Huang H.-C., Hsieh T.-E.* Preparation and characterization of higly tranaparent UV-curable ZnO-acrylic nanocomposites // Ceram. Int. -2010. **-36**. -P. 1245–1251.
6. *Shafei A. El., Abou-Okeil A.* ZnO/carboxymethyl chitosan bionano-composite to impart antibacterial and UV protection for cotton fabric // Carbohydrate Polym. -2011. **-83**. -P. 920–925.
7. *Tigges B., Möller M., Weichold O.* ZnO nanoparticle-containing emulsions for transparent, hydrophobic UV-absorbent films // J Colloid Interface Sci. -2010. **-345**, № 1. -P. 41–45.
8. *Lee S., Jeong S., Kim D.* Effect of water content in ethylene glycol solvent on the size of ZnO // Superlattices and Microstructures. -2008. **-43**. -P. 330–339.
9. *Striegel A.M.* Determining the vinyl alcohol distribution in poly(vinyl butyral) using normal-phase gradient polymer elution chromatography // J. Chromatography A. -2002. **-971**. -P. 151–158.
10. *Hajian M., Koohmareh G.A., Rastgoo M.* Investigation of factors affecting synthesis of polyvinyl bu-

tyral by Taguchi method // J. Appl. Polym. Sci. -2010. -**115**. -P. 3592–3597.

11. *Khan Z.R., Khan M.S., Zulfequar M.* Optical and structural properties of ZnO thin films fabricated by sol–gel method // Mater. Sci. Appl. -2011. -**2**. -P. 340–345.
12. *Aimable A., Buscaglia M.T., Buscaglia V., Bowen P.* Polymer-assisted precipitation of ZnO nanoparticles with narrow particle size distribution // J. Eur. Ceram. Soc. -2010. -**30**. -P. 591–598.
13. *Bangaru S., Revathi P., Muralidharan G.* Developing Suitable Sensitive Compound Semiconductor Materials Doped by Transition Metals for Occupational Thermoluminescence Dosimetry // Adv. Optoelectronic Mater. -2013. -**1**, № 3. -P. 40–47.
14. *Conterosito E., Croce G., Palin L.* Design and understanding of solid-state and crystalline materials // Cryst. Eng. Comm. -2012. -**14**, № 13. -P. 4472–4477.
15. *Pajak L., Pierska-Piech B., Mrowiec-Bialon J.* Gold nanoparticlesas efficient antimicrobial agents // Fibres and Textiles. -2005. -**13**,№ 5. -P. 69–74.

REFERENCES

1. Madelung O. *Semiconductors: Data Handbook*, 2004.
2. Tolstov A.L., Gres O.V. Polymeric systems containing nano- and microstructured zinc oxide. *Theoret. Experim. Chem.* 2013. **48**(6): 353.
3. Abramova V., Sinitskii A. Large-scale ZnO inverse opal films fabricated by a sol–gel technique. *Superlattices and Microstructures.* 2009. **45**: 624.
4. Hong R.Y., Li J.H., Chen L.L. Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles. *Powder Technology.* 2009. **189**: 426.
5. Huang H.-C., Hsieh T.-E. Preparation and characterization of higly tranaparent UV-curable ZnO-acrylic nanocomposites. *Ceramics International.* 2010. **36**: 1245.
6. Shafei A. El., Abou-Okeil A. ZnO/carboxymethyl chitosan bionano-composite to impart antibacterial and UV protection for cotton fabric. *Carbohydrate Polymers.* 2011. **83**: 920.
7. Tigges B., Moller M., Weichold O. ZnO nanoparticle-containing emulsions for transparent, hydrophobic UV-absorbent films. *J Colloid Interface Sci.* 2010. **345**(1): 41.
8. Lee S., Jeong S., Kim D. Effect of water content in ethylene glycol solvent on the size of ZnO. *Superlattices and Microstructures.* 2008. **43**: 330.
9. Striegel A.M. Determining the vinyl alcohol distribution in poly(vinyl butyral) using normal-phase gradient polymer elution chromatography. *J. Chromatography A.* 2002. **971**: 151.
10. Hajian M., Koohmareh G.A., Rastgoo M. Investigation of factors affecting synthesis of polyvinyl butyral by Taguchi method. *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. **115**: 3592.
11. Khan Z.R., Khan M.S., Zulfequar M. Optical and Structural Properties of ZnO Thin Films Fabricated by Sol–Gel Method. *Mater. Sci. Appl.* 2011. **2**: 340.
12. Aimable A., Buscaglia M.T., Buscaglia V., Bowen P. Polymer-assisted precipitation of ZnO nanoparticles with narrow particle size distribution. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. **30**: 591.
13. Bangaru S., Revathi P., Muralidharan G. Developing Suitable Sensitive Compound Semiconductor Materials Doped by Transition Metals for Occupational Thermoluminescence Dosimetry. *Adv. Optoelectronic Mater.* 2013. **1**(3): 40.
14. Conterosito E., Croce G., Palin L. Design and understanding of solid-state and crystalline materials. *Cryst. Eng. Comm.* 2012. **14**(13): 4472.
15. Pajak L., Pierska-Piech B., Mrowiec-Bialon J. Gold nanoparticlesas efficient antimicrobial agents. *Fibres and Textiles.* 2005. **13**(5): 69.

Поступила 01.07.2016

УДК 544.723.2: 547.995: 547.97

С.М.Кобилінський*, С.В.Рябов

СОРБЦІЯ ТА ФОТОДЕСТРУКЦІЯ МЕТИЛОРАНЖУ В ПРИСУТНОСТІ ПОХІДНИХ ХІТОЗАНУ ТА ДІОКСИДУ ТИТАНУ

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48, Київ,02160, Україна
** e-mail : sergiy.kobylinskiy@gmail.com*

Досліджено сорбційну здатність карбоксилвмісних похідних хітозану (малеоїл- та трикарбоксибензоїлхітозану) щодо метилоранжу (МО). Встановлено, що сорбційна ємність цих сполук порівняно з хітозаном (35 мг/г) зростала більш ніж удесятеро та змінювалася від 373 до 599 мг/г. На підставі спектроскопічних даних показано можливість утворення на поверхні сорбентів *H*- та *J*-агрегатів МО. На частково заміщеному малеоїлхітозані утворюються *J*-агрегати, на повністю заміщеному — переважно *H*-агрегати, а на трикарбоксибензоїлхітозані — обидва типи агрегатів. Показано, що на останніх двох похідних сорбція відбувається за рахунок протонування атома азоту МО. Вивчено вплив частково заміщеного малеоїлхітозану (ступінь заміщення 0.5) на перебіг фотодеструкції МО у присутності діоксиду титану; при цьому спостерігалось поліпшення його фотокаталітичної здатності. Для значного зниження концентрації МО в розчині достатньо 30-хвилинного опромінення.

Ключові слова: метилоранж, фотодеструкція, діоксид титану, карбоксилвмісний хітозан.

ВСТУП. Метиловий оранжевий належить до класу азобарвників, які широко використовуються в різних галузях промисловості — текстильній, поліграфічній, паперовій, фармацевтичній, харчовій. При цьому близько 15 % барвників потрапляють у промислові стічні води [1, 2]. Більшість барвників є токсичними [3, 4], тому забруднення ними несе в собі серйозну загрозу довкіллю. Для видалення барвників зі стічних вод застосовують фотохімічну та біологічну деградацію, коагуляцію, хімічне окиснення, обернений осмос, мембранну фільтрацію, адсорбцію [5–15]. Фотохімічну деструкцію органічних молекул досліджують за допомогою різноманітних напівпровідників — Ag_2O, TiO_2, ZnO, Cu_2O, CuO та їх композитів з полімерами, зокрема хітозаном [16—22]. Наявність полімерів у композитах дає змогу збільшити ефективність фотокаталізу за рахунок поліпшення сорбційної здатності, усунення рекомбінації електронів та дірок, крім того, можливе підвищення ефективності деструкції під дією видимого та сонячного світла [3, 20, 21]. Для поліпшення сорбційної здатності хітозану, відносно невисокої щодо МО — 10–30 мг/г [23], проводили його хімічну модифікацію різноманітними органічними та неорганічними сполуками, зокрема четвертинною амонійною сіллю [24], етилендіамінними [25] та поліетиленімінними групами [26], β-циклодекстрином [27], γ-Fe_2O_3 [28], Fe_3O_4 [29]. У представленій роботі досліджено сорбцію МО на карбоксилвмісних похідних хітозану та можливість їх застосування для прискорення фотодеструкції у присутності діоксиду титану.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Використовували матеріали: хітозан (низькомолекулярний), TiO_2 (анатаз, 325 mesh), піромелітовий діангідрид (Aldrich), малеїновий ангідрид (Fluka). Синтез N-малеоїлхітозану (МХ) і N-(2,4,5-трикарбоксибензоїл)-хітозану (ТБХ) описано в роботі [30]. Ступінь заміщення в МХ становив 0.5 і 1, відповідні похідні позначено як МХ-0.5 і МХ-1. Зразок МХ-0.5—HCl отримували протонуванням вихідного зразка 0.1 н. розчином HCl.

Методика дослідження сорбційних влас-

© С.М.Кобилінський, С.В.Рябов, 2016

тивостей була такою: до розчину МО з концентрацією від 12 до 1000 мг/л додавали наважку сорбенту 50 мг і перемішували упродовж 24 год, після чого суспензію центрифугували 5 хв при швидкості 4400 об/хв. При дослідженні кінетики сорбції проби відбирали через певний проміжок часу і також центрифугували. Концентрацію МО визначали при 464 нм за калібрувальним графіком, на УФ-спектрофотометрі Shimadzu UV-2400PC. Сорбційну ємність визначали за формулою:

$$A = (C_п - C_р)\cdot V/m,$$

де $C_п$, $C_р$ — початкова і рівноважна концентрації метилоранжу; V — об'єм розчину (20 мл); m — наважка сорбенту, г.

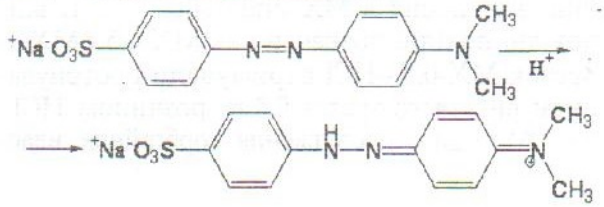
Для опису і розрахунку параметрів сорбції використовували рівняння Ленгмюра:

$$C_р/A = C_р/A_m + 1/(A_m\cdot K),$$

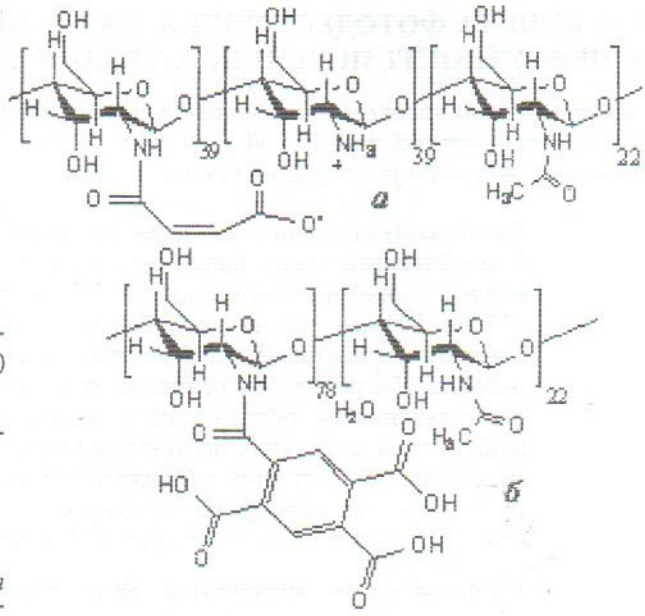
де A — сорбційна ємність у певній точці; A_m — максимальна сорбційна ємність; K — константа сорбції.

Фотокаталітичні властивості досліджували при опроміненні УФ-лампою (ЕВТ-0,1, 26 Вт, 365 нм) за наступною методикою. В колбу на 25 мл поміщали 8 мл суспензії TiO_2 з концентрацією 4 г/л, наважку N-малеоїлхітозану (10 –40 мг) та розчин МО (1000 мг/л) для створення концентрації від 30 до 270 мг/л. Загальний об'єм суспензії доводили водою до 16 мл. Одержану суспензію опромінювали протягом 220 хв, відбираючи через певні проміжки часу проби для аналізу на вміст МО. Побудовано кінетичні криві в координатах C/C_0 від t, де C_0 та C — концентрація МО початкова та в момент часу t відповідно.

Вивчення процесів сорбції проводили з використанням метилового оранжевого та карбоксилвмісних похідних хітозану. Будова метилоранжу в нейтральному та кислому середовищі представлена на схемі:



Структурна формула N-малеоїлхітозану зі ступенем заміщення 0.5 (*а*) і N-(2,4,5-трикарбоксибензоїл)хітозану (*б*) має вигляд:



Ізотерми сорбції МО на хітозані та його карбоксилвмісних похідних наведено на рис. 1. Значення сорбційної ємності для хітозану при насиченні становило 35 мг/г (крива *1*), для похідних — 373, 415, 599 м/г (криві *2–4* відповідно). Залежно від типу сорбенту зв'язування МО може відбуватися за ра-

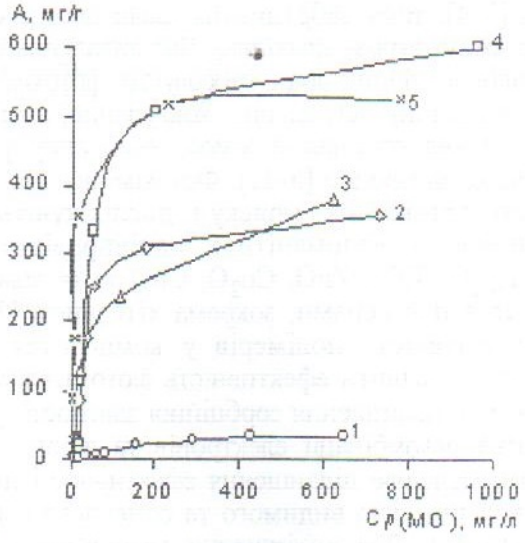


Рис. 1. Ізотерми сорбції МО на хітозані (*1*), МХ-0.5 (*2*), МХ-1 (*3*), ТБХ (*4*), МХ-0.5-HCl (*5*).

хунок електростатичної, гідрофобної або π–π-взаємодії, ван-дер-ваальсових чи водневих зв'язків [31–33]. На заряджених молекулах сорбція здійснюється переважно за рахунок електростатичної взаємодії негативно зарядженої молекули МО та позитивно зарядженої поверхні сорбенту. У випадку хітозану МО, ймовірніше, зв'язується за рахунок водневих зв'язків, що зумовлюється малою концентрацією заряду на його поверхні.

Для одержаних похідних хітозану відмінність полягала в тому, що для МХ-0.5 зв'язування відбувалося за рахунок електростатичної взаємодії Хіт–NH_3^+••$^-$$_3$OS–МО, а для МХ-1 і ТБХ — завдяки протонуванню атомів азоту азогрупи, що підтверджується спектроскопічними даними. При невисокому ступені заповнення поверхні молекулами МО зв'язування проходило краще для МХ-0.5, натомість максимальна сорбційна ємність була вищою для ТБХ внаслідок більшої кількості карбоксильних груп. На МХ-0.5—HCl сорбція значно поліпшувалася за рахунок іонного обміну — заміщення аніонів хлору на аніони МО (рис. 1, крива *5*). Подібні результати одержано в роботах [23, 34] при дослідженні сорбції МО на зшитому та протонованому хітозані та на вихідному хітозані при pH 4, коли аміногрупи є частково протонованими. Для протонованого та зшитого хітозану максимальна сорбційна ємність становила 89.3 мг/г і майже не залежала від кислотності середовища, а для вихідного хітозану (9.9 мг/г) вона зменшувалася майже втричі при підвищенні pH до 9 [34].

Для встановлення форм МО, утворених на поверхні сорбенту, і механізму сорбції досліджено їхні інфрачервоні спектри. Різний механізм зв'язування молекул МО можна встановити за даними ІЧ-спектроскопії, оскільки відбуваються суттєві зміни в спектрі при протонуванні барвника (рис. 2). Зокрема, поява смуг при 1623, 1600, 1546 і 1529 $см^{-1}$ (спектр 2) замість 1608, 1521, 1446 $см^{-1}$, які відносяться до ν(C–C) кілець вихідного МО (спектр 1), свідчить про утворення хіноїдної структури. Перехід сульфогрупи з сольової форми в кислотну фіксується за зміною форми, інтенсивності та кількості смуг у діапазоні 1116—1265 $см^{-1}$ (асиметричні й симетричні ν(S=O) та 611—622 $см^{-1}$ ν(S–O)).

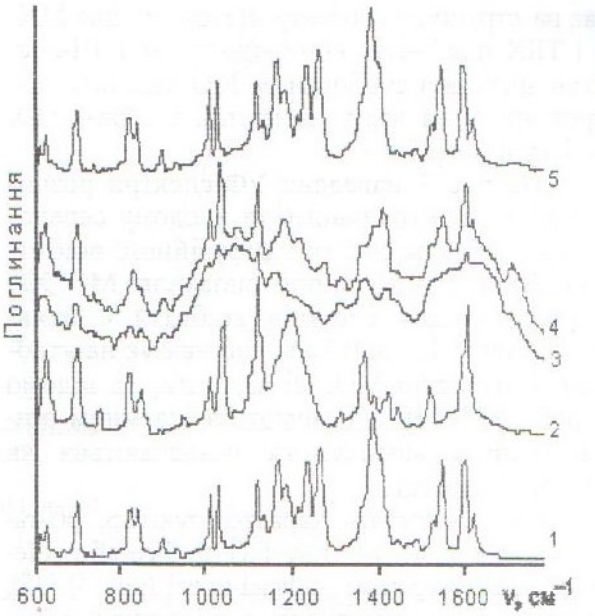


Рис. 2. ІЧ-спектри зразків МО·HCl (*1*), МО (*2*), МХ-0.5—МО (232 мг/г) (*3*), МХ—МО (237 мг/г) (*4*), ТБХ—МО (508 мг/г) (*5*).

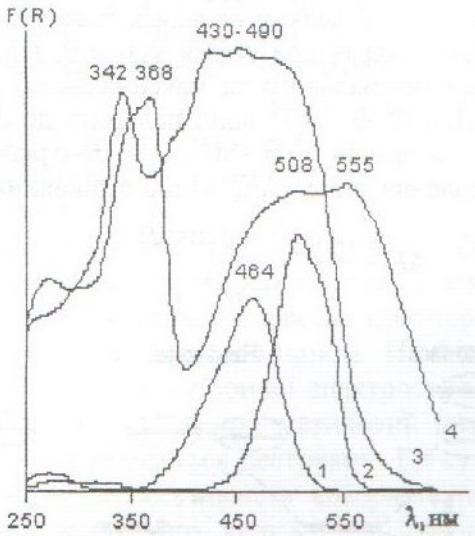


Рис. 3. Спектри УФ (*1, 2*) та ДВ (*3, 4*) вихідного (*1, 3*) та протонованого МО (*2, 4*).

З ІЧ-спектрів зразків з сорбованим МО на МХ-0.5 видно, що смуги хіноїдної структури відсутні та залишається без змін смуга ν(C–N) 1369 $см^{-1}$, тобто сорбція не впли-

ває на структуру сорбенту. Натомість для МХ-1 і ТБХ подібність відповідних смуг ІЧ-спектра зразків з сорбованим МО свідчить про протонування азоту азогрупи, а в разі ТБХ — і сульфогрупи.

На рис. 3 наведено УФ-спектри розчинів МО в нейтральному та кислому середовищах, а також спектри дифузійного відбиття (ДВ) вихідного та протонованого МО. Характерним для спектрів відбиття є наявність смуг 342 та 368 нм, що вказує на утворення агрегатів МО. Ці агрегати, як відомо з робіт [35–39], відрізняються взаємним розташуванням молекул та позначаються як *H*- та *J*-агрегати.

Так, *H*-агрегати характеризуються розташуванням молекул типу face-to-face або side-by-side, а *J*-агрегати — head-to-tail (рис. 4) [35]. Відповідно, як показано на схемі, в першому типі агрегатів пряма, що проходить через центр молекул, перпендикулярна прямій, яка з'єднує дипольні моменти, а в другому — вони є паралельними. У деяких випадках взаємне розташування характеризується кутом θ, відмінним від мінімального та максимального значень. При $0^\circ<\theta<54.7^\circ$ вони належать до *J*-агрегатів, а при $54.7^\circ<\theta<90^\circ$ — до *H*-агрегатів. Розщеплення рівнів ΔE, згідно з рівнянням

$$\Delta E = \frac{\mu_1\mu_2(1-3\cos^2\theta)}{4\pi\varepsilon_0 r^3},$$

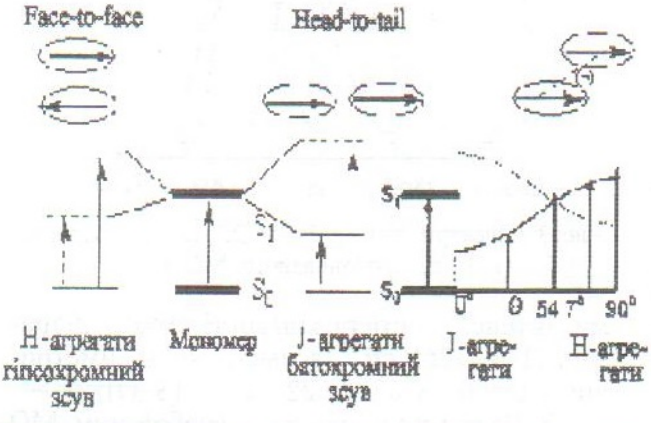


Рис. 4. Екситонна модель розщеплення енергетичних рівнів димеру МО з різною орієнтацією диполів (суцільні стрілки вказують на дозволені переходи, штрихові — на заборонені).

зростає при збільшенні кута θ і досягає максимуму при 90°. При $\theta = 54.7^\circ$ вираз $(1-3\cos^2\theta)$ дорівнює нулю і розщеплення не відбувається, а при менших кутах ΔE набуває від'ємних значень. Як показано на рис. 4, кожен енергетичний рівень розщеплюється на два, з вищою та нижчою, порівняно з мономером, енергією. Для *H*-агрегатів характерним є гіпсохромний зсув, оскільки відбувається перехід з більшою енергією, а для *J* — батохромний, з меншою енергією.

На рис. 5 наведено електронні спектри дифузійного відбиття сполук МХ-0.5, МХ-1 та ТБХ із різним вмістом сорбованого МО. З цих спектрів видно, що утворюються агрегати різного типу. Так, на першому сорбенті *H*-агрегати майже не утворюються, а зсув смуги максимуму відбиття з 466 до 512 нм при збільшенні вмісту МО може бути обумовлений такими чинниками, як протонування атомів азоту азогрупи, сольватохромним ефектом або ж утворенням *J*-агрегатів. На нашу думку, останній чинник імовірніший, оскільки за даними ІЧ-спектрів протонування не відбувається, а зсув внаслідок сольватохромного ефекту можливий внаслідок збільшення полярності оточення молекул МО. У даному випадку це малоймовірно, оскільки прищеплені на хітозан групи є більш гідрофобними порівняно з молекулами води. При сорбції барвника на МХ-1 збільшення вмісту барвника супроводжується зростанням інтенсивності смуги, яка відповідає за утворення *H*-агрегатів, а *J*-агрегати фіксуються при вмісті МО 237 мг/г (спектр 3) за смугою 562 нм. Подібну поведінку спостерігали при дослідженні форм сорбованого барвника на ТБХ (рис. 5, *б*): збільшення інтенсивності смуг, які відповідають за наявність *H*- (321–344 нм) та *J*-агрегатів (550 нм). Також варто доповнити, що на вихідному хітозані смуга *H*-агрегатів невисокої інтенсивності розташована при 316 нм, а на МХ-0.5—HCl — при 315 та 368 нм, тоді як основна смуга $\pi-\pi^*$-переходу мономеру в обох випадках була подібною до аналогічної смуги в спектрі МО. З огляду на положення максимумів смуг агрегатів можна припустити, що взаємне

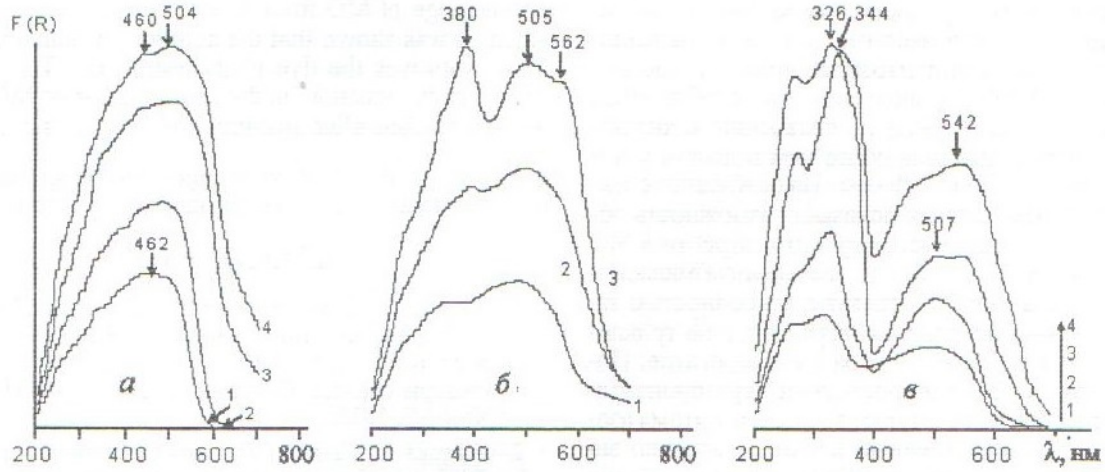


Рис. 5. Спектри ДВ сорбентів з сорбованим МО на МХ-0.5 (*а*), МХ-1 (*б*) та ТБХ (*в*); збільшення вмісту МО від 25—31 до 237—507 мг/г (*1—4*).

розташування сусідніх молекул МО з кутом θ, близьким до 90°, спостерігали для хітозану й МХ-0.5—HCl та до певної міри для ТБХ. Для МХ-1 *H*-агрегати характеризувалися найменшим кутом серед агрегатів цього типу, а також найменшим серед *J*-агрегатів, для яких кут θ близький до 0°.

Вплив карбоксилпохідних хітозану на деструкцію МО при опроміненні УФ-світлом досліджено на прикладі зразків МХ-0.5 і МХ-1.0. Встановлено, що введення добавок (похідних хітозану) покращує деструкцію МО при всіх досліджених концентраціях від 30 до 270 мг/л: після 60 хв опромінення концентрація барвника в розчині становила від 0.5 до 5 мг/л і далі не змінювалася. При початковій концентрації 135 мг/л при опроміненні УФ-лампою протягом 60 хв у присутності TiO_2 барвник деструктував на 22.6 %. Сорбція метилоранжу на МХ-0.5 за 60 хв становила 63.4 %. Якщо систему TiO_2—МХ-0.5 піддавати УФ-опроміненню, то ефективність вилучення (сорбція та деструкція) МО протягом такого самого часу зростає до 96.8 %. Посилення фотокаталітичної здатності діоксиду титану в присутності добавки, на нашу думку, можна пояснити легким переміщенням гідроксильних радикалів, утворюваних у процесі фотокаталізу, з поверхні TiO_2 на поверхню малеоїлхітозану, де концентруються молекули сорбованого барвника. Агрегатний стан метилового оранжевого після опромінення УФ-лампою вивчали за допомогою електронних спектрів дифузійного відбиття. Аналіз спектрів свідчить, що МО перебуває переважно у формі *H*-агрегатів (340 нм) та в невеликій кількості в неагрегованому стані, а положення максимуму на спектрах визначається початковою концентрацією МО.

ВИСНОВКИ. Таким чином, проведені дослідження свідчать про швидке зв'язування молекул метилового оранжевого з поверхнею карбоксилвмісних похідних хітозану (малеоїл- та трикарбоксибензоїлхітозану), завдяки чому сорбція барвника зростає удесятеро порівняно з вихідним хітозаном. На підставі аналізу даних електронної спектроскопії показано, що сорбований метиловий оранжевий також піддається деструкції. Це суттєво підвищує перспективність використання частково заміщеного хітозану та розширює спектр його застосування.

СОРБЦИЯ И ФОТОДЕСТРУКЦИЯ МЕТИЛОРАНЖА В ПРИСУТСТВИИ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТОЗАНА И ДИОКСИДА ТИТАНА

С.Н.Кобылинский*, С.В.Рябов

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Харьковское шоссе, 48, 02160, Украина
** e-mail: sergiy.kobylinskiy@gmail.com*

Исследована сорбционная способность карбоксилсодержащих производных хитозана (малеоил- и трикарбоксибензоилхитозана) относительно метилоранжа (МО). Установлено, что сорбционная емкость этих соединений по сравнению с хитозаном (35 мг/г) возрастала более чем в десять раз и изменялась от 373 до 599 мг/г. На основании спектроскопических данных показана возможность образования на поверхности сорбентов агрегатов МО разных типов. На частично замещенном малеоилхитозане образуются *J*-агрегаты, на полностью замещенном — в основном *H*-агрегаты, а на трикарбоксибензоилхитозане — оба типа агрегатов. Показано, что сорбция на последних двух производных происходит за счет протонирования атома азота азогруппы МО. Изучено влияние частично замещенного малеоилхитозана на фотодеструкцию МО в присутствии диоксида титана, при этом наблюдали улучшение его фотокаталитической способности. Для значительного снижения концентрации МО в растворе было достаточно 30-минутного облучения.

Ключевые слова: метилоранж, фотодеструкция, диоксид титана, малеоилхитозан.

ADSORPTION AND PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF METHYL ORANGE IN THE PRESENCE OF CHITOSAN DERIVATIVES AND TITANIUM DIOXIDE

S.M.Kobylinskyi*, S.V.Riabov

Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
48 Kharkiv highway, Kyiv, 02160, Ukraine
** e-mail: sergiy.kobylinskiy@gmail.com*

Carboxyl-containing chitosan derivatives (maleoyl- and tricarboxybenzoylchitosan) were investigated for adsorption capacity towards methyl orange (MO). It was established that the sorption capacity of these compounds compared with native chitosan (35 mg/g) increased more than ten times and was in the range of 373 to 599 mg/g. The possibility of formation of *H*- and *J*-aggregates of MO on the sorbents surface was confirmed on the basis of spectroscopic data. On the partly substituted maleoylchitosan *J*-aggregates were formed, whereas on the fully substituted chitosan prevails the formation of *H*-aggregates, but on the tricarboxybenzoylchitosan was fixed the formation of both type of the aggregates. Moreover, the adsorption on last derivatives is the result of protonation of the nitrogen of the azo group MO. The photocatalityc activity of titanium dioxide with and without additive of maleoylchitosan in the concentration range of MO from 30 to 270 mg/l was investigated. It was shown that the addition of maleoylchitosan improves the dye photodestruction. Thus, the dramatically reduction in the concentration of MO solution is reached after 30 minute of UV exposure.

Keywords: methyl orange, photodegradation, dioxide titanium, carboxyl-containing chitosan.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Garg V.K., Kumar R., Gupta R.* Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of Prosopis cineraria // Dye and Pigments. -2004. -**62**, No 1. -P. 1–10.
2. *Forgacs E., Cserhati T., Oros G.* Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review // Environ. Int. -2004. -**30**, No 7. -P. 953–971.
3. *Zhu H., Jiang R., Fu Y.* Effective photocatalytic decolorization of methyl orange utilizing TiO_2/ZnO/chitosan nanocomposite films under simulated solar irradiation // Desalination. -2012. -**286**. -P. 41–48.
4. *Wu F.-C., Tseng R.-L.* High adsorption capacity NaOH activated carbon for dye removal from aqueous solution // J. Hazard. Materials. -2008. -**152**, No 3. -P. 1256–1267.
5. *Zhao M, Tang Z, Liu P.* Removal of methylene blue from aqueous solution with silica nano-sheets derived from vermiculite // Ibid. -2008. -**158**, No 1. -P. 43–51.
6. *Ge M., Guo C., Zhu X.* Photocatalytic degradation of methyl orange using ZnO/TiO_2 // Composites Front. Environ. Sci. Engin. China. -2009. -**3**, No 3. -P. 271–280.
7. *Zhang X., SongJ., Jiao J., Mei X.* Preparation and photocatalytic activity of cuprous oxides // Solid State Sciences. -2010. -**12**, No 7. -P. 1215–1219.
8. *Herrero M., Stuckey D.C.* Bioaugmentation and its application in wastewater treatment: a review // Chemosphere. -2015. -**140**. -P. 119–128.
9. *Dasgupta J., Sikder J., Chakraborty S. et al.* Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: a state of the art review // J. Environ. Manage. -2015. -**147**. -P. 55–72.
10. *Kiran S., Ali S., Asgher M.* Degradation and mineralization of azo dye reactive blue 222 by sequential photo-fenton's oxidation followed by aerobic biological treatment using white rot fungi // Bull. Environ. Contam. Toxicol. -2013. -**90**, No 7. -P. 208–215.
11. *Nataraj S.K., Hosamani K.M., Aminabhavi T.M.* Nanofiltration and reverse osmosis thin film composite membrane module for the removal of dye and salts from the simulated mixtures // Desalination. -2009. -**249**, No 1. -P. 12–17.

12. *Cheah W., Hosseini S., Khan M.A., Chuah T.G.* Acid modified carbon coated monolith for methyl orange adsorption // Chem. Eng. J. -2013. **-215–216**. -P. 747–754.

13. *Villacanas F., Fernando M., Pereira R.* Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons // J. Colloid Interf. Sci. -2006. **-293**, No 1. -P. 128–136.

14. *Jumasiah A., Chuah T.G., Gimbun J. et al.* Adsorption of basic dye onto palm kernel shell based activated carbon: sorption equilibrium and kinetics studies // Desalination. -2005. **-186**, No 1–3. -P. 57–64.

15. *Gong R., Ye J., Dai W. et al.* Adsorptive Removal of Methyl Orange and Methylene Blue from Aqueous Solution with Finger-Citron-Residue-Based Activated Carbon // Ind. Eng. Chem. Res. -2013. **-52**, No 39. -P. 14297–14303.

16. *Lu P., Jing Y., Zhang Q. et al.* Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by Chitosan Modified TiO_2 // Conf. on Environmental Pollution and Public Health (Sept 10–11, 2010, Wuhan, China). -P. 888–891.

17. *Fajriati I., Mudasir, Wahyuni E.* Photocatalytic decolorization study of methyl orange by TiO_2 chitosan nanocomposites // Indo. J. Chem. -2014. **-14**, No 3. -P. 209–218.

18. *Liu Z., Bai H., Sun D.D.* Facile fabrication of porous chitosan/TiO_2/Fe_3O_4 microspheres with multifunction for water purifications // New J. Chem. -2011. **-35**. -P. 137–140.

19. *Zhao X., Li Q., Su H.* Simultaneous removal of metal ions and methyl orange by combined selective adsorption and photocatalysis // Environ. Prog. Sustain. Energy. -2011. **-30**, No 4. -P. 567–575.

20. *Чжан А., Чжан Н., Хон С., Чжан М.* Нанокристал- лический оксид меди (I) в хитозановой пленке: получение исследование, фотокаталитические свойства // Кинетика и катализ. -2009. **-50**, № 5. -С. 778–781.

21. *Wang D., Zhang J., Luo Q. et al.* Characterization and photocatalytic activity of poly(3-hexylthiophene)-modified TiO_2 for degradation of methyl orange under visible light // J. Hazard. Materials. -2009. **-169**, No 1–3. -P. 546–550.

22. *Никазар М., Голиванд К., Маханпур К.* Диоксид титана, нанесенный на клиноптилит как катализатор фотокаталитического разложения азокрасителя дисперсного желтого 23 в воде // Кинетика и катализ. -2007. **-48**, № 2. -С. 230–236.

23. *Saha T.K., Bhoumik N.C., Karmaker S. et al.* Adsorption of methyl orange onto chitosan from aqueous solution // J. Water Res. Protection. -2010. **-2**. -P. 898–906.

24. *Li K., Li P., Cai J. et al.* Efficient adsorption of both methyl orange and chromium from their aqueous mixtures using a quaternary ammonium salt modified chitosan magnetic composite adsorbent // Chemosphere. -2016. **-154**. -P. 310–318.

25. *Chen Y.H., Hu S.Q.* Adsorption Kinetics and Thermodynamics of Methyl Orange on Ethylenediamine-Modified Chitosan Magnetic Nano-Adsorbent // Adv. Materials Res. -2012. **-581–582**. -P. 273–276.

26. *Jing Y., Gao H., Yang C.Y.* Chitosan microspheres modified with poly(ethylenimine) enhance the adsorption of methyl orange from aqueous solutions // Asia Pac. J. Chem Eng. -2016. **-11**, No 3. -P. 428–436.

27. *Zhao Peng, Xin M., Li M., Deng J.* Adsorption of methyl orange from aqueous solution using chitosan microspheres modified by β-cyclodextrin // Desalination and Water Treatment. -2016. **-57**, No 25. -P. 11850–11858.

28. *Obeid L., Bee A., Talbot D., Jaafar S.B.* Chitosan/maghemite composite: A magsorbent for the adsorption of methyl orange // J. Colloid Interf. Sci. -2013. **-410**. -P. 52–58.

29. *Shen C., Shen Yu., Wen Y.* Fast and highly efficient removal of dyes under alkaline conditions using magnetic chitosan-Fe(III) hydrogel // Water Res. -2011. **-45**, No 16. -P. 5200–5210.

30. *Кобилінський С.М., Рябов С.В., Керча Ю.Ю.* Модифікація хітозану поліетиленіміном // Вопросы химии и хим. технол. -2008. -№ 5. -С. 57–63.

31. *Lafi R., Hafiane A.* Removal of methyl orange (MO) from aqueous solution using cationic surfactants modified coffee waste(MCWs) // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. -2016. **-58**. -P. 424–433.

32. *Liu Z., Zhou A., Wang G., Zhao X.* Adsorption Behavior of Methyl Orange onto Modified Ultrafine Coal Powder // Chin. J. Chem. Eng. -2009. **-17**, No 6. -P. 942–948.

33. *Chen H., Zhao J., Wu J., Dai G.* Isotherm, thermodynamic, kinetics and adsorption mechanism studies of methyl orange by surfactant modified silkworm exuviae // J. Hazard. Materials. -2011. **-192**, No 1. -P. 246–254.

34. *Jiang T., Liang Y.D., He Y.J., Wang Q.* Activated carbon/$NiFe_2O_4$ magnetic composite: A magnetic adsorbent for the adsorption of methyl orange// J. Environ. Chem. Eng. -2015. **-3**, No 3. -P. 1740–1751.

35. *Kasha M., Rawls H. R., El-Bayoumi A.M.* The exciton model in molecular spectroscopy // Pure Appl. Chem. -1965. **-11**, No 3–4. -P. 371–392.

36. *Atkins P., Paula J.* Atkins' physical chemistry. 7th ed. -New York: Oxford University press, 2002.

37. *Quadrifoglio F., Crescenzi V.* The interaction of methyl orange and other azo-dyes with polyelectrolytes and with colloidal electrolytes in dilute aqueous solution // J. Colloid Interf. Sci. -1971. **-35**, No 3. -P. 447–459.

38. *Klotz I.M., Royer G.P., Sloniewsky A.R.* Macromolecule-Small Molecule Interactions. Strong Binding and Cooperativity in a Model Synthetic Polymer // Biochemistry. -1969. **-8**, No 12. -P. 4752–4756.

39. *Buwalda R.T., Jonker J.M., Engberts J.B.* Aggregation of Azo Dyes with Cationic Amphiphiles at Low Concentrations in Aqueous Solution // Langmuir. -1999. **-15**, No 4. -P. 1083–1089.

REFERENCES

1. Garg V.K., Kumar R., Gupta R. Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of Prosopis cineraria. *Dye and Pigments*. 2004. 62(1): 1.

2. Forgacs E., Cserhati T., Oros G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.* 2004. 30(7): 953.

3. Zhu H., Jiang R., Fu Y. Effective photocatalytic decolorization of methyl orange utilizing TiO_2/ZnO/chitosan nanocomposite films under simulated solar irradiation. *Desalination*. 2012. 286: 41.

4. Wu F.-C., Tseng R.-L. High adsorption capacity NaOH activated carbon for dye removal from aqueous solution. *J. Hazard. Materials*. 2008. 152(3): 1256.

5. Zhao M., Tang Z., Liu P. Removal of methylene blue from aqueous solution with silica nano-sheets derived from vermiculite. *J. Hazard. Materials*. 2008. 158(1): 43.

6. Ge M., Guo C., Zhu X. Photocatalytic degradation of methyl orange using ZnO/TiO_2. *Composites Front. Environ. Sci. Engin. China*. 2009. 3(3): 271.

7. Zhang X., Song J., Jiao J., Mei X. Preparation and photocatalytic activity of cuprous oxides. *Solid State Sciences*. 2010. 12(7): 1215.

8. Herrero M., Stuckey D.C. Bioaugmentation and its application in wastewater treatment: a review. *Chemosphere*. 2015. 140: 119.

9. Dasgupta J., Sikder J., Chakraborty S., Curcio S., Drioli E. Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: a state of the art review. *J. Environ. Manage*. 2015. 147: 55.

10. Kiran S., Ali S., Asgher M. Degradation and mineralization of azo dye reactive blue 222 by sequential photo-fenton's oxidation followed by aerobic biological treatment using white rot fungi. *Bull. Environ. Contam. Toxicol*. 2013. 90(7): 208.

11. Nataraj S.K., Hosamani K.M., Aminabhavi T.M. Nanofiltration and reverse osmosis thin film composite membrane module for the removal of dye and salts from the simulated mixtures. *Desalination*. 2009. 249(1): 12.

12. Cheah W., Hosseini S., Khan M.A., Chuah T.G. Acid modified carbon coated monolith for methyl orange adsorption. *Chem. Eng. J*. 2013. 215–216: 747.

13. Villacanas F., Fernando M., Pereira R. Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. *J. Colloid Interf. Sci*. 2006. 293(1): 128.

14. Jumasiah A., Chuah T.G., Gimbun J., Choong T.S.Y., Azni I. Adsorption of basic dye onto palm kernel shell based activated carbon: sorption equilibrium and kinetics studies. *Desalination*. 2005. 186(1–3): 57.

15. Gong R., Ye J., Dai W., Yan X., Hu J., Hu X., Li S., Huang H. Adsorptive Removal of Methyl Orange and Methylene Blue from Aqueous Solution with Finger-Citron-Residue-Based Activated Carbon. *Ind. Eng. Chem. Res*. 2013. 52(39): 14297.

16. Lu P., Jing Y., Zhang Q., Ying H., Li L. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by Chitosan Modified TiO_2. *Conference on Environmental Pollution and Public Health* (Sept 10–11, 2010, Wuhan, China). P. 888–891.

17. Fajriati I., Mudasir, Wahyuni E. Photocatalytic decolorization study of methyl orange by TiO_2 chitosan nanocomposites. *Indo. J. Chem*. 2014. 14(3): 209.

18. Liu Z., Bai H., Sun D.D. Facile fabrication of porous chitosan/TiO_2/Fe_3O_4 microspheres with multifunction for water purifications. *New J. Chem*. 2011. 35: 137.

19. Zhao X., Li Q., Su H. Simultaneous removal of metal ions and methyl orange by combined selective adsorption and photocatalysis. *Environ. Prog. Sustain. Energy*. 2011 30(4): 567.

20. Zhang A., Zhang N., Hong S., Zhang M. Nanocrystalline cuprous oxide in chitosan membrane: Preparation, characterization, and photocatalytic properties. *Kinetics and Catalysis*. 2009. 50(5): 748.

21. Wang D., Zhang J. Luo Q., Li X., Duan Y., An J., Characterization and photocatalytic activity of poly(3-hexylthiophene)-modified TiO_2 for degradation of methyl orange under visible light. *J. Hazard.Materials*. 2009. 169(1–3): 546.

22. Nikazar M., Gholivand K., Mahanpoor K. Using TiO_2 Supported on Clinoptilolite as a Catalyst for Photocatalytic Degradation of Azo Dye Disperse Yellow 23 in Water. *Kinetics and Catalysis*. 2007. 48(2): 214.

23. Saha T.K., Bhoumik N.C., Karmaker S., Ahmed M.G., Ichikawa H., Fukumori Y. Adsorption of methyl orange onto chitosan from aqueous solution. *J. Water Resource and Protection*. 2010. 2: 898.

24. Li K., Li P., Cai J., Xiao S., Yang H., Li A. Efficient adsorption of both methyl orange and chromium from their aqueous mixtures using a quaternary ammonium salt modified chitosan magnetic composite adsorbent. *Chemosphere*. 2016. 154:310.

25. Chen Y.H., Hu S.Q. Adsorption Kinetics and Thermodynamics of Methyl Orange on Ethylenediamine-Modified Chitosan Magnetic Nano-Adsorbent. *Advanced Materials Research*. 2012. 581–582: 273.

26. Jing Y., Gao H., Yang C.Y. Chitosan microspheres modified with poly(ethylenimine) enhance the adsorption of methyl orange from aqueous solutions. *Asia Pac. J. Chem Eng.* 2016. 11(3): 428.
27. Peng Z., Xin M., Li M., Deng J. Adsorption of methyl orange from aqueous solution using chitosan microspheres modified by β-cyclodextrin. *Desalination and Water Treatment.* 2016. 57(25): 11850.
28. Obeid L., Bee A., Talbot D., Jaafar S.B. Chitosan/maghemite composite: A magsorbent for the adsorption of methyl orange. *J.Colloid Interf Sci.* 2013. 410: 52.
29. Shen C., Shen Yu., Wen Y. Fast and highly efficient removal of dyes under alkaline conditions using magnetic chitosan-Fe(III) hydrogel. *Water Res.* 2011. 45(16): 5200.
30. Kobylinskyi S.M. Riabov S.V., Kercha Yu.Yu. Modification of chitosan by polyethyleneimine. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.* 2008. 5: 57. [in Ukrainian].
31. Lafi R., Hafiane A. Removal of methyl orange (MO) from aqueous solution using cationic surfactants modified coffee waste (MCWs). *J. Taiwan Inst. Chem. Engineers.* 2016. 58: 424.
32. Liu Z., Zhou A., Wang G., Zhao X. Adsorption Behavior of Methyl Orange onto Modified Ultrafine Coal Powder. *Chin. J. Chem. Eng.* 2009. 17(6): 942.
33. Chen H., Zhao J., Wu J., Dai G. Isotherm, thermodynamic, kinetics and adsorption mechanism studies of methyl orange by surfactant modified silkworm exuviae. *J. Hazard. Materials.* 2011. 192(1): 246.
34. Jiang T., Liang Y. D., He Y. J., Wang Q. Activated carbon/$NiFe_2O_4$ magnetic composite: A magnetic adsorbent for the adsorption of methyl orange. *J. Environ. Chem. Eng.* 2015. 3(3):1740.
35. Kasha M., Rawls H. R., El-Bayoumi A.M. The exciton model in molecular spectroscopy. *Pure Appl. Chem.* 1965. 11(3–4): 371.
36. Atkins P., Paula J. *Atkins' physical chemistry.* 7th ed. (New York: Oxford University press, 2002).
37. Quadrifoglio F., Crescenzi V. The interaction of methyl orange and other azo-dyes with polyelectrolytes and with colloidal electrolytes in dilute aqueous solution. *J. Colloid. Interf. Sci.* 1971. 35(3): 447.
38. Klotz I.M., Royer G.P., Sloniewsky A.R. Macromolecule-Small Molecule Interactions. *Strong Binding and Cooperativity in a Model Synthetic Polymer Biochemistry.* 1969. 8(12): 4752.
39. Buwalda R.T., Jonker J.M., Engberts J.B. Aggregation of Azo Dyes with Cationic Amphiphiles at Low Concentrations in Aqueous Solution. *Langmuir.* 1999. 15(4): 1083.

Надійшла 11.07.2016

УДК 541.64:539.2

Л.А.Горбач*, Н.В.Бабкіна, О.Д.Луцик, Л.О.Воронцова, О.О.Бровко

ФАЗОВА МОРФОЛОГІЯ СПІНЕНИХ БІНАРНИХ ПОЛІУРЕТАН-ПОЛІМЕТАКРИЛАТНИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТРИЦЬ

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна
** e-mail: gorbachla@bigmir.net*

За принципом взаємопроникних полімерних сіток (ВПС) отримано фазовоподілені спінені поліуретан-поліметакрилатні (ППУ/ПМА) бінарні полімерні матриці. Для забезпечення механічної міцності спіненої полімерної системи вводили поліметакрилатний наповнювач, попередньо затверджений та подрібнений. Досліджено в'язкопружні властивості синтезованих систем, оцінено їх рівень мікрофазового поділу. За допомогою методу оптичної мікроскопії виявлено комірчасті структури з відкритими або закритими сфероподібними порами. Такі впорядковані структури здатні значно підвищувати кількість сорбуючої речовини і в подальшому можуть бути застосовані як основа для отримання молекулярно-імпринтованих полімерів в якості чутливих елементів сенсорних пристроїв або тест-систем.

Ключові слова: спінені полімерні системи, взаємопроникні полімерні сітки, бінарні полімерні матриці, мікрофазовий поділ.

ВСТУП. Актуальність отримання пористих полімерів у вигляді бінарних полімерних матриць, зокрема спінених поліуретанів, обумовлена тим, що вони складають основу різноманітних за призначенням матеріалів. Сьогодні з них виготовляють тепло- і звукоізоляційні матеріали, сорбенти та фільтри, матеріали медичного призначення тощо [1, 2].

Отже, при синтезі пористих полімерів необхідно одночасно формувати пори з заданим розміром і формою, регулювати їх розподіл в об'ємі та водночас забезпечувати механічну міцність матеріалу. Цю комплексну задачу вирішують різними способами, одним з яких є формування полімерних матриць за принципом ВПС [3–6]. При формуванні фазовоподілених ВПС саме наявність мікрофазового поділу компонентів дозволяє отримувати матеріали зі специфічними властивостями, в яких один з компонентів відіграє роль матриці або каркасу, що забезпечує механічну міцність та фізико-хімічну стабільність системи, а другий є носієм певної функціональності або специфічності матеріалу.

Спираючись на попередній досвід і літературні дані [3–6], для отримання пористої бінарної полімерної матриці за принципом ВПС обрали різні за модулями пружності полімери — метакрилатний та поліуретановмісний. В якості вихідної метакрилатної складової для забезпечення механічної міцності та специфічності було взято три(етиленгліколь)диметакрилат (ТЕГДМА). Для забезпечення сорбційних властивостей та еластичності при отриманні плівок на основі ТЕГДМА використовували олігоуретанакрилат (ММ 2610) (ОУА), детальний синтез якого наведено в роботі [7].

Існує цілий ряд публікацій, присвячених синтезу, вивченню структури та властивостей поліуретановмісних ВПС, але роботи по створенню спінених бінарних полімерних матриць, отриманих за принципом ВПС, вивченню особливостей їхньої морфології та властивостей, зокрема в'язкопружних, практично відсутні.

Мета роботи — отримання за принципом ВПС спінених індивідуальних та наповнених пінополіуретан-поліметакрилатних (ППУ/ПМА) бінарних полімерних матриць у вигляді плівок, оптимізація складу та дослідження

© Л.А.Горбач, Н.В.Бабкіна, О.Д.Луцик, Л.О.Воронцова, О.О.Бровко, 2016

особливостей фазової морфології.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Об'єктами дослідження були спінені індивідуальні та наповнені ППУ/ПМА бінарні полімерні матриці, отримані за принципом ВПС. В якості метакрилатної складової застосовували ТЕГДМА та суміш ТЕГДМА + ОУА при сталому експериментально визначеному співвідношенні ТЕГДМА:ОУА = 85:15. Органічний наповнювач ТЕГДМА, попередньо затверджений та змелений в кількості 0.5 % ваг., застосовували для зменшення усадки полімерної системи ППУ/(ТЕГДМА+ОУА) [8, 9]. Всі органічні компоненти системи, які в подальшому використовували для синтезу, було придбано у Sigma–Aldrich (Alsi, Київ).

Синтез спінених сітчастих ППУ/ПМА проводили за принципом ВПС. Поліуретанову складову отримували на основі $ПОП Г_{2000}$ та толуїлендіізоціанату (ТДІ, суміш ізомерів 2,4:2,6 = 80:20), а поліметакрилатну — на основі індивідуального ТЕГДМА та його суміші з ОУА. Попередньо в ТЕГДМА розчиняли ініціатор радикальної полімеризації — 2,2-диметокси-2-фенілацетофенон — кеталь (λ = 330—340 $нм^{-1}$), 0.5 % ваг. від загальної маси реакційної суміші. Експериментально було визначено співвідношення $ПОП Г_{2000}$/ТДІ як 70/30 % ваг. Для поліуретанової складової застосовували суміш каталізаторів, що прискорюють процес і встановлюють необхідний баланс швидкостей твердіння та піноутворення — триетаноламін (ТЕА) та октоат олова — 0.5 та 0.4 % ваг. відповідно. Потім всі компоненти — індивідуальний ТЕГДМА або у витриманому співвідношенні з ОУА, ТДІ та $ПОП Г_{2000}$ у присутності ініціатора та каталізаторів добре перемішували і додавали дистильовану воду (4.5 % ваг.). Спінювання полімерної маси відбувалося за рахунок виділення газу CO_2, що утворювався в результаті реакції. По завершенні процесу спінювання проводили формування метакрилатної складової. Для цього композицію заливали у форму, що складалась з двох скляних пластин, заздалегідь оброблених антиадгезивом та піддавали дії УФ-опромінення за допомогою люмінесцентної лампи (Philips TL 2001 8W×4) протягом 2—15 хв з кожного боку форми.

Вивчення в'язкопружних властивостей проводили за допомогою динамічного механічного аналізатора Q800 (TA Instruments, США) в інтервалі температур від –100 до +250 °С зі швидкістю нагріву 3 °/хв на частоті 10 Гц у режимі розтягування. Температуру склування (T_c) визначали з температурних залежностей механічних втрат за положенням максимуму tgδ [10].

Для оцінки рівня мікрофазового поділу в досліджуваних системах використовували аналітичне рівняння для розрахунку ступеня сегрегації α в двофазних полімерних системах, запропоноване в роботі [11]. Ступінь сегрегації — відносний параметр, значення якого змінюється від 1 для системи з повним фазовим розділенням до нуля для сумісної системи, яка має одну T_c. Значення α для досліджуваних ВПС наведено в табл. 1.

Особливості пористої структури вихідних та отриманих на їхній основі спінених сітчастих бінарних полімерних матриць ППУ/ПМА різного складу досліджували методом оптичної мікроскопії за допомогою світлового

Таблиця 1

Склад та характеристики фазової структури бінарних спінених ППУ/ПМА полімерних матриць, отриманих за принципом ВПС

Склад ППУ/ПМА, % ваг.				ППУ-фаза		ПМА-фаза		α
ППУ	ПМА			T_c, °С	$tg\delta_{max}$	T_c, °С	$tg\delta_{max}$	
	1	2	3					
100	—	—	—	–32	0.286	—	—	—
—	100	—	—	—	—	178	0.129	—
—	—	100	—	—	—	130	0.160	—
80	20	—	—	–33	0.194	180	0.186	0.47
70	30	—	—	–39	0.179	170	0.162	0.45
50	50	—	—	–42	0.139	—	—	—
80	—	20	0.5	–35	0.231	175	0.154	0.53
70	—	30	0.5	–37	0.206	162	0.159	0.44
50	—	50	0.5	–41	0.141	160	0.182	0.34

Примітки. 1 — ТЕГДМА, 2 — ТЕГДМА:ОУА = 85:15, 3 — мелений ТЕГДМА.

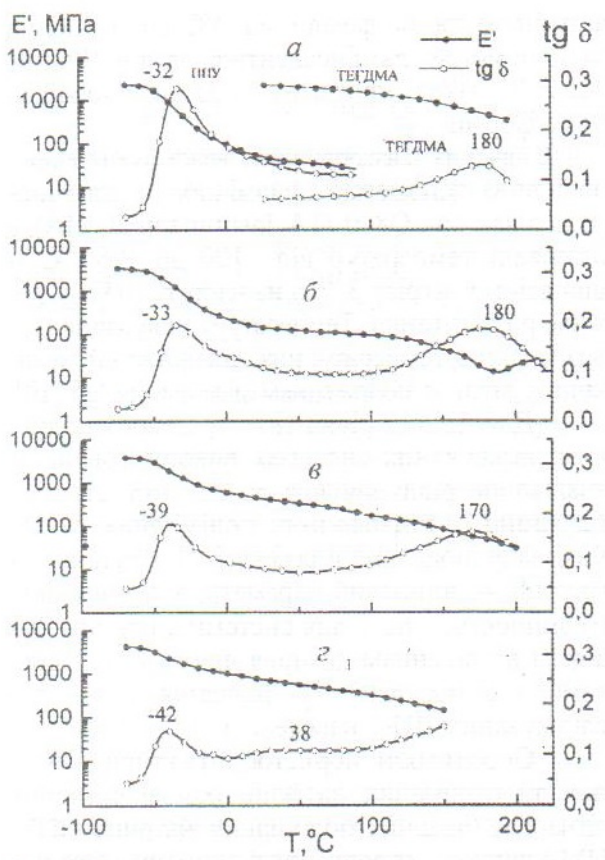


Рис. 1. Температурні залежності в'язкопружних функцій вихідних спіненого ППУ, ТЕГДМА (*а*) та бінарних полімерних матриць ППУ/ТЕГДМА складу 80/20 (*б*), 70/30 (*в*), 50/50 % ваг. (*г*).

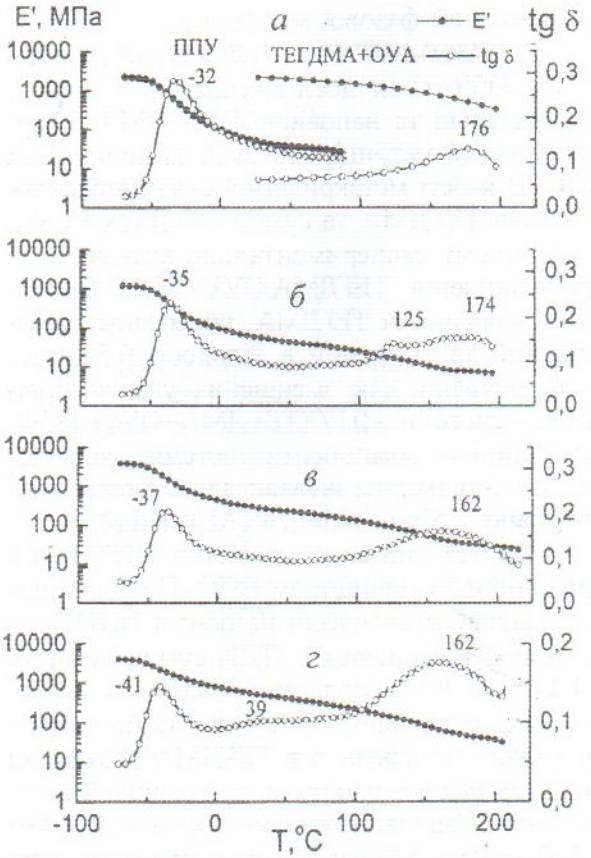


Рис. 2. Температурні залежності в'язкопружних функцій вихідних спіненого ППУ, ТЕГДМА: ОУА = 85: 15 (*а*) та наповнених 0.5 % ваг. меленим ТЕГДМА бінарних полімерних матриць ППУ/(ТЕГДМА: ОУА) складу 80/20 (*б*), 70/30 (*в*) та 50/50 % ваг. (*г*).

мікроскопа МБИ-6 у проникаючих та відбитих променях зі збільшеннями від ×87.5 до ×1000. Цифрові зображення отримували за допомогою цифрової камери-окуляру MDC-320 та програмного забезпечення Scope Photo.

На рис. 1, 2 наведено температурні залежності в'язкопружних функцій, а саме тангенса механічних втрат tgδ та динамічного модуля пружності *E'*, для вихідних компонентів та двох типів бінарних полімерних матриць ППУ/ПМА з різним вмістом метакрилатної складової. Склад ВПС та їхні в'язкопружні характеристики приведені в табл. 1. 2.

Отримані залежності tgδ–*T* та *E'*–*T* дозволяють не тільки оцінити в'язкопружні властивості синтезованих спінених ВПС, але й скласти уяву про їхню фазову морфологію. Обидва типи бінарних полімерних матриць ма-

Таблиця 2

Модуль пружності (*E'*) бінарних полімерних ППУ/ПМА матриць різного складу

Метакрилатна складова, %	*E'*, МПа			
	ППУ/ТЕГДМА		ППУ/(ТЕГДМА+ОУА)	
	25 °С	–70 °С	25 °С	–70 °С
0	50.4	2284	50.4	2284
20	143.7	3338	60.4	1203
30	415	3782	289.9	3810
50	709.9	4149	556.8	4006

ють практично подібний вигляд в'язкопружних залежностей. На залежностях tgδ–*T* для

систем ППУ/ТЕГДМА (рис. 1) та наповнених ППУ/(ТЕГДМА+ОУА) (рис. 2) присутні два температурні (або релаксаційні) переходи — низькотемпературний і високотемпературний, які відповідають переходам вихідних компонентів, і свідчать про те, що системи є фазовоподіленими. При цьому бінарним матрицям із співвідношенням ППУ/ПМА 50/50 притаманне формування міжфазової області, умовно третьої фази. На це вказує наявність на залежності tgδ–T третього температурного переходу з максимумом при 38 °С для ППУ/ТЕГДМА (рис. 1) та 39 °С для наповненої системи ППУ/(ТЕГДМА+ОУА) (рис. 2) відповідно.

Зі збільшенням вмісту метакрилатної складової максимум релаксаційного переходу (T_c) ППУ зсувається у бік більш негативних температур. Найбільший зсув зафіксовано для бінарних матриць складу (50/50) і становить за залежністю tgδ–T 10 та 9 °С відповідно. Його пов'язують з поглибленням мікрофазвоого поділу в самій поліуретановій складовій внаслідок перерозподілу внутрішньо молекулярної системи водневих (фізичних) зв'язків і в системі ВПС в цілому. Частина зв'язків між "гнучкими" і "жорсткими" структурними фрагментами в ППУ заміщується зв'язками між "жорсткими" фрагментами та функціональними, переважно естерними, групами метакрилатної складової ТЕГДМА, а у випадку, коли до ВПС входить ОУА-складова, ще й із "жорсткими" фрагментами останньої. Отже, внаслідок такого перерозподілу спостерігаємо зниження температури склування на 3–4 °С системи в цілому (табл. 1). Встановлено, що ВПС зі складом 50/50 % ваг. мають найвищі значення модуля пружності в склоподібному стані (табл. 2). Відомо, що основний внесок у цей параметр забезпечують фізичні зв'язки. Очевидно, що зниження T_c досліджуваних ВПС на 3–4 градуси забезпечує зростання їхнього модуля пружності майже вдвічі.

Проте, попри подібність в'язкопружної поведінки ВПС обох серій та їхньої морфології в цілому, мають місце й певні відмінності. Зокрема привертає увагу той факт, що введення до метакрилатної складової уретанової компоненти (ОУА) впливає на такий показник як різниця між температурами склування (максимумами релаксаційних переходів) на залежності tgδ–T. Для ППУ/ТЕГДМА (80/20 і 70/30) ΔT становить 212 і 209 °С. А для ВПС, модифікованої ОУА, складів 80/20, 70/30 і 50/50 — 209, 199 і 203 °С відповідно. Зменшення значення ΔT для модифікованої ОУА бінарної полімерної системи можна пояснити значною різницею між T_c для вихідних поліметакрилатних компонентів: T_c для ТЕГДМА+ +ОУА на 40 °С нижче, ніж для ТЕГДМА (табл. 1). Однак у ВПС складу ППУ/(ТЕГДМА+ОУА), наповнених 0.5 % ваг. ТЕГДМА, температура релаксаційного переходу, що відповідає метакрилатній складовій, у залежності від складу на 20—35 градусів вище за T_c вихідного компоненту ТЕГДМА+ОУА, що може бути наслідком впливу наповнювача — меленого ТЕГДМА, присутність якого приводить до обмеження сегментальної рухливості в фазі ПМА при формуванні бінарної матриці.

Зміна релаксаційних параметрів для обох типів полімерних систем дає підстави вважати, що варіювання складу ВПС та модифікація метакрилатної складової ОУА компонентом забезпечує формування фазовоподіленої системи з різним рівнем сумісності. Рівень мікрофазового поділу (або сумісності) компонентів у бінарних полімерних матрицях оцінено за допомогою розрахунку ступеня сегрегації α за параметрами релаксаційних максимумів (табл. 1). Показано, що полімерна система ППУ/ТЕГДМА характеризується високим рівнем фазового поділу (α = 0.47), і ступінь сегрегації не істотно змінюється при зростанні ПМА складової від 20 до 30 % ваг. Наповнена 0.5 % ваг. ТЕГДМА бінарна полімерна матриця ППУ/(ТЕГДМА+ОУА) із співвідношенням компонентів 80/20 % ваг. також має високий ступінь фазового поділу (α = 0.52), але, на відміну від ВПС, яка не модифікована ОУА, для даної полімерної матриці спостерігається суттєве зменшення параметра α при зростанні вмісту ПМА-складової: α = 0.43 при 30 % ваг. (ТЕГДМА+ОУА) компоненту та α = =0.33 при його вмісті 50 % ваг. (табл. 1).

Таким чином, збільшення вмісту метакрилатної складової, що модифікована ОУА, по-

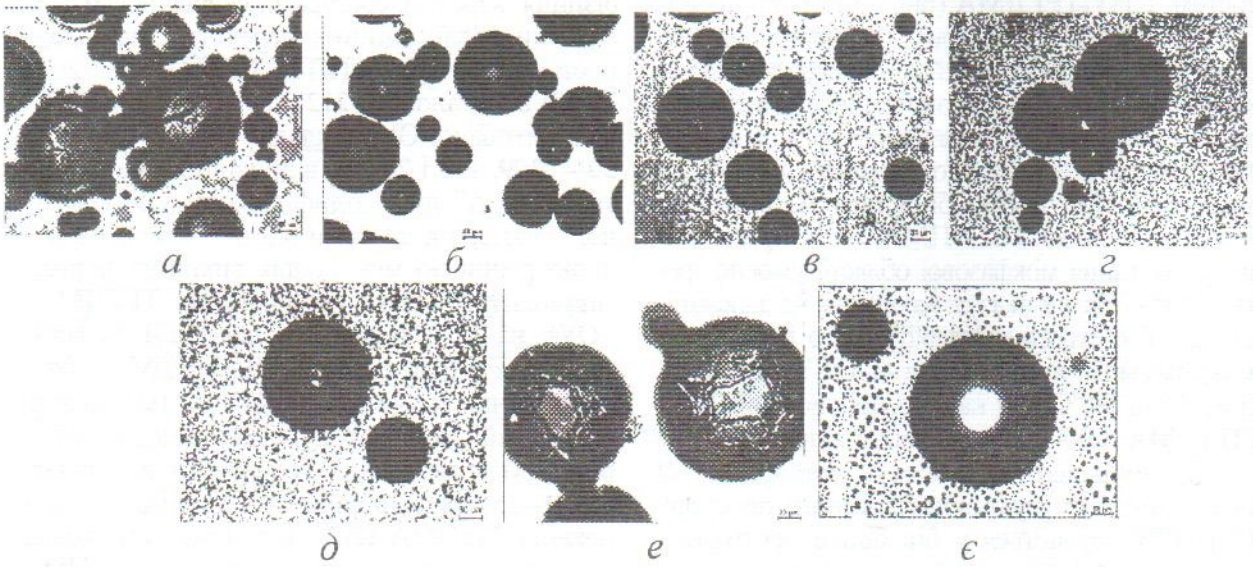


Рис. 3. Мікрофотографії спінених сітчастих бінарних полімерних матриць з наповненням 0.5 % ваг. меленим ТЕГДМА при збільшенні ×225 складу ППУ/(ТЕГДМА+ОУА): 90/10 (*а*), 80/20 (*б*), 70/30 (*в*), 60/40 (*г*), 50/50 % ваг. (*д*) та при збільшенні ×500 складу 80/20 % ваг. (*е*, *є*).

ліпшує сумісність компонентів у полімерній матриці ППУ/ПМА, що дозволяє варіювати як фазову структуру ВПС, так і її властивості в цілому, в той час як для ВПС з немодифікованою метакрилатною складовою такі можливості обмежені.

Для вивчення особливостей пористої структури вихідних та отриманих на їхній основі за принципом ВПС спінених сітчастих бінарних полімерних матриць ППУ/ПМА в залежності від співвідношення компонентів було застосовано метод оптичної мікроскопії [12]. Плівки вихідних компонентів, як показав аналіз зображень, є структурно-однорідними. На рис. 3 наведено мікрофотографії спінених сітчастих бінарних полімерних матриць складу ППУ/(ТЕГДМА+ОУА) , наповнених 0.5 % ваг. ТЕГДМА. Видно, що в системі при співвідношенні ППУ/(ТЕГДМА+ОУА) 90/10 формуються закриті порожнини сфероподібної форми діаметрами від 10 до 120 мкм. Починаючи зі співвідношення ППУ/(ТЕГДМА+ОУА) 80/20 деякі сферичні порожнини-комірки відкриті на одній з поверхонь (глянцевій). Формування такої відкрито-комірчастої структури добре видно на рис. 3, *е*,*є* при збільшенні ×500.

Зростання вмісту ТЕГДМА + ОУА призводить до зменшення загальної кількості порожнин, але збільшення діаметрів деяких сфер до 150 мкм. Починаючи зі співвідношення ПУ/(ТЕГДМА+ОУА) 70/30, в об'ємі плівок, окрім сферичних порожнин, спостерігається гетерогенність, більш чітко виражена зі зростанням складової частини ТЕГДМА+ОУА. Таке оптичне зображення гетерогенності притаманне і структурам, фазовий поділ в яких відбувається за спінодальним механізмом, і пористим структурам з лабіринтом "каналів". Однозначну відповідь на те, який чинник (спінодальний розпад чи "лабіринтова" пористість) превалює у формуванні наявних оптичних зображень, можна отримати, дослідивши злами плівок методом сканувальної електронної мікроскопії, що і планується на наступному етапі.

ВИСНОВКИ. Розроблено методику, що дозволяє формувати фазовоподілені системи на основі спінених сітчастих бінарних ППУ/ПМА полімерних матриць з різним рівнем сумісності. Показано, що системам при співвідношенні ППУ/ПМА 50/50 % ваг. притаманне формування міжфазової області з утворенням найбільшої кількості фізичних зв'язків, що підтверджено найвищим значенням модуля пружності в склоподібному стані. Продемонстрова-

но, що при спінюванні компонентів ППУ/ПМА відбувається утворення відкрито- або закрито-сфероподібних пор, що може значно підвищити кількість сорбуючої речовини, оскільки паралельно з адсорбцією (поглинання поверхнею) може відбуватися абсорбція (поглинання всім об'ємом полімеру). Такі спінені поліуретановмісні комірчасті структури можна буде застосовувати як основу для отримання молекулярно-імпринтованих полімерів для використання в якості чутливих елементів сенсорних пристроїв або тест-систем [13–18].

ФАЗОВАЯ МОРФОЛОГИЯ ВСПЕНЕННЫХ БИНАРНЫХ ПОЛИУРЕТАН-ПОЛИМЕТАКРИЛАТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

Л.А.Горбач*, Н.В.Бабкина, Е.Д.Луцык, Л.А.Воронцова, А.А.Бровко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Харьковское шоссе, 48, Киев, 02160, Украина
** e-mail: gorbachla@bigmir.net*

По принципу взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) получены фазоразделенные вспененные полиуретан-полиметакрилатные (ППУ/ПМА) бинарные полимерные матрицы. Для придания им механической прочности вводили полиметакрилатный наполнитель, предварительно отвержденный и измельченный. Исследованы вязкоупругие свойства синтезированных систем, оценен уровень их микрофазового разделения. С помощью метода оптической микроскопии выявлены ячеистые структуры с открытыми или закрытыми сфероподобными порами. Такие упорядоченные структуры могут значительно повышать количество сорбируемого вещества и служить основой для получения молекулярно-импринтированных полимеров, использоваться в качестве чувствительных элементов сенсорных устройств или тест-систем.

Ключевые слова: вспененные полимерные системы, взаимопроникающие полимерные сетки, бинарные полимерные матрицы, микрофазовое разделение.

PHASE MORPHOLOGY FOAMED BINARY POLYURETHANE POLYMETHACRYLATE POLYMER MATRIX

L.A.Gorbach*, N.V.Babkina, O.D.Lutsyk, L.O.Vorontsova, O.O.Brovko

Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 48 Kharkivske shosse, 02160, Kyiv, Ukraine
** e-mail: gorbachla@bigmir.net*

The polyurethane-polymethacrylate (PU/PMA) phase separated binary polymer matrix were obtained by principle of interpenetrating polymer networks (IPN). In addition, previously cured and crushed polymethacrylat as filler were injected to foamed polymer system for improve mechanical strength of solidified component. The viscoelastic properties of the synthesized systems were investigated and their level of microphase segregation were calculated. The structures with open and closed sphere-like pores were determined by optical microscopy method. Formed ordered structures have large surface area and may significantly improve quantity of the sorbent substances. Such polymer compositions may be used as a basis for molecular imprinted polymers for sensitive elements of sensors or test systems in many applications.

Keywords: foamed polymer system, interpenetrating polymer networks, binary polymer matrix, microphase segregation

ЛІТЕРАТУРА

1. *Саундерс Д.Х., Фриш К.К.* Химия полиуретанов. -Москва: Химия, 1968.
2. *Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.* Пенополиуретаны в химическом анализе: сорбция различных веществ и ее аналитическое применение // Успехи химии. -2002. -**71**, № 2. -С. 180–197.
3. *Sperling L.H.* Interpenetrating polymer networks and related materials. -New York: Plenum Press., 1981.
4. *Липатов Ю.С., Сергеева Л.М.* Взаимопроникающие полимерные сетки. -Киев: Наук. думка, 1979.
5. *Карабанова Л.В., Бровко О.О., Сергеєва Т.А. та ін.* Структурні та морфологічні особливості матричних полімерних мембран, синтезованих за принципом ВПС // Полім. журн. -2008. -**30**, № 2. -С. 109–114.
6. *Гончарова Л.А, Бровко О.О., Сергеєва Т.А. та ін.* Мікропористі плівки на основі поліуретан-поліакрилатних напів-взаємопроникних полімерних сіток // Полім. журн. -2007. -**29**, № 4. -С. 271–280.
7. *Спирин Ю.Л., Липатов Ю.С., Магдинец В.В. и др.* Полимеры на основе полиоксипропиленгликоля, диизоцианата и монометакрилового эфира этиленгликоля // Высокомолекуляр. соединения. -**А10**. -1968. -С. 2116–2121.
8. *Липатов Ю.С.* Физико-химические основы наполнения полимеров. -М.: Химия, 1991.
9. *Берлин А.А.* Полиэфиракрилаты. -М.: Химия, 1983.
10. *Нильсен Л.* Механические свойства полимеров и полимерных композиций. -М.: Химия, 1978.

11. *Липатов Ю.С., Росовицкий В.Ф.* К определению степени сегрегации в двухфазных полимерных системах по параметрам релаксационных максимумов // Докл. АН СССР. -1985. -**283**, № 4. -С. 910–913.
12. *Light* Microscopy in Biology: A Practical Approach / Ed. by A.J.Lacey. -IRL Press at Oxford University Press, USA, 1999.
13. *Cameron A., Hakan S. Andersson, Lars I. Andersson et al.* Molecular imprinting science and technology: a survey of the literature for the years up to and including 2003 // J. Mol. Recognit. -2006. -**19**. -P. 106–180.
14. *Wulff G.* Molecular imprinting in cross-linked materials with the aid of molecular templates – a way towards artificial antibodies // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. -1995. -**34**. -P. 1812–1840.
15. *Guijian Guan, Bianhua Liu, Zhenyang Wang et al.* Imprinting of Molecular Recognition Sites on Nanostructures and Its Applications in Chemosensors // Sensors. -2008. -**8**. -P. 8291–8320.
16. *Holthoff E.L., Bright F.V.* Molecularly templated materials in chemical sensing // Anal. Chim. Acta. -2007. -**594**. -P. 147–161.
17. *Sergeyeva T.A., Gorbach L.A., Slinchenko O.A. et al.* Towards development of colorimetric test-systems for phenols detection based on computationally-designed molecularly imprinted polymer membranes // Materials Sci. and Eng. -2010. -**30**. -P. 431–436.
18. *Gorbach L.A., Brovko O.O., Lutsyk O.D. et al.* Nanostructured molecular-imprinting polymers based colorimetric test-systems selective to bisphenol A // Abstracts of Reports of 3rd International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials, nano-2015" (2015, L'viv, Ukraine). -P .68.

REFERENCES

1. Saunders J., Frisch K. *Polyurethanes: Chemistry and Technology*, Parts I and II. (NY: Interscience Publishers, 1967).
2. Dmitrenko S.G., Zolotov Yu.A. Foamed polyurethanes in chemicals analysis: sorption of various substances and its analytical applications. *Usp. Chem.* 2002. **71** (2): 180.
3. Sperling L.H. *Interpenetrating polymer networks and related materials.* (New-York, London: Plenum Press, 1981).
4. Lipatov Yu.S., Sergeeva L.M. *Interpenetrating polymer networks.* (Kyiv: Naukova dumka, 1979).
5. Karabanova L.V., Brovko O.O., Sergeeva T.A., Lutsyk O.D., Goncharova L.A., Kochetov A.A. Structural and morphological peculiarities of matrix polymer membranes synthesized on the bases of IPNs. *Polimer. J.* 2008. **30**(2): 109. [in Ukrainian].
6. Goncharova L.A., Brovko O.O., Sergeeva T.A., Shtompel' V.I., Karabanova L.V., Sergeeva L.M., Kochetov O.O., Svyatyna A.V. Microporous films based on polyurethane – polyurethaneacrylate semiinterpenetrating polymer networks. *Polimer. J.* 2007. **29**(4): 271. [in Ukrainian].
7. Spirin Yu.L., Lipatov Yu.S., Magdinets V.V., Sergeeva L.M, Kercha Y.Y., Savchenko T.T., Vilenskaya L.N. Polymers on basis of polyoxipropilenglicole, diisocyanate and monomethacrylic ester of ethylenglycole. *Vysokomolek. soed.* 1968. **A10**: 2116.
8. Lipatov Yu.S. *Physical and chemical bases of polymer filling.* (Moscow: Chimiya, 1991).
9. Berlin A.A., Kefeli T.Ja., Korolev G.V. *Polyesteracrylates.* (Moscow: Chimiya, 1983).
10. Nilsen L. *Mechanical Properties of Polymers and Polymer Compositions.* (New York, 1974).
11. Lipatov Yu.S., Rosovitsky V.F. Determining the segregation degree in the two-phase polymer systems from parameters of relaxation maxima. *Reports of Acad. Sci.* SSSR. 1985. **283**(4). 910.
12. *Light Microscopy in Biology: A Practical Approach.* Edited by Alan J. Lacey.(New York, Tokyo: IRL Press at Oxford University Press, Oxford, 1989).
13. Cameron Alexander, Hekan S. Andersson, Lars I. Andersson, Richard J. Ansell, Nicole Kirsch, Ian A. Nicholls, John O'Mahony, Michael J. Whitcombe. Molecular imprinting science and technology: a survey of the literature for the years up to and including 2003. *J. Mol. Recognit.* 2006. **19**: 106.
14. Wulff G. Molecular imprinting in cross-linked materials with the aid of molecular templates – a way towards artificial antibodies. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995. **34**: 1812.
15. Guijian Guan, Bianhua Liu, Zhenyang Wang and Zhongping Zhang.Imprinting of Molecular Recognition Sites on Nanostructures and Its Applications in Chemosensors. *Sensors.* 2008. **8**: 8291.
16. Holthoff E.L., Bright F.V. Molecularly templated materials in chemical sensing. *Anal. Chim. Acta.* 2007. **594**: 147.
17. Sergeyeva T.A., Gorbach L.A., Slinchenko O.A., Goncharova L.A., Piletska O.V., Brovko O.O., Sergeeva L.M., Elska G.V. Towards development of colorimetric test-systems for phenols detection based on computationally-designed molecularly imprinted polymer membranes. *Mater. Sci. and Eng.* 2010. **C30**: 431.
18. Gorbach L.A., Brovko O.O., Lutsyk O.D, Sergeyeva T.A., Sergeeva L.M. Nanostructured molecular-imprinting polymers based colorimetric test-systems selective to bisphenol A. 3rd International research and practice conference "*NANOTECHNOLOGY and NANOMATERIALS, NANO-2015*" (L'viv, 2015, Ukraine). -P. 68.

Надійшла 01.07.2016

УДК 547.727+547.736+547.87

С.А.Ковалева, Н.В.Симурова*, Е.И.Майборода

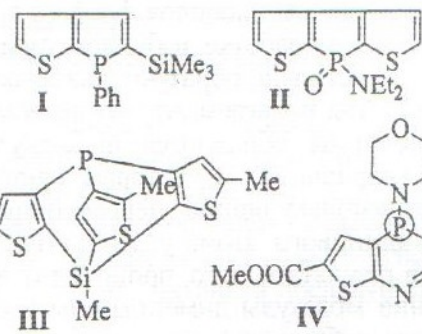
СИНТЕЗ НОВЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ N,N-ДИМЕТИЛАМИНОФОРМАМИДИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АМИНОТИОФЕНА И 2-АМИНОФУРАНА

Национальный университет пищевых технологий,
ул. Владимирская, 68, Киев, 01601, Украина
** e-mail: n.v.simurova@gmail.com*

Установлено, что C^3-фосфорилированные производные 2-амино-5-алкокситиофена и 2-амино-5-алкоксифурана, содержащие N,N-диметиламиноформамидиновый фрагмент, циклизуются с образованием новых гетероциклических аннелированных систем — тиено[2,4,1]диазафосфинина и фурано[2,4,1]диазафосфинина соответственно. Найденные превращения осуществляются селективно в результате последовательной обработки субстратов гексахлорэтаном и аммиаком. Строение этих соединений доказано с помощью ЯМР ^1H, ^{31}P-спектроскопии, а их состав — данными элементного анализа. Полученные гетероциклические системы могут быть использованы как удобные синтоны в последующих химических превращениях.

Ключевые слова: тиофен, фуран, диазафосфинин, аннелированные системы, циклизация.

ВВЕДЕНИЕ. Конденсированные фосфорсодержащие гетероциклические системы широко изучаются в качестве модельных объектов для решения фундаментальных вопросов химии органических соединений фосфора, а также как перспективные соединения для создания на их основе новых типов лигандов для металлокомплексного катализа, комплексонов, биологически активных веществ. Фосфорсодержащие аннелированные гетероциклические системы, включающие тиофеновое ядро, представлены в литературе, главным образом, соединениями общей структуры I–III. Основными методами их синтеза являются взаимодействия литиевых производных тиофена с галогенидами и эфирами трех- и пятивалентного фосфора [1–9]. Известны также молекулы, содержащие фурановый цикл, конденсированный с фосфорсодержащими четырехчленным [10], пятичленным [11] и шестичленным циклами [12]. Однако описанные методики многостадийны и сложны, а выходы целевых продуктов невысоки. Би-, а также полициклические системы, включающие тиофеновый либо фурановый циклы и цикл, содержащий одновременно два гетероатома — азот и фосфор, практически не исследованы. Ранее описан лишь способ получения 1,2-дигидротиенодиазафосфинина IV на основе 5-(α-метиламинобензилиден)амино-2-метоксикарбонилтиофена, содержащего в амидиновом фрагменте NH-функцию [13].



В то же время гидролитически устойчивые конденсированные системы, содержащие в цикле несколько гетероатомов, являются перспективными объектами для получения на их основе новых биологически активных ве-

© С.А.Ковалева, Н.В.Симурова, Е.И.Майборода, 2016

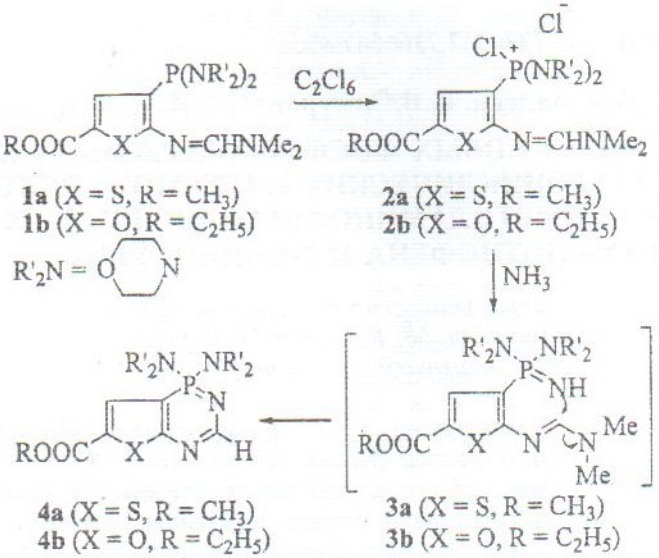
ществ, поскольку биологическая активность соединений часто напрямую связана с наличием гетероциклического фрагмента.

Анализ литературных данных свидетельствует, что получение все более сложных аннелированных гетероциклов, содержащих как один, так и несколько одинаковых либо различных гетероатомов, является актуальным. Для дизайна подобных гетероциклических систем большое значение имеет выбор исходных субстратов, которые, с одной стороны, должны быть синтетически доступны, а с другой — обладать высоким синтетическим потенциалом.

Именно к таким системам можно отнести описанные нами ранее C^3-фосфорилированные N,N-диметиламиноформамидиновые производные 2-амино-5-алкокситиофена и 2-амино-5-алкоксифурана 1a, 1b [14]. Указанные производные тиофена и фурана 1a, 1b содержат в соседних положениях гетероцикла реакционно способный атом трехвалентного фосфора и амидиновую группу, поэтому целью данного исследования было изучение возможности синтеза на их основе новых аннелированных гетероциклических систем, которые включают в себя исходный пятичленный гетероцикл.

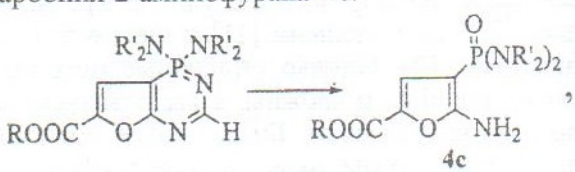
ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Нами найдено, что диамидофосфониты 1a, 1b реагируют с гексахлорэтаном в бензоле с образованием хлоридов фосфония 2a, 2b, которые при обработке избытком аммиака в хлористом метилене образуют диазафосфинины 4a, 4b. Мы полагаем, что на первом этапе взаимодействия образуются промежуточные фосфазогидриды 3a, 3b, которые претерпевают внутримолекулярное переаминирование формамидинового атома углерода (см. схему далее), в результате чего происходит элиминирование молекулы диметиламина и образование новых бициклических систем — тиено[2,4,1]диазафосфинина 4a и фурано[2,4,1]диазафосфинина 4b.

Все указанные превращения протекают селективно в среде сухих растворителей при температуре, не превышающей 25 °C. Соединения 2a и 2b из реакционной среды в процессе синтеза нами не выделялись, контроль осуществлялся по изменениям в спектрах ЯМР ^{31}P.



Строение полученных соединений подтверждено методами спектроскопии ЯМР ^{31}P и ^{1}H, а его состав — элементным анализом. Так, в спектре ЯМР ^{1}H соединений 4a и 4b протоны у атома углерода диазофосфининового цикла резонируют соответственно в области 8.06 ($^3J_{HP}$ = 44.7 Гц) и 7.89 м.д. ($^3J_{HP}$ = =48 Гц). Экспериментально найденные константы $^3J_{HP}$ синтезированных соединений согласуются с известной константой для пиразоло[2,4,1]диазафосфинина ($^3J_{HP}$ = 46 Гц) [15].

Диазафосфинины 4a и 4b — относительно устойчивые высокоплавкие бесцветные кристаллические вещества, которые могут храниться в обычных условиях длительное время. Они содержат сложноэфирные группы и, в свою очередь, могут быть интересными синтонами для дальнейших химических превращений. Соединение 4b, содержащее фурановый цикл, при длительном хранении гидролизуется с образованием фосфорилированного 5-алкоксикарбонил-2-аминофурана 4c:



о чем свидетельствует появление в спектрах

ЯМР ^{31}P сигнала в области 9 м.д., соответствующего фурилфосфонату [16].

Спектры ЯМР ^{31}P и ^{1}H зарегистрированы на спектрометре Varian VXR-300 с рабочей частотой 121.4 и 300 МГц соответственно. Для спектров ЯМР ^{1}H использованы растворители: $CDCl_3$ и ацетон-d_6, для ЯМР ^{31}P — бензол, хлористый метилен либо ацетон. Химические сдвиги приведены относительно внутреннего стандарта — ТМС (^{1}H) или внешнего стандарта — 85 % H_3PO_4 (^{31}P). Рентгеноструктурные исследования проведены на приборе Bruker SMART APEX II. Элементный анализ выполнен в лаборатории аналитической химии Института органической химии НАН Украины. Все растворители были предварительно очищены и высушены согласно стандартным методикам. Ход реакций контролировали по спектрам ЯМР ^{31}P реакционных смесей. Все операции с производными трехвалентного фосфора проводились в атмосфере сухого аргона в безводных растворителях.

Метиловый эфир 5-(диметиламинометиленамино)-4-(диморфолинил-4-фосфанил)-тиофен-2-карбоновой кислоты 1a и этиловый эфир 5-(диметиламинометиленамино)-4-(диморфолинил-4-фосфанил)-фуран-2-карбоновой кислоты 1b синтезированы по описанной нами ранее методике [13] фосфорилированием N,N-диметиламиноформамидиновых производных 2-амино-5-алкокситиофена и 2-амино-5-алкоксифурана галогенидами трехвалентного фосфора в основной среде. Для дальнейших превращений соединения 1a и 1b использовались без дополнительной очистки.

6-Метоксикарбонил-1,1-диморфолино-1λ^5-тиено[3,2-e][2,4,1]диазафосфинин 4a. К раствору 4.14 г (10 ммоль) диамидофосфонита 1a в сухом бензоле (20 мл) при перемешивании и охлаждении до 10 °C прибавляли раствор 2.37 г (10 ммоль) гексахлорэтана в сухом бензоле (10 мл). Реакционную смесь выдерживали 12 ч при 20 °C, после чего продукт отфильтровывали. Спектр ЯМР ^{31}P хлорида диморфолинотиенилфосфония 2a δ, м.д. (бензол): 49 с. Осадок растворяли в сухом хлористом метилене (30 мл), полученный раствор насыщали сухим NH_3 в течение 4 ч и выдерживали сутки при 20 °C. Осадок хлорида аммония отфильтровывали, растворитель упаривали в вакууме. Выход 1.73 г (45 %), бесцветные кристаллы, т.пл. 172–173 °C (бензол/гексан). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 3.09 м (8H, $\underline{CH_2}$–N); 3.66 м (8H, $\underline{CH_2}$–O); 3.93 с (3H, $\underline{CH_3}$–O); 7.60 д (1H, N=$\underline{CH}$-N, $^{3}J_{HP}$=3.9 Гц); 8.60 д (1H, C=$\underline{CH}$–C, $^{3}J_{HP}$=44.7 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P, δ, м.д. ($CHCl_3$): 24.8 с.

Найдено, %: C 46.81, H 5.51, N 14.66; 14.58; P 7.96; S 8.35. $C_{15}H_{21}N_4O_4PS$. Вычислено, %: C 46.87; H 5.48; N 14.58; P 8.06; S 8.34.

6-Этоксикарбонил-1,1-диморфолино-1λ^5-фурано[3,2-e][2,4,1]диазафосфинин 4b синтезируют аналогично соединению 4a из диамидофосфонита 1b. Спектр ЯМР ^{31}P хлорида диморфолинофурилфосфония 2b (C_6H_6), δ, м.д.: 48 с. Бесцветные кристаллы, т.пл. 172–173 °C (бензол/гексан). Выход 46 %. Спектр ЯМР ^{31}P (ацетон), δ, м.д: 29.7 с. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 1.34 с (3H, $\underline{CH_3}$–CH_2–O); 3.12 м (8H, O–CH_2–CH_2–N); 3.61 м (8H, O–$\underline{CH_2}$–CH_2–N); 4.32 кв (2H, CH_3–$\underline{CH_2}$–O); 7.44 д (1H, $^{3}J_{HP}$=3.0, N=$\underline{CH}$–N); 8.14 д (1H, C=$\underline{CH}$–C, $^{3}J_{HP}$=48 Гц).

Найдено, %: C 48.47; H 6.48; N 14.59; 14.62; P 8.12. $C_{16}H_{23}N_4O_5P$. Вычислено, %: C 48.24; H 6.33; N 14.65; P 8.10.

ВЫВОДЫ. На основе C^3-фосфорилированных N,N-диметиламиноформамидиновых производных 2-амино-5-алкокситиофена и 2-амино-5-алкоксифурана синтезированы новые, не известные ранее, гетероциклические аннелированные системы — тиено[2,4,1]диазафосфинин и фурано[2,4,1]диазафосфинин. Найденные превращения осуществляются селективно в результате последовательной обработки субстратов гексахлорэтаном и аммиаком. Полученные соединения могут буть использованы как удобные синтоны в последующих превращениях.

СИНТЕЗ НОВИХ ФОСФОРВМІСНИХ КОНДЕНСОВАНИХ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ N,N-ДИМЕТИЛАМІНОФОРМАМІДИНОВИХ ПОХІДНИХ 2-АМІНОТІОФЕНУ ТА 2-АМІНОФУРАНУ

С.О.Ковальова, Н.В.Сімурова*, О.І.Майборода

Національний університет харчових технологій, вул. Володимирська, 68, Київ, 01601, Україна
** e-mail: n.v.simurova@gmail.com*

Встановлено, що C^3-фосфорильовані похідні 2-аміно-5-алкокситіофену та 2-аміно-5-алкоксифурану, що містять N,N-диметиламіноформамідиновий фрагмент, здатні до циклізації з утворенням нових гетероцикличних анельованих систем — тієно[2,4,1]діазафосфініну та фурано[2,4,1]діазафосфініну відповідно. Знайдені перетворення здійснюються селективно при послідовній обробці субстратів гексахлоретаном та амоніаком. Будову одержаних сполук доведено за допомогою ЯМР ^1H, ^{31}P-спектроскопії, а склад — за даними елементного аналізу. Отримані сполуки можуть бути використані в якості зручних синтонів для подальших хімічних перетворень.

К л ю ч о в і с л о в а: тіофен, фуран, діазафосфінін, аннельовані системи, циклізація.

SYNTHESIS OF NEW PHOSPHORUS-CONTAINING FUSED HETEROCYCLIC SYSTEMS BASED ON N,N-DIMETHYLAMINOFORMAMIDINE OF 2-AMINOTHIOPHENE AND 2-AMINOFURAN DERIVATIVES

S.A.Kovaleva, N.V.Simurova*, O.I.Maiboroda

National University of Food Technologies, 68 Volodymyrskaya Str., Kyiv, 01601, Ukraine
** e-mail: n.v.simurova@gmail.com*

It was found that C^3-phosphorylated derivatives of 2-amino-5-alkoxythiophene and 2-amino-5-alkoxyfuran containing N,N-dimethylaminoformamidine fragment cyclize to form new heterocyclic annelated systems — thieno[2,4,1]diaza-phosphinine and furano[2,4,1]-diaza-phosphinine respectively. These transformations selectively occur as a result of sequential processing of substrates by hexachloroethane and ammonia. The structures were determined by NMR ^1H, ^{31}P spectroscopy, and structure according to elemental analysis. The compounds obtained may be used as convenient syntones in subsequent chemical transformations.

K e y w o r d s: thiophene, furan, diazaphosphinine, annelated systems, cyclization.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Fenske D., Langer E., Heymann M., Becher H.-J.* Phenylbis(trimethylsilyl)phosphin und 1,2-Diphenyl-1,2-Bis-(trimethylsilyl)diphosphan als Reagenzien zur Darstellung von Phosphorheterocyclen und Acylphosphinen // Chem. Ber. -1976. -**109**, № 1. -P. 359–362.
2. *Lampin J. P., Mathey F.* Metallation des thienyl phosphines, application a la synthese de nouveaux heterocycles phosphores condenses // J. Organomet. Chem. -1974. -**71**, № 2. -P. 239–255.
3. *Ishii A., Tsuchiya T., Nakayama J., Hoshino M.* Syntheses and reactivities of 4-sila- and 8-phospha-4-sila-thiophenetriptycenes // Tetrahedron Lett. -1993. -**34**, № 14. -P. 2347–2350.
4. *Ishii A., Takaki I., Nakayama J., Hoshino M.* Syntheses and reactions of 4- and 8-phosphathiophenetriptycenes // Ibid. -1993. -**34**, № 51. -P. 8255–8258.
5. *Ishii A., Yoshioka R., Nakayama J., Hoshino M.* 4,8-Diphosphathiophenetriptycenes // Ibid. -1993. -**34**, № 51. -P. 8259–8262.
6. *Combes C., Plenat F., Cristau H.-J.* New cyclotryphosphazenes with P-C_{Ar} bonds // Phosphor. Sulfur. Silicon. Rel. Elem. -1996. -**111**, № 1–4. -P. 33.
7. *Yasuike S., Nakashima F., Kurita J., Tsuchiya T.* Syntheses of Novel Dithieno[2,3-*b*;3',2'-*f*]- and Dithieno[3,4-*b*;3',4'-*f*]heteroepines Containing Group 14, 15, and 16 Heavier Elements // Heterocycles. -1997. -**45**, № 10. -P. 1899–1902.
8. *Yasuike S., Kurita J., Tsuchiya T.* Syntheses of Novel Group 15 and 16 Thieno[2,3-*b*]-, Thieno[3,4-*b*]- and Thieno[3,2-*b*]-heteroles // Ibid. -1997. -**45**, № 10. -P. 1891–1894.
9. *Dotz K.H., Tiriliomis A., Harms K.* Phosphahydroquinones and oxaphospholes via carbene annulation and cycloaddition reactions of chromium carbonyl carbene complexes and phosphaalkynes // Tetrahedron. -1993. -**49**, № 25. -P. 5577–5597.
10. *Певзнер Л.М.* Синтез и некоторые реакции этилового эфира 2-метил-5-(1-хлорэтил)фуран-3-карбоновой кислоты // Журн. орган. химии. -2007. -77, вып. 1. -С. 120–124.
11. *Lu B., Wu J., Yoshikai N.* Palladium-Catalyzed Condensation of N-Aryl Imines and Alkynylbenziodoxolones To Form Multisubstituted Furans // J. Amer. Chem. Soc. -2014. -**136**, № 33. -P. 11598–11601.
12. *Matveeva E.D., Podrugina T.A., Taranova M.A. et al.* Annelated P-containing heterocycles from aryl- and hetaryl-substituted phosphonium iodonium ylides with a methoxycarbonyl-group // Tetrahedron. -2013. -**69**, № 35. -P. 7395–7402.
13. *Kovaleva S.A., Chubaruk N.G., Tolmachev A.A., Pinchuk A.M.* 1,2-Dihydropyrazolo- and 1,2-dihydrothieno-1λ^5-[2,4,1]diazaphosphinines // Chemistry of Heterocyclic Compounds. -2001. -**37**. -№ 9. -P. 1183–1184.
14. *Kovaleva S.A., Ivonin S.P., Pinchuk A.M., Tolmachev A.A.* Phosphorylation of 2-Alkoxycarbonyl-5-(1',3'-diaza-1'-buteny-l-3'-methyl)thiophenes and 2-alkoxycarbonyl-5-(1',3'-diaza-1'-butenyl-3'-me-

thyl)furans by Trivalent Phosphorus Halides // Ibid. -2001. -**37**, № 9. -P. 1181–1182.

15. *Oshovsky G.V., Pinchuk A.M., Tolmachev A.A.* Amidine function in constructing novel types of phosphorus-containing heterocycles // Mendeleev Commun. -1999. -**9**, № 4. -P. 161–162.
16. *Маленко Д.М., Симурова Н.В., Рандина Л.В., Синица А.Д.* 3-Фуранилфосфонаты // Журн. орган. химии. -1989. -**59**, вып.8. -С. 1906—1907.

REFERENCES

1. Fenske D., Langer E., Heymann M., Becher H.-J. Phenylbis(trimethylsilyl)phosphin und 1,2-Diphenyl-1,2-Bis-(trimethylsilyl)di-phosphan als Reagenzien zur Darstellung von Phosphorheterocyclen und Acylphosphinen. *Chem. Ber.* 1976. **109**(1): 359.
2. Lampin J.P., Mathey F. Metallation des thienyl phosphines, application a la synthese de nouveaux heterocycles phosphores condenses. *J. Organomet. Chem.* 1974. **71**(2): 239.
3. Ishii A., Tsuchiya T., Nakayama J., Hoshino M. Syntheses and reactivities of 4-sila- and 8-phospha-4-silathiophenetriptycenes. *Tetrahedron Lett.* 1993. **34**(14): 2347.
4. Ishii A., Takaki I., Nakayama J., Hoshino M. Syntheses and reactions of 4- and 8- phosphathiophenetriptycenes. *Tetrahedron Lett.* 1993. **34**(51): 8255.
5. Ishii A., Yoshioka R., Nakayama J., Hoshino M. 4,8-Diphosphathiophenetriptycenes. *Tetrahedron Lett.* 1993. **34**(51): 8259.
6. Combes C., Plenat F., Cristau H.-J. New cyclotryphosphazenes with P-C_{Ar} bonds. *Phosphor. Sulfur. Silicon. Rel. Elem.* 1996. **111**(1–4): 33.
7. Yasuike S., Nakashima F., Kurita J., Tsuchiya T. Syntheses of Novel Dithieno[2,3-*b*;3',2'-*f*]- and Dithieno[3,4-*b*;3',4'-*f*]heteroepines Containing Group 14, 15, and 16 Heavier Elements. *Heterocycles.* 1997. **45**(10): 1899.
8. Yasuike S., Kurita J., Tsuchiya T. Syntheses of Novel Group 15 and 16 Thieno[2,3-*b*]-, Thieno[3,4-*b*]- and Thieno[3,2-*b*]-heteroles. *Heterocycles.* 1997. **45**(10): 1891.
9. Dotz K.H., Tiriliomis A., Harms K. Phosphahydroquinones and oxaphospholes via carbene annulation and cycloaddition reactions of chromium carbonyl carbene complexes and phosphaalkynes. *Tetrahedron.* 1993. **49**(25). 5577.
10. Pevzner L.M. Synthesis and selected reactions of ethyl 5-(1-chloroethyl)-2-methylfuran-3-carboxylate. *Russ. J. Gen. Chem.* 2007. **77**(1):111.
11. Lu B., Wu J., Yoshikai N. Palladium-Catalyzed Condensation of N-Aryl Imines and Alkynylbenziodoxolones To Form Multisubstituted Furans. *J. Amer. Chem. Soc.* 2014. **136**(33): 11598.
12. Matveeva E.D., Podrugina T.A., Taranova M.A., Melichova E.Yu., Gleiter R., Zefirov N.S. Annelated P-containing heterocycles from aryl- and hetaryl-substituted phosphonium iodonium ylides with a methoxycarbonyl-group. *Tetrahedron.* 2013. **69**(35): 7395.
13. Kovaleva S.A., Chubaruk N.G., Tolmachev A.A., Pinchuk A.M. 1,2-Dihydropyrazolo- and 1,2-dihydrothieno-1λ^5-[2,4,1]diazaphosphinines. *Chemistry of Heterocyclic Compounds.* 2001. **37**(9): 1183.
14. Kovaleva S.A., Ivonin S.P., Pinchuk A.M., Tolmachev A.A. Phosphorylation of 2-Alkoxycarbonyl-5-(1',3'-diaza-1'-butenyl-3'-methyl)thiophenes and 2-alkoxycarbonyl-5-(1',3'-diaza-1'-butenyl-3'-methyl)furans byTrivalent Phosphorus Halides. *Chemistry of Heterocyclic Compounds* 2001. **37**(9): 1181.
15. Oshovsky G.V., Pinchuk A.M., Tolmachev A.A. Amidine function in constructing novel types of phosphorus-containing heterocycles. *Mendeleev Commun.* 1999. **9**(4): 161.
16. Malenko D.M., Randina L.V., Simurova N.V., Sinitsa A.D. 3- Furylphosphonates. 1989. *J. Gen. Chem. USSR.* 59(8): 1707.

Поступила 25.03.2016

УДК 541.64:648.02

Т.В.Цебриенко*, Т.Т.Алексеева, Г.Я.Менжерес, С.Н.Остапюк

ИК-СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕЛЕЙ ПОЛИТИТАНОКСИДА И ГИБРИДНОГО ПОЛИУРЕТАНА

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Харьковское шоссе, 48, Киев, 02160, Украина
** e-mail: mara8@ukr.net*

Методом ИК-спектроскопии изучены особенности формирования полититаноксида $(-TiO_2-)_n$, полученного реакцией гидролиза-конденсации изопропоксида титана ($Ti(OPr^i)_4$) как в среде полиоксипропиленгликоля (ПОПГ), так и 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) при разном мольном соотношении $Ti(OPr^i)_4/H_2O$. Показано, что наравне с образованием полититаноксида происходит реакция нуклеофильного замещения с образованием Ti-содержащего ПОПГ или Ti-содержащего ГЭМА в зависимости от среды формирования $(-TiO_2-)_n$, а также донорно-акцепторное взаимодействие между молекулами среды и $(-TiO_2-)_n$ вследствие координационной ненасыщенности атома титана. Установлено влияние $(-TiO_2-)_n$ на перераспределение сетки водородных связей в матрице полиуретана, а также образование дополнительных комплексных связей.

Ключевые слова: полиуретан, полититаноксид, поглощение, ИК-спектроскопия, золь-гель синтез.

ВВЕДЕНИЕ. В химии полимеров в последние несколько десятилетий большое внимание уделяется созданию органо-неорганических гибридных материалов. Гибридные материалы, как правило, проявляют синергизм свойств исходных компонентов, которые отличаются повышенной механической прочностью и термостабильностью, обеспечивают оптимальный теплоперенос, обладают хорошими термохимическими, реологическими, электрическими и оптическими свойствами [1–3].

Основными методами получения гибридных материалов являются: интеркаляционный, темплантный синтез, золь–гель процесс, гидротермальный синтез, механическое смешение нано- и микроразмерных частиц с полимерами и олигомерами, разложение прекурсоров в присутствии полимеров, восстановление ионов металлов различными методами [4]. Большинство методов приводит лишь к физическому взаимодействию фаз, но предпочтительнее гибридные структуры, в которых есть химическое взаимодействие между органическими и неорганическими полимерными составляющими [5]. Наиболее популярным методом формирования органо-неорганических систем является золь–гель синтез — технологически простой, экономически эффективный способ включения неорганических компонентов в органическую матрицу. Также золь–гель метод широко используется для получения гомогенных систем даже на молекулярном уровне при малых энергетических и аппаратных затратах [6, 7].

В качестве неорганической составляющей для получения как конструкционных, так и функциональных материалов часто используют TiO_2 вследствие его стабильной химической структуры, биосовместимости, оптических и электрических свойств [8, 9]. Перспективными являются титансодержащие фотокаталитические системы, которые применяют для деструкции токсичных органических загрязнителей воды и воздуха с образованием низкомолекулярных веществ, таких как углекислый газ и вода [10, 11]. Однако процесс фотокаталитической деструкции в полититаноксидных гелях, полученных золь–

© Т.В.Цебриенко, Т.Т.Алексеева, Г.Я.Менжерес, С.Н.Остапюк , 2016

Значения нормированной оптической плотности ($Д^н$) некоторых полос поглощения, рассчитанные для ПОПГ, ГЭМА и гелей $(–TiO_2–)_n$ по данным ИК-спектроскопии

Образец	$(–TiO_2–)_n$, % мас.		$Ti(OPr^i)_4/H_2O$, моль	ν OH, 3470, $см^{-1}$	$Д^н$ для групп		
	ПОПГ	ГЭМА			ν_{as} C–O–C, 1109, $см^{-1}$	ν C=O, 1720, $см^{-1}$	ν (C–O–), 1170, $см^{-1}$
ПОПГ	—	—	—	0.45	2.30	—	—
$(–TiO_2–)_n$ (ПОПГ)-1	2,8	—	1/1	0.25	2.64	—	—
$(–TiO_2–)_n$ (ПОПГ)-2	5.6	—	1/1	0.26	2.44	—	—
$(–TiO_2–)_n$ (ПОПГ)-3	2.8	—	1/2	0.32	2.44	—	—
ГЭМА	—	—	—	—	—	1.44	1.20
$(–TiO_2–)_n$ (ГЭМА)-1	—	3.8	1/1	—	—	2.08	1.80
$(–TiO_2–)_n$ (ГЭМА)-2	—	7.4	1/1	—	—	2.18	1.80
$(–TiO_2–)_n$ (ГЭМА)-3	—	7.4	1/2	—	—	1.63	1.36

гель методом, протекает значительно интенсивнее по сравнению с диспергированным TiO_2 в полимерной матрице из-за существенного рассеивания света в последнем [12]. В то же время применение гелей полититаноксида весьма затруднено практически вследствие отсутствия их формоустойчивости и существенной усадки в процессе эксплуатации. Эти факторы обусловливают необходимость получения материалов, в которых полититаноксид был бы заключен внутрь твердой полимерной матрицы, то есть создания новых органо-неорганических полимерных материалов. В качестве органических матриц успешно могут быть использованы взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС) из-за возможности как модификации свойств сетчатых полимеров, так и получения новых материалов с широким диапазоном свойств. Для изучения таких систем наиболее информативными методами исследования являются спектральные методы [13, 14].

Цель работы — изучение методом ИК-спектроскопии формирования $(–TiO_2–)_n$ с помощью золь–гель синтеза в различных средах и при различном количестве воды, а также особенностей формирования гибридных материалов на их основе.

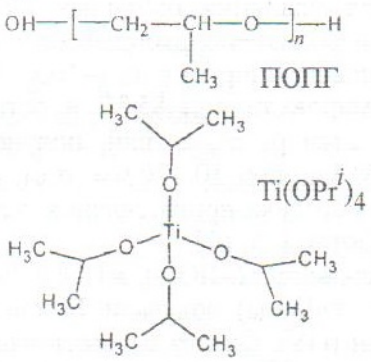
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. На основе изопропоксида титана ($Ti(OPr^i)_4$) получены два ряда гелей полититаноксида $(–TiO_2–)_n$ реакцией гидролиз—конденсация в среде полиоксипропиленгликоля (ПОПГ) (ММ 1000) и 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА). Содержание $(–TiO_2–)_n$ в ПОПГ составляло 2.8 и 5.6 % мас., а в ГЭМА — 3.8 и 7.4 % мас. Соотношение $Ti(OPr^i)_4/H_2O$ составляло 1/1 и 1/2 моль (таблица). Для удаления побочных продуктов реакций гидролиза–поликонденсации (воды и изопропилового спирта) гели $(–TiO_2–)_n$ в ПОПГ вакуумировали при 85 °С и остаточном давлении 2 мм рт.ст., а гели, полученные в среде ГЭМА,— при 10—20 мм рт.ст. и 40 °С. Детально методика приготовления гелей описана в работах [15, 16].

На основе геля $(–TiO_2–)_n$ в ПОПГ ($(–TiO_2–)_n$ (ПОПГ)-1, таблица) получали Ti-содержащий полиуретан (ПУ). Синтез осуществляли в две стадии. На первой стадии синтезировали макродиизоцианат (МДИ) реакцией взаимодействия толуилендиизоцианата (ТДИ) (смесь изомеров 2,4- и 2,6-ТДИ в соотношении 80/20 % мас.) и геля $(–TiO_2–)_n$ в ПОПГ при соотношении NCO/OH = 2:1. Синтез проводили при 60—65 °С и интенсивном перемешивании до образования МДИ с содержанием NCO-групп, равным ~6.2 %. В качестве сшивающего агента на второй стадии в МДИ (3 моль) вводили триметилолпропан (ТМП) (2 моль). Реакцию проводили при 70 °С и интенсивном перемешивании в течение 15–20 мин. Соотношение функциональных NCO/OH-групп было эквимольным. Полученную Ti-содержащую уретановую композицию отверж-

дали при 60 °С на протяжении 24 ч. Завершение процесса образования сетчатого ПУ контролировали методом ИК-спектроскопии до полного превращения изоцианатных групп. Исходный ПУ получали, как было описано выше, в отсутствие $(-TiO_2-)_n$. Пленки исходных ПУ и Ti-содержащего ПУ вакуумировали до постоянной массы.

Спектры регистрировали на Фурье-спектрометре Tensor-37 фирмы Bruker (Германия) в частотном диапазоне 400—4000 $см^{-1}$ с разрешением 4 $см^{-1}$. ИК-спектры снимали, нанося исходные вещества на поверхность пластинки с KBr, использовали приставку НПВО.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для изучения особенностей формирования $(-TiO_2-)_n$ в ПОПГ при разном мольном соотношении $Ti(OPr^i)_4/H_2O$ были проанализированы спектры исходных компонентов — ПОПГ и $Ti(OPr^i)_4$.



Как видно из рис. 1, *а*, спектр 1, в высокочастотном диапазоне спектра исходного ПОПГ наблюдается полоса валентных колебаний (ν) ОН-групп при 3470 $см^{-1}$, связанных водородными связями, а также полосы асимметричных валентных колебаний (ν_{as}) CH_3- и CH_2-группы с максимумами при 2970 и 2930 $см^{-1}$. Полосы при 2870 и 2845 $см^{-1}$ соответствуют симметричным валентным колебаниям (ν_s) CH_3- и CH_2-групп. Полоса при 1454 $см^{-1}$ характеризует деформационные асимметричные (δ_{as}), а при 1374 $см^{-1}$ — деформационные симметричные (δ_s) колебания CH_3-групп. Полоса с максимумом при 1297 $см^{-1}$ отвечает деформационным колебаниям (δ) CH_2-групп. В спектре

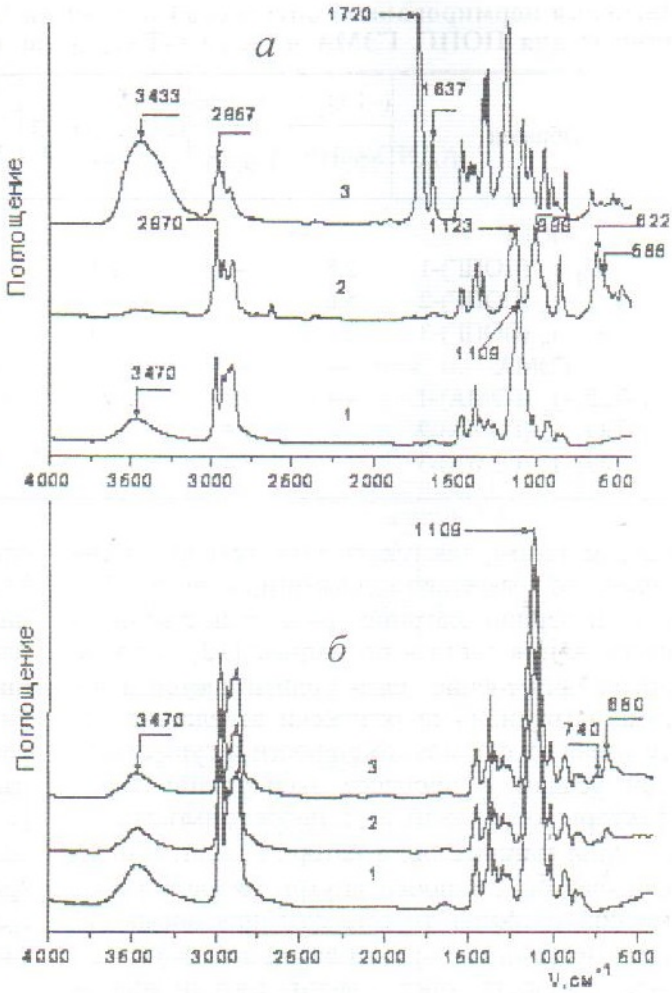


Рис. 1. ИК-спектры: *а* — исходных ПОПГ (*1*), $Ti(OPr^i)_4$ (*2*) и ГЭМА (*3*); *б* — исходного ПОПГ (*1*) и гелей $(-TiO_2-)_n$ (ПОПГ)-1 (*2*), $(-TiO_2-)_n$ (ПОПГ)-2 (*3*).

ПОПГ присутствует интенсивная полоса ν_{as} С–О–С-групп с максимумом при 1109 $см^{-1}$, а при 1013 $см^{-1}$ наблюдаются симметричные валентные колебания. Полоса при 929 $см^{-1}$ характеризует ножничные колебания CH_3-группы, дублет 865 и 833 $см^{-1}$ — δ С–О–С и скелетное колебание CH_2-групп [17, 18].

ИК-спектр $Ti(OPr^i)_4$ рассмотрен в работе [19]. К ν_{as} и ν_s CH_3- и СН-групп относятся полосы с максимумами при 2970, 2929, 2865 $см^{-1}$. В спектральной области 400—1000 $см^{-1}$ находятся полосы ν O–Ti–O-групп с максимумами при 588, 622 и 999 $см^{-1}$. Валентным колебаниям Ti–O–C соответствует полоса при 1123 $см^{-1}$, а

полоса с максимумом при 1162 $см^{-1}$ относится к ν (—C–O–)-групп (рис. 1, *а*, спектр 2).

Были получены ИК-спектры гелей $(–TiO_2–)_n$, сформированного в среде ПОПГ (рис. 1, *б*, спектр 2, 3) при мольном соотношении $Ti(OPr^i)_4/H_2O = 1/1$ (гели $(–TiO_2–)_n$ (ПОПГ)-1 и $(–TiO_2–)_n$ (ПОПГ)-2) (таблица). При сопоставлении спектра 1 исходного ПОПГ со спектрами Ti-содержащих гелей в последних наблюдаются следующие изменения. Так, относительная интенсивность полосы (или нормированная оптическая плотность $Д^н$) с максимумом при 3470 $см^{-1}$ (ν OH-групп) для гелей $(–TiO_2–)_n$ (ПОПГ)-1 и $(–TiO_2–)_n$ (ПОПГ)-2 уменьшается в 1.8 и в 1.7 раз соответственно относительно исходного ПОПГ (таблица). Интенсивность полосы при 2970 $см^{-1}$ (ν CH_3-групп) использована как структурно-независимый внутренний стандарт для определения величины $Д^н$. Уменьшение относительной интенсивности полосы поглощения ν OH-групп и ее полуширины в Ti-содержащих гелях свидетельствует, по-видимому, о возможном прохождении реакции переэтерификации с образованием Ti-содержащего полиэфира (рис. 1, *б*, спектр 2, 3). Так, в работе [20] авторами показана возможность образования химических связей между ПОПГ и тетраэтоксисиланом в результате их взаимодействия.

Следует также отметить увеличение $Д^н$ при 1109 $см^{-1}$ (ν_{as} C–O–C-группы) в Ti-содержащих гелях (рис. 1, *б*, спектр 2, 3) относительно ИК-спектра исходного ПОПГ (спектр 1) в 1.15 ($(–TiO_2–)_n$ (ПОПГ)-1) и в 1.06 ($(–TiO_2–)_n$ (ПОПГ)-2) раза соответственно (таблица). Такое увеличение интенсивности полосы поглощения в Ti-содержащих гелях может обусловливаться как образованием комплексных взаимодействий между кислородом эфирной группы ПОПГ и атомом Ti вследствие координационной ненасыщенности последнего, так и валентными колебаниями Ti–O–C-групп, образованных в результате взаимодействия алкоксидных групп $Ti(OPr^i)_4$ с гидроксильными группами ПОПГ с образованием Ti-содержащего полиэфира. В работах [21, 22] полоса ν Ti–O–C была идентифицирована при 1101 и 1106 $см^{-1}$ соответственно. Определить эту полосу достаточно сложно, так как она перекрывается более интенсивной полосой при 1109 $см^{-1}$ (ν_{as} C–O–C-групп). Для большей детализации в перераспределении интенсивности полос в этой области спектра применяли математическое разделение ИК-полосы на составляющие. Более простой и распространенный метод такого разделения — использование нескольких кривых, которые описываются распределением Гаусса, сумма которых совпадает с экспериментально полученной ИК-полосой. На появление ν Ti–O–C-групп указывает полоса при 1075 $см^{-1}$ на рис. 2, присутствующая в спектре (*б*) Ti-содержащего геля и отсутствующая в спектре исходного ПОПГ (*а*).

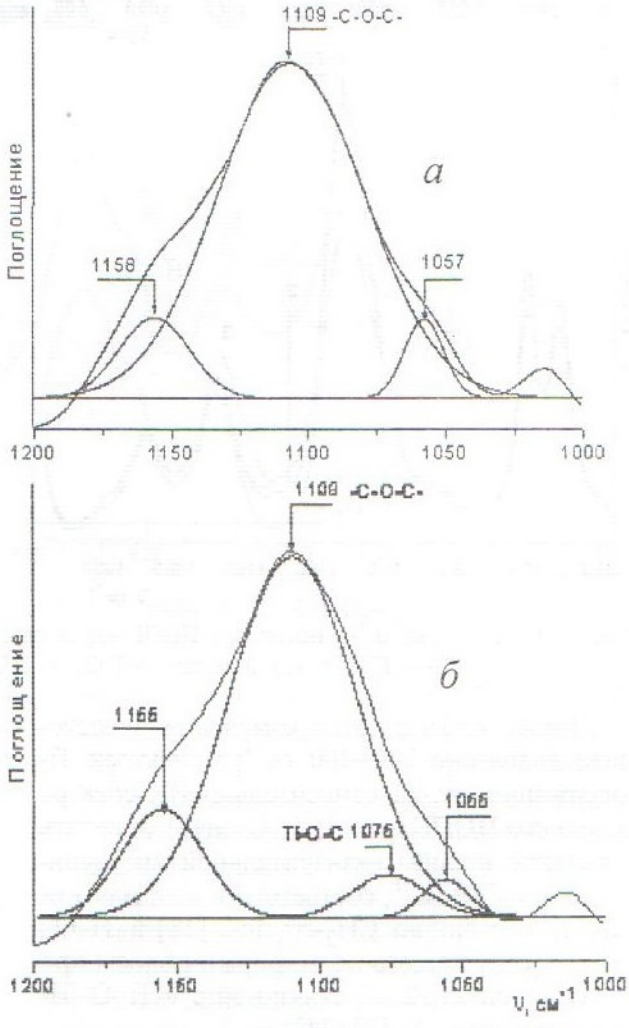


Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров ПОПГ (*а*) и геля $(–TiO_2–)_n$ (ПОПГ)-1 (*б*).

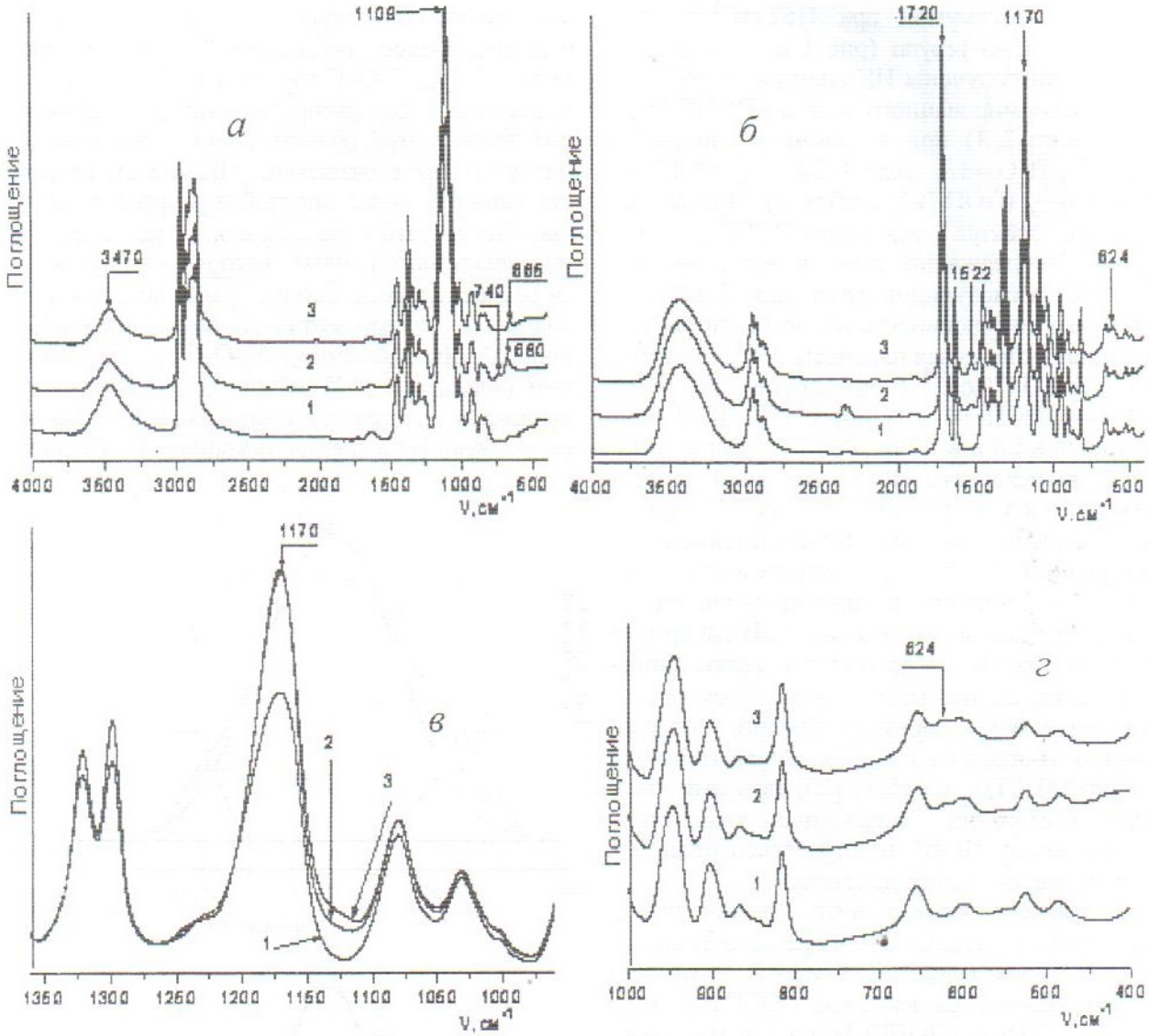


Рис. 3. ИК-спектры: *а* — исходного ПОПГ (*1*) и гелей: $(-TiO_2-)_n$ (ПОПГ)-1 (*2*), $(-TiO_2-)_n$ (ПОПГ)-3 (*3*); *б–г* — ГЭМА (*1*) и гелей: $(-TiO_2-)_n$ (ГЭМА)-1 (*2*), $(-TiO_2-)_n$ (ГЭМА)-2 (*3*)).

Также наблюдаются изменения в частотном диапазоне 900–400 $см^{-1}$ в спектрах Ti-содержащих гелей относительно ИК-спектра исходного ПОПГ (рис. 1, *б*). Следует отметить появление полосы незначительной интенсивности при 740 $см^{-1}$, соответствующей маятниковому колебанию CH_2-группы [18] в Ti–O–CH_2 Ti-содержащего полиэфира и полосы при 680 $см^{-1}$ (спектр 2, 3), связанной с ν Ti–O–Ti-групп в $(-TiO_2-)_n$ [23, 24].

Представляет интерес сравнительная характеристика ИК-спектров гелей, содержащих равное количество $(-TiO_2-)_n$, но полученных при разном мольном соотношении $Ti(OPr^i)_4/H_2O$ (рис. 3, *а*, спектр 2, 3, гели $(-TiO_2-)_n$ (ПОПГ)-1 и $(-TiO_2-)_n$ (ПОПГ)-3, таблица) относительно спектра исходного ПОПГ (спектр 1). Установлено, что интенсивность полосы поглощения ν OH-групп для геля $(-TiO_2-)_n$ (ПОПГ)-1 уменьшается в 1.8, а для $(-TiO_2-)_n$ (ПОПГ)-3 — в 1.4 раза относительно исходного ПОПГ (таблица). Возможно, для гелей, полученных при мольном соотношении $Ti(OPr^i)_4/H_2O = 1/2$ реакция переэтерификации проте-

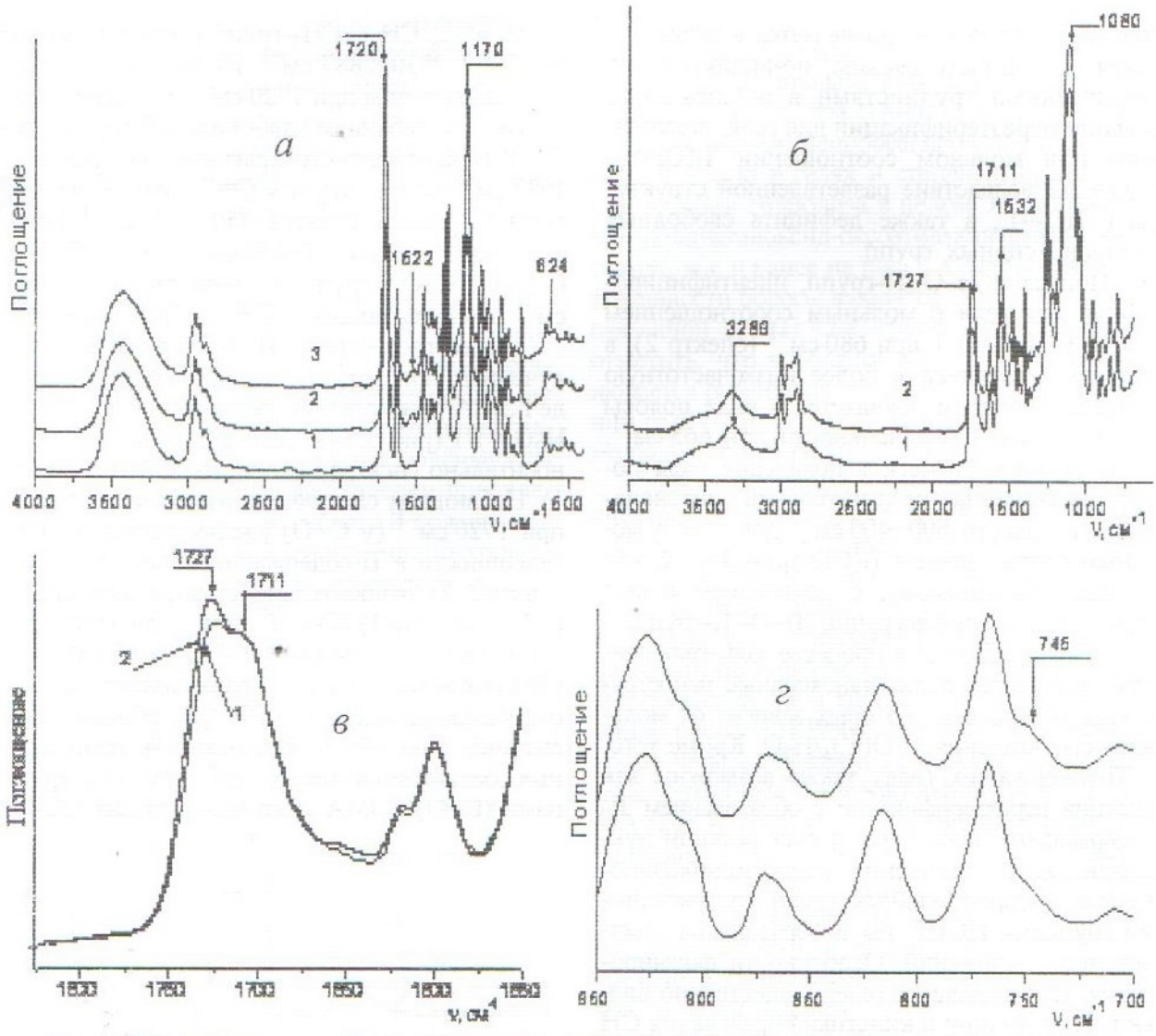


Рис. 4. ИК-спектры: *а* — ГЭМА (*1*) и гелей: $(–TiO_2–)_n$ (ГЭМА)-2 (*2*), $(–TiO_2–)_n$ (ГЭМА)-3 (*3*); *б–г* — исходного (*1*) и титансодержащего ПУ (*2*).

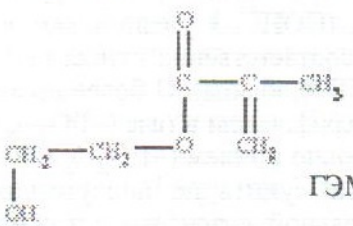
кает в меньшей степени, чем при $Ti(OPr^i)_4$/H_2O = 1/1 моль. Это связано, по-видимому, со структурными особенностями полученного $(–TiO_2–)_n$ и наличием свободных алкоксидных групп. Известно [25], что при мольном соотношении $H_2O/Ti(OPr^i)_4 \le 1$ образуется линейный $(–TiO_2–)_n$, а при соотношении $H_2O/Ti(OPr^i)_4 \ge 1$ формируются разветвленные структуры. Такая же закономерность сохраняется при увеличении относительной интенсивности полосы при 1109 $см^{-1}$ (ν_{as} C–O–C-группы) в Ti-содержащих гелях (рис. 3, *а*, спектры 2, 3) относительно спектра 1 исходного ПОПГ. Так, $Д^н$ в ИК-спектрах гелей $(–TiO_2–)_n$ (ПОПГ)-1 и $(–TiO_2–)_n$ (ПОПГ)-3 увеличивается в 1.15 и 1.06 раз соответственно относительно исходного ПОПГ (таблица). О более высокой степени переэтерификации в геле $(–TiO_2–)_n$ (ПОПГ)-1, по сравнению с гелем $(–TiO_2–)_n$ (ПОПГ)-3, можно также судить по присутствию полосы незначительной интенсивности с максимумом при 740 $см^{-1}$ в спектре 2, которая, как было отмечено ранее, принадлежит маятниковому колебанию CH_2-группы в Ti–O–CH_2 Ti-содержа-

щего полиэфира и не проявляется в спектре 3. Такая особенность связана, по-видимому, со стерическими трудностями в прохождении реакции переэтерификации для геля, полученного при мольном соотношении $Ti(OPr^i)_4/H_2O = 1/2$ вследствие разветвленной структуры $(–TiO_2–)_n$, а также дефицита свободных изопропоксидных групп.

Полоса ν Ti–O–Ti-групп, идентифицированная для геля с мольным соотношением $Ti(OPr^i)_4/H_2O = 1/1$ при 680 $см^{-1}$ (спектр 2), в спектре 3 смещена в более низкочастотную область спектра и появляется в виде полосы незначительной интенсивности при 665 $см^{-1}$. Следует также отметить появление ряда полос поглощения незначительной интенсивности в области 600–400 $см^{-1}$ для геля с мольным соотношением $Ti(OPr^i)_4/H_2O = 1/2$, что связано, по-видимому, с появлением новых структурных конфигураций Ti–O–Ti-групп.

Таким образом, в процессе золь–гель синтеза образуются полититаноксидные наноструктуры, морфология которых зависит от мольного соотношения $Ti(OPr^i)_4/H_2O$. Кроме того, в Ti-содержащих гелях также возможны как реакция переэтерификации с образованием Ti-содержащего полиэфира за счет реакции нуклеофильного замещения непрогидролизированных изопропоксидных групп гидроксидными группами ПОПГ, так и образования комплексных соединений. Особенности формирования Ti-содержащих гелей существенно влияют на структуру и кинетику образования ОН ВПС, полученных на их основе [15].

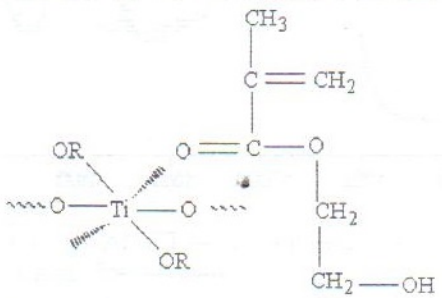
Также проанализированы ИК-спектры Ti-содержащих гелей, полученных гидролиз –конденсацией $Ti(OPr^i)_4$ в среде ГЭМА:



ГЭМА

На рис. 1, *а*, спектр 3, видно, что в высокочастотной области наблюдается полоса ν ОН-групп с максимумом при 3433 $см^{-1}$, связанных водородными связями, а также полосы ν_s и ν_{as} CH_2-, CH_3-групп с максимумами при 2957, 2930, 2887 $см^{-1}$. Интенсивная полоса с максимумом при 1720 $см^{-1}$ отнесена к валентным колебаниям карбонильной группы (ν C=O) сложноэфирного фрагмента. Полоса при 1637 $см^{-1}$ соответствует ν C=C-связи. В частотном интервале спектра 750–1170 $см^{-1}$ присутствуют полосы, обусловленные ν (–C–O–, C–O–C, C–O–) групп, а в области 1400–1460 $см^{-1}$ находятся полосы δ CH_2- и CH_3-групп [26].

Далее рассмотрены ИК-спектры гелей, полученных при формировании $(–TiO_2–)_n$ в среде ГЭМА при мольном соотношении $Ti(OPr^i)_4/H_2O = 1/1$ (рис. 3, *б–г*, спектр 2, 3, таблица) относительно спектра исходного ГЭМА (спектр 1). Наблюдаем следующие изменения: полоса при 1720 $см^{-1}$ (ν C=O) увеличивается по интенсивности в Ti-содержащих гелях (рис. 3, *б*, спектр 2, 3) относительно спектра исходного ГЭМА (спектр 1). Так, $Д^н$ этой полосы для гелей $(–TiO_2–)_n$ (ГЭМА)-1 и $(–TiO_2–)_n$ (ГЭМА)-2) увеличивается в 1.4 и 1.5 раза соответственно относительно исходного ГЭМА (таблица). Это связано, видимо, с образованием комплексных соединениний между карбонильными группами (C=O) ГЭМА и атомами титана [22]:

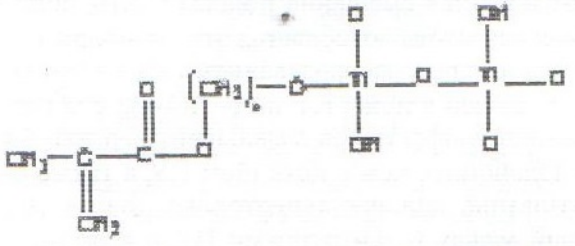


где OR — алкоксидная группа.

Появление полосы при 1522 $см^{-1}$ в ИК-спектрах Ti-содержащих гелей также, по-видимому, связано с образованием комплексных взаимодействий [27].

Наблюдается увеличение относительной интенсивности полосы при 1170 $см^{-1}$ в Ti-содержащем ГЭМА (рис. 3, *в*, спектры 2, 3) относительно спектра исходного ГЭМА (спектр 1). Так, $Д^н$ этой полосы в ИК-спектре как для геля $(–TiO_2–)_n$ (ГЭМА)-1, так и для $(–TiO_2–)_n$ (ГЭМА)-2) увеличивается в 1.5 раза относительно исходного ГЭМА (таблица). Такие из-

менения, по-видимому, связаны с наложением полосы ν (C–O–) групп, принадлежащих как ГЭМА (1170 $см^{-1}$), так и непрореагировавшим алкоксидным группам (ν (–C–O–) группы при 1162 $см^{-1}$) в Ti-содержащих гелях. Также следует отметить увеличение интенсивности поглощения для Ti-содержащих гелей в области 1130—1120 $см^{-1}$ (рис. 3, *в*, спектры 2, 3) относительно спектра исходного ГЭМА. По-видимому, эти изменения обусловливаются появлением ν Ti–O–C-групп, которые возникают в результате прививки полититаноксида к ГЭМА (образования полититаноксид-оксоэтилметакрилата) и были идентифицированы в работе [21] как полоса с максимумом при 1129 $см^{-1}$, которая фактически проявляется в виде "плеча" интенсивной полосы при 1170 $см^{-1}$. Схема образования полититаноксид-оксоэтилметакрилата приведена ниже:



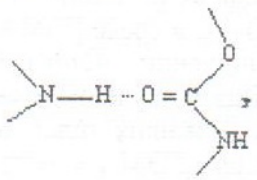
На рис. 3, *г* представлен фрагмент спектров исходного ГЭМА и гелей $(–TiO_2–)_n$ в ГЭМА в низковолновой области. Из рисунка видно, что в спектрах Ti-содержащих гелей возникает слабоинтенсивная полоса при 624 $см^{-1}$, связанная с колебаниями Ti–O–Ti-связей.

Рассмотрим ИК-спектры гелей $(–TiO_2–)_n$ в ГЭМА с одинаковым количеством $(–TiO_2–)_n$, но полученных при разных мольных соотношениях $Ti(OPr^i)_4/H_2O$ (рис. 4, *а*, спектр 2, 3; таблица) относительно спектра исходного ГЭМА (спектр 1). Наблюдается увеличение относительной интенсивности ν C=O-групп при 1720 $см^{-1}$ в 1.5 раза для геля $(–TiO_2–)_n$ (ГЭМА)-2 и в 1.1 раза для $(–TiO_2–)_n$ (ГЭМА)-3 относительно спектра исходного ГЭМА и появление новой полосы при 1522 $см^{-1}$, что, как и ранее, объясняется образованием комплексных связей. Также увеличивается значение относительной интенсивности полосы при 1170 $см^{-1}$ (ν C–O–) в Ti-содержащих гелях в 1.5 и 1.1 раза для гелей, полученных при мольном соотношении $Ti(OPr^i)_4/H_2O$, равном 1/1 и 1/2 соответственно. Следовательно, рост относительной интенсивности полосы при 1170 $см^{-1}$, вероятно, связан с наличием непрореагированных алкоксидных групп в гелях и степенью прохождения реакции гидролиза в целом. На образование полититаноксид-оксоэтилметакрилата указывает, как и ранее на рис. 3, *в*, увеличение интенсивности полосы в области 1130 —1120 $см^{-1}$, связанной с ν Ti–O–C-групп. Также следует отметить, что в области 800—400 $см^{-1}$ не наблюдается очевидных отличий при формировании геля $(–TiO_2–)_n$ в среде ГЭМА при разном мольном соотношении $Ti(OPr^i)_4/H_2O$.

Таким образом, с учетом изменений в ИК-спектрах Ti-содержащих гелей относительно спектра исходного ГЭМА можно сделать вывод, что в процессе золь–гель реакции происходит не только формирование $(–TiO_2–)_n$ в среде ГЭМА, но и образование комплексных соединений по донорно-акцепторному механизму, поскольку атом титана имеет координационное число 6 (КЧ=6) и может образовывать, кроме четырех ковалентных связей, две донорно-акцепторные с карбонильной группой ГЭМА [28]. К тому же, одновременно с реакцией гидролиз–конденсация $Ti(OPr^i)_4$ и образованием $(–TiO_2–)_n$ может протекать реакция нуклеофильного замещения между изопропильными группами $Ti(OPr^i)_4$ и гидроксильными группами ГЭМА с выделением изопропилового спирта и образованием полититаноксид-оксоэтилметакрилата [29, 30].

На рис. 4, *б–г*, представлены ИК-спектры пленки Ti-содержащего ПУ, полученного на основе геля $(–TiO_2–)_n$ в ПОПГ (спектр 2), а также пленки исходного ПУ (спектр 1). ИК-спектр ПУ содержит характеристические полосы, относящиеся к колебаниям уретановых групп ($NHCOO$): Амид 1 (ν C=O-групп при 1727 $см^{-1}$), Амид 11 (деформационные NH + валентные CN-колебания, полоса при 1532 $см^{-1}$). В частотном диапазоне 1000—1100 $см^{-1}$ находятся частоты симметричных и асимметричных валентных колебаний простых эфирных связей. Наиболее интенсивная полоса при 1080 $см^{-1}$ обусловлена ν_{as} C–O–C-групп [31, 32]. Широ-

кая полоса с максимумом при 3289 $см^{-1}$ характеризует ν NH-группы, связанные водородной связью (рис. 4, *б*). Контур полосы карбонильных групп (ν C=O-группы) в спектрах полиуретанов часто имеет сложный характер [17, 33]. В данном случае в области ν C=O-групп (рис. 4, *б*, спектр 1) наблюдается расщепление полосы Амид 1 на две составляющие с максимумами при 1727 и 1711 $см^{-1}$. Низкочастотную полосу относят обычно к поглощению самоассоциированных (связанных водородной связью) карбонильных групп:



а полосу при 1727 $см^{-1}$ — к поглощению свободных карбонильных групп уретанового фрагмента макромолекулы [17, 32].

На рис. 4, *в* выделен фрагмент спектров ПУ в области ν C=O-групп: спектр 1 исходного ПУ, спектр 2 — Ti-содержащего ПУ. Были определены оптические плотности компонентов карбонильной полосы в ИК-спектрах исходного ПУ и полиуретана, содержащего титан. $Д^{н}$ полос при 1711 $см^{-1}$, характеризущих связанные водородной связью NH...C=O- группы, равны в ИК-спектрах как исходного ПУ, так и Ti-содержащего (рис. 4, *в*). Судя по рисунку, относительная интенсивность полосы при 1727 $см^{-1}$ в ИК-спектре Ti-содержащего ПУ более интенсивная, чем для исходного ПУ. Так, $Д^{н}$ исходного ПУ равна 1.15, а для Ti-содержащего ПУ — 1.23, то есть оптическая плотность полосы при 1727 $см^{-1}$ в Ti-содержащем ПУ в 1.1 раза выше. Вероятно, увеличение относительной интенсивности карбонильной полосы в ИК-спектрах Ti-содержащего ПУ связано с образованием донорно-акцепторных взаимодействий между C=O-группами ПУ и атомами Ti (комплексы с переносом заряда). Обычно образование таких комплексов может приводить к усилению интенсивности некоторых колебаний, поскольку перенос заряда увеличивает дипольные моменты некоторых связей [34]. В спектрах Ti-содержащего ПУ наблюдается некоторое смещение полосы н NH-групп, связанных водородной связью, в высокочастотный диапазон на 11 $см^{-1}$ (от 3289 до 3300 $см^{-1}$) вследствие перераспределения сетки этих связей с образованием конформеров с меньшей энергией межмолекулярного взаимодействия. Анализ ИК-спектра Ti-содержащего ПУ (спектр 2) в низкочастотном диапазоне (650—900$см^{-1}$) (рис. 4, *г*) показал рост интенсивности полосы при 745 $см^{-1}$ (δ CH_2) по отношению к спектру исходного ПУ (спектр 1). Такое изменение, по-видимому, связано с образованием Ti–O–CH_2-групп в результате реакции переэтерификации в Ti-содержащем геле. Изучить более низкочастотную область спектра, где находятся колебания Ti–O–Ti-связей, методически не представилось возможным.

Следовательно, в ИК-спектре Ti-содержащего ПУ относительно спектра исходного ПУ наблюдается смещение полосы ν NH-групп в высокочастотную область, что, по-видимому, связано с перераспределением сетки водородных связей в присутствии $(–TiO_2–)_n$ с образованием конформеров с меньшей энергией взаимодействия, чем в исходном ПУ, а также образование донорно-акцепторных взаимодействий между C=O-группами ПУ и атомами Ti вследствие его координационной ненасыщенности. Кроме того, в спектре Ti-содержащего ПУ наблюдается появление полосы при 745 $см^{-1}$, характеризующей образование Ti–O–CH_2-групп в результате прохождения реакции переэтерификации в Ti-содержащем геле.

ВЫВОДЫ. Таким образом, в процессе золь–гель синтеза наравне с образованием $(–TiO_2–)_n$ происходит и реакция нуклеофильного замещения с образованием Ti-содержащего ПОПГ или Ti-содержащего ГЭМА в зависимости от среды формирования $(–TiO_2–)_n$, и донорно-акцепторное взаимодействие между молекулами среды и атомами Ti в $(–TiO_2–)_n$ вследствие координационной ненасыщенности последнего. Установлено, что степень взаимодействия $(–TiO_2–)_n$ с молекулами среды ниже в случае разветвленной структуры $(–TiO_2–)_n$ по сравнению с линейной, вероятно, из-за возникающих стерических трудностей и ограниченного количества непрогидролизированных алкок-

сидных групп. В Ti-содержащем ПУ наблюдается перераспределение некоторых полос колебания относительно исходного ПУ, вызванное присутствием в системе координационно ненасыщенного атома титана и образованием комплексных соединений.

ІЧ-СПЕКТРАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ГЕЛЕЙ ПОЛІТИТАНОКСИДУ ТА ГІБРИДНОГО ПОЛІУРЕТАНУ

Т.В.Цебрієнко*, Т.Т.Алексєєва, Г.Я.Менжерес, С.М.Остапюк

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна
** e-mail: mara8@ukr.net*

Методом ІЧ-спектроскопії вивчено особливості формування політитаноксиду $(-TiO_2-)_n$, отриманого реакцією гідролізу-конденсації ізопропоксиду титану $(Ti(OPr^i)_4)$ як у середовищі поліоксіпропіленгліколю (ПОПГ), так і 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) при різному мольному співвідношенні $Ti(OPr^i)_4/H_2O$. Показано, що нарівні з утворенням політитаноксиду відбувається реакція нуклеофільного заміщення з утворенням титановмісного ПОПГ або титановмісного ГЕМА в залежності від середовища формування $(-TiO_2-)_n$, а також донорно-акцепторна взаємодія між молекулами середовища і $(-TiO_2-)_n$ внаслідок координаційної ненасиченості атома титану. Встановлено вплив $(-TiO_2-)_n$ на перерозподіл сітки водневих зв'язків у матриці поліуретану, а також утворення додаткових комплексних зв'язків.

Ключові слова: поліуретан, політитаноксид, поглинання, ІЧ-спектроскопія, золь-гель синтез.

IR-SPECTRAL STUDY OF THE POLY(TITANIUM OXIDE) GELS AND HYBRID POLYURETHANE

T.V.Tsebrienko*, T.T.Alekseeva, G.Ya.Menzheres, S.N.Ostapyuk

Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 48 Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine
** e-mail: mara8@ukr.net*

The features of the formation of poly(titanium oxide) $(-TiO_2-)_n$, was obtained by reaction of the hydrolysis–condensation of titanium isopropoxide $(Ti(OPr^i)_4)$ in the medium of polypropylene glycol (POPG) and 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) with different molar ratio of $Ti(OPr^i)_4/H_2O$ was investigated by method of IR spectroscopy. It was shown that along with the formation of poly(titanium oxide) occurs the reaction of nucleophilic substitution with the formation of Ti-containing POPG or Ti-containing HEMA depending from the medium of the formation $(-TiO_2-)_n$, as well as donor-acceptor interaction between the molecules of medium and $(-TiO_2-)_n$, due to the coordination unsaturation of titanium atom. It was found, that of the presence of $(-TiO_2-)_n$, influences on redistribution the network of the hydrogen bonds in the polyurethane matrix, and the formation of the additional complex links.

Keywords: polyurethane, poly(titanium oxide), absorption, IR-spectrum, sol-gel synthesis.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Wang K., Chen L., Wu J. et al.* Epoxy nanocomposites with highly exfoliated clay: mechanical properties and fracture mechanisms // Macromolecules. -2005. **-38**. -P. 788–800.
2. *Li S., Lin M.M., Toprak M.S. et al.* Nanocomposites of polymer and Inorganic nanoparticles for optical and magnetic application // Nano Rev. -2010. **-1**. -P. 1–19.
3. *Tang E., Cheng G., Ma X.* Preparation of nano-ZnO/PPM composite particles via grafting of the copolymer onto the surface of zinc oxide nanoparticles // Powder Technology. -2006. **-161**. -P. 209–214.
4. *Старовойтова И.А.* Гибридные органо-неорганические связующие, полученные по золь–гель технологии, и их практическое использование в композиционных материалах // Изв. КазГАСУ. -2010. **-14**, № 2. -С. 273–277.
5. *Rekondo A., Fernandez-Berridi M.J., Irusta L.* Synthesis of silanized polyether urethane hybrid systems. Study of the curing process through hydrogen bonding interactions // Europ. Polym. J. -2006. **-42**. -P. 2069–2080.
6. *Cushing B.L., Kolesnichenko V.L., O'Connor C.J.* Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles // Chem. Rev. -2004. **-104**, No. 9. -P. 3893–3946.
7. *Brinker C.J., Scherer G.W.* Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. -San Diego: Academ. Press, 1990.
8. *Chen X., Mao S.S.* Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modification, and Application // Chem. Rev. -2007 **-107**, No. 7. -P. 2891–2959.
9. *Banerjee A.N.* The design, fabrication, and photocatalytic utility of nanostructured semiconductors: focus on TiO_2-based nanostructures // Nanotechnology, Science and Applications. -2011. **-4**. -P. 35–65.
10. *Li Q., Mahendra S., Lyon D.Y. et al.* Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial

control: Potential applications and implications // Water res. -2008. -**42**. -P. 4591–4602.

11. *Vijay M. Selvarajan V., Sreekumar K.P. et al.* Characterization and visible light photocatalytic properties of nanocrystalline TiO_2 synthesized by reactive plasma processing // Solar Energy Mater Sol Cells. -2009. -**93**, No 9. -P. 1540–1549.
12. *Bityurin N., Znaidi L., Kanaev A.* Laser-induced absorption in titanium oxide based gels // Chem. Phys. Lett. -2003. -**374**. -P. 95–99.
13. *Widmaier J.-M., Bonilla G.* In situ synthesis of optically transparent interpenetrating organic/inorganic networks // Polym. Adv. Technol. -2006. -**17**, No. 9–10. -P. 634–640.
14. *Widmaier J.-M., Nilly A., Chenal J.-M., Mathis A.* Dependence of the phase separation process on the relative onset of network formation in simultaneous interpenetrating polymer networks // Polymer. -2005. -**49**. -P. 3318–3322.
15. *Цебриенко Т.В., Алексеева Т.Т.* Особенности кинетики формирования взаимопроникающих полимерных сеток на основе полиуретана, полигидроксиэтилметакрилата и полититаноксида, полученного золь–гель методом // Полимер. журн. -2016. -**38**, № 1. -С. 47–55.
16. *Цебриенко Т.В., Алексеева Т.Т.* Кинетика образования органо-неорганических взаимопроникающих полимерных сеток в присутствии полититаноксида, полученного золь-гель методом // Там же. -2016. -**38**, № 2. -С. 158–167.
17. *Дехант И., Данц Р., Киммер В.* Инфракрасная спектроскопия полимеров. -М.: Наука, 1976.
18. *Тарасевич Б.Н.* ИК-спектры основных классов органических соединений (справочные материалы). -М.: Изд-во МГУ, 2012.
19. *Moran P.D., Bowmaker G.A., Cooney R.P. et al.* Vibrational Spectra and Molecular Association of Titanium Tetraisopropoxide // Inorg. Chem. -1998. -**37**, No 11. -P. 2741–2748.
20. *Ященко Л.Н., Тодосийчук Т.Т., Терещенко В.Н., Менжерес Г.Я.* Особенности формирования наноструктурированных полимерных систем C≡Si –O–Si≡-группировками // Укр. хим. журн. -2012. -**78**, № 7–8. –С. 59–66.
21. *Алексєєва Т.Т., Менжерес Г.Я., Мартинюк І.С.* Спектральні дослідження формування взаємопроникних полімерних сіток на основі сітчастого поліуретану та органо-неорганічного кополімеру // Вопросы химии и хим. технол. -2012. -**3**. -С. 54–60.
22. *Wu C.-S.* In situ Polymerization of Titanium Isopropoxide in Polycaprolactone: Properties and Characterization of the Hybrid Nanocomposites // J. Appl. Polym. Sci. -2004. -**92**. -P. 1749–1757.
23. *Lee L.-H., Chen W.-C.* High-Refractive-Index Thin Films Prepared from Trialkoxysilane-Capped Poly(methyl methacrylate)-Titania Materials // Chem. Materials. -2001. -**13**, No 3. -P. 1137–1142.
24. *Bach L.G., Islam Md., Seo S.Y., Lim K.T.* A novel route for the synthesis of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) grafted TiO_2 nanoparticles via surface thiol-lactam initiated radical polymerization // J. Apply. Polym. Sci. -2013. -**127**, No 1. -P. 261–269.
25. *Филд Р., Коув П.* Органическая химия титана. -М.: Мир, 1969.
26. *Ji X.-L., Jiang S.-C., Qiu X.-P. et al.* Structure and Properties of Hybrid Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)/SiO_2 Monoliths // J. Appl. Polym. Sci. -2003. -**88**. -P. 3168–3175.
27. *Chen W.-C., Lee S.-J., Lee L.-H., Lin J.-L.* Synthesis and characterization of trialkoxysilane-capped poly(methyl methacrylate) – titania hybrid optical thin films // J. Materials. Chem. -1999. -**9**. -P. 2999–3003.
28. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. -М.: Химия, 2000.
29. *Розенберг Б.А., Бойко Г.Н., Богданова Л.М. и др.* Реакции межцепного обмена // Высокомолекуляр. соединения Сер. А. -2003. -**45**, № 9. -С. 1454–1461.
30. *Розенберг Б.А., Бойко Г.Н., Богданова Л.М. и др.* Механизм анионной полимеризации 2-гидроксиэтил(мет)акрилатов под воздействием щелочных металлов и их алкоксидов // Там же. - 2003. -**45**, № 9. -С. 1429–1437.
31. *Алексеев В.В., Владимиров С.В. Маклаков Л.И. и др.* Колебательные спектры некоторых уретанов и отнесение полос, связанных с колебаниями уретановой группировки // Журн. прикл. спектроскопии . -1978. -**28**, № 6. -С 1046–1052.
32. *Ватулев В.Н., Лаптий С.В., Керча Ю.Ю.* Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. -Киев: Наук. думка, 1987.
33. *Сучкова Г.Г.* Молекулярная структура, колебательные спектры, водородная связь и эффекты кооперативности в уретанах по данным квантово-химических расчетов и ИК-спектроскопии: автореф. дис. ... канд. хим. наук. 02.00.04 / Казанский гос. архитектурно-строит. ун-тет. -Казань, 2010.
34. *Кусаков М.М., Перекальская Л.М.* Изучение особенностей строения комплексов с переносом заряда ароматических полимеров по ИК-спектрам поглощения // Сб. докл. по спектроскопическим методам исследования структуры полимеров. -Киев: Наук. думка, 1968. -С. 220–226.

REFERENCES

1. Wang K., Chen L., Wu J., Toh M.L., He C., Yee O.F. Epoxy nanocomposites with highly exfoliated clay: mechanical properties and fracture mechanisms.

Macromolecules. 2005. **38**: 788.

2. Li S., Lin M.M., Toprak M.S., Kim D.K., Mohammed M. Nanocomposites of polymer and Inorganic nanoparticles for optical and magnetic application. *Nano Review*. 2010. **1**: 1.
3. Tang E., Cheng G., Ma X. Preparation of nano-ZnO/PPM composite particles via grafting of the copolymer onto the surface of zinc oxide nanoparticles. *Powder Technology*. 2006. **161**: 209.
4. Starovoitova I.A. Hybrid organic-inorganic binders received by a sol–gel process and their practical application in composition materials. *Izvestiya Kaz-SUAE*. 2010. **14** (2): 273.
5. Rekondo A., Fernandez-Berridi M.J., Irusta L. Synthesis of silanized polyether urethane hybrid systems. Study of the curing process through hydrogen bonding interactions. *Europ. Polym. J.* 2006. **42**: 2069.
6. Cushing B.L., Kolesnichenko V.L., O'Connor C.J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chem. Rev.* 2004. **104** (9): 3893.
7. Brincker C.J., Scherer G.W. *Sol–gel science: The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. (San Diego: Academic Press, 1990).
8. Chen X., Mao S.S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modification, and Application. *Chem. Rev.* 2007. **107** (7): 2891.
9. Banerjee A.N. The design, fabrication, and photocatalytic utility of nanostructured semiconductors: focus on TiO_2-based nanostructures. *Nanotechnology, Science and Applications*. 2011. **4**: 35.
10. Li Q., Mahendra S., Lyon D.Y., Brunet L., Liga M.V., Li D., Alvarez P.J.J. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. *Water research*. 2008. **42**: 4591.
11. *Vijay M.,Selvarajan V., Sreekumar K.P.,Yu J., Liu S., Ananthapadmanabhan P.V.* Characterization and visible light photocatalytic properties of nanocrystalline TiO_2 synthesized by reactive plasma processing. *Solar Energy Mater Sol Cells*. 2009. **93** (9): 1540.
12. Bityurin N., Znaidi L., Kanaev A. Laser-induced absorption in titanium oxide based gels. *Chem. Physics Letters*. 2003. **374**: 95.
13. Widmaier J.-M., Bonilla G. *In situ* synthesis of optically transparent interpenetrating organic/inorganic networks. *Polymers for Advanced Technology*. 2006. **17** (9–10): 634.
14. Widmaier J.-M., Nilly A., Chenal J.-M., Mathis A. Dependence of the phase separation process on the relative onset of network formation in simultaneous interpenetrating polymer networks. *Polymer*. 2005. **49**: 3318.
15. Tsebrienko T.V., Alekseeva T.T. The features of the kinetics of formation of organic-inorganic interpenetrating polymer networks (OI IPNs) based on crosslinked polyurethane (PU), polyhydroxyethylmethacrylate (PGEMA) and polititanium oxide $(-TiO_2-)_n$, obtained by sol–gel method. *Polym. J.* 2016. **38** (1): 47.
16. Tsebrienko T.V., Alekseeva T.T. The kinetics of the formation of organic-inorganic interpenetrating polymer networks in the presence of poly(titanium oxide) was obtained by sol–gel method. *Polym. J.* 2016. **38** (2): 158.
17. Dechant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R. *Ultrarotspektroskopische untersuchungen an polymeren*. (Berlin: Akademie-Verlag, 1972).
18. Tarasevich B. N. *IR spectra of the major classes of the organic compounds (reference material)*. (Moskow: MGU, the faculty of chemical, 2012).
19. Moran P.D., Bowmaker G.A., Cooney R.P., Finnie K.S., Bartlett JR., Woolfrey J.L. Vibrational Spectra and Molecular Association of Titanium Tetraisopropoxide. *Inorg. Chem.* 1998. **37** (11): 2741.
20. Yachshenko L.N., Todosiichuk T.T., Tereshchenko V.N., Menzheres G.Ya. The features of the formation of the nanostructured polymeric systems with ≡Si–O–Si≡-groups. *Ukr. Chem. J.* 2012. **78** (7–8): 59.
21. Alekseeva T.T., Menzheres G.Ya., Martynyuk I.S. The spectral studies of the formation of the interpenetrating polymer networks were based on crosslinked polyurethane and organic-inorganic copolymer. *The questions of chemistry and chem. technology*. 2012. **3**: 54.
22. Wu C.-S. In situ Polymerization of Titanium Isopropoxide in Polycaprolactone: Properties and Characterization of the Hybrid Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. **92**: 1749.
23. Lee L.-H., Chen W.-C. High-Refractive-Index Thin Films Prepared from Trialkoxysilane-Capped Poly(methyl methacrylate)-Titania Materials. *Chem. Mateialsr*. 2001. **13** (3): 1137.
24. Bach L.G., Islam Md., Seo S.Y., Lim K.T. A novel route for the synthesis of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) grafted TiO_2 nanoparticles via surface thiol-lactam initiated radical polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. **127** (1): 261.
25. Feld R., Cowe P.L. *The Organic Chemistry of Titanium*. (London: Butterworths, 1965).
26. Ji X.-L., Jiang S.-C., Qiu X.-P., Dong D.-W., Yu D.-H., Jiang B.-Z. Structure and Properties of Hybrid Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)/SiO_2 Monoliths. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. **88**: 3168.
27. Chen W.-C., Lee S.-J., Lee L.-H., Lin J.-L. Synthesis and characterization of trialkoxysilane-capped poly(methyl methacrylate) – titania hybrid optical

thin films. *J. Materials. Chem.* 1999. **9**: 2999.

28. Pomogailo A.D., Rozenberg A.S., Uflyand I.E. *The nanoparticles of metals in polymers.* (Moskow: Himiya, 2000).
29. Rozenberg B.A., Boiko G.N., Bogdanova L.M., Dzhavadyan E.A., Komarov B.A., Kushch P.P., Estrina G.A. The reaction of the interchain exchange. *Macromol. compounds Ser. A.* 2003. **45** (9): 1454.
30. Rozenberg B.A., Boiko G.N., Bogdanova L.M., Dzhavadyan E.A., Komarov B.A., Kushch P.P., Estrina G.A. Mechanism of Anionic Polymerization of 2-Hydroxyethyl (Meth) Acrylates Initiated by Alkali Metals and Their Alkoxides. *Macromol. compounds Ser. A.* 2003. **45** (9): 1429.
31. Alekseev V.V., Vladimirov S. V., Maklakov L.I., Furer V.L., Furer A.L. Vibrational spectra of some urethanes and assignment the bands associated with vibrations of the urethane groups. *J. Appl. Spectroscopy.* 1978. **28** (6): 1046.
32. Vatulev V.N., Laptiy S.V., Kercha Ju.Ju. *Infrared spectras and the structure of polyurethanes.* (Kiev: Naukova dumka, 1987).
33. Suchkova G.G. Ph.D (Chem.) Thesis. (Kazan, 2010). [in Russian].
34. Kusakov M. M., Perekalskaya L.M. Study of the structural features of the charge-transfer complexes of aromatic polymers with the infrared absorption spectra. *The collection of reports of spectroscopic methods of investigation of the polymers structure.* (Kiev: Naukova dumka, 1968).

Поступила 26.09.2016

УДК 544.773.432:547.458:544.723.3

Л.А.Орел*, Л.В.Кобріна, С.І.Сінельніков, О.А.Радченко, В.І.Штомпель, С.В.Рябов

КІНЕТИКА ВИВІЛЬНЕННЯ ЛІКАРСЬКИХ ПРЕПАРАТІВ З ПОЛІМЕРНИХ МАТРИЦЬ, ЩО МІСТЯТЬ ПОХІДНІ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНУ

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна
** e-mail: orel-ludmila@mail.ru*

Досліджено кінетику десорбції найпоширеніших лікарських препаратів (лоратадину, диклофенаку натрію, метопролол сукцинату) з циклодекстринвмісних полімерних матриць та встановлено вплив функціоналізованих похідних β-ЦД на швидкість їх десорбції. Показано, що включення похідних β-ЦД у полімерну систему змінює характер взаємодії між препаратом і полімером за рахунок наявності гідрофобних порожнин β-ЦД, що дає змогу впливати на механізм вивільнення ліків. Введення похідних β-ЦД у полімерну матрицю уповільнює десорбцію у 2–4 рази, що є перспективним у розробленні нових комплексних лікарських препаратів з пролонгованою дією.

Ключові слова: полімерні матриці, похідні β-циклодекстрину, десорбція, кінетика, пролонгована дія, лікарські препарати.

ВСТУП. Полімерні системи з контрольованим вивільненням лікарських препаратів — це специфічні об'єкти, в яких полімерний носій і активна речовина утворюють комплекс, що характеризується заданою фізіологічною активністю та регульованою фармакокінетикою [1]. Полімери з іммобілізованими лікарськими препаратами (ЛП) успішно використовують при розробленні матеріалів для протезування, імплантів, систем з доставки ліків [2–5]. Контрольована кінетика десорбції ЛП з полімерної матриці дозволяє вирішити такі проблеми, як підтримка сталої концентрації біологічно-активних речовин у крові, вивільнення ЛП протягом тривалого часу, захист сполук із коротким періодом напіврозпаду, підвищення стабільності ліків, зменшення частоти дозування й усунення побічних ефектів ліків [6].

Відомо, що циклодекстрини, зокрема β-циклодекстрин (β-ЦД), здатні утворювати комплекси включення з різними органічними субстратами [7]. У фармацевтиці β-ЦД розглядають як перспективний реагент для поліпшення розчинності та підвищення біологічної активності ЛП, а також для цільової доставки активних лікарських речовин в організмі [8–15]. Встановлено, що включення β-ЦД у полімерну систему доставки ЛП змінює взаємодію препарат—полімер, що дає змогу впливати на механізм вивільнення ЛП [16]. Останнім часом приділяється увага отриманню нових похідних циклодекстринів з метою надання їм нових фізико-хімічних властивостей і посилення потенціалу їх комплексоутворення. Так, були розроблені різні види гідрофільних, гідрофобних та іонних циклодекстринових похідних [17–19]. У роботах [20–24] встановлено, що для ряду препаратів (ніфедипін, гідрохлортіазин, піридоксин і ретинол ацетат) взаємодія з 2,3-диметил-β-циклодекстрином не тільки покращує їх розчинність, але і підвищує стійкість цих препаратів до дії світла. Авторами [20–23] досліджено вплив 2-гідроксипропіл-β-циклодекстрину на швидкість дифузії гідрокортизону через целофанову мембрану і показана можливість створення пролонгованої лікарської форми даного комплексу включення. Тому вивчення процесів контрольованого вивільнення лікарських препаратів з полімерних матриць, що містять похідні β-ЦД, є актуальним і перспективним.

Дана робота присвячена дослідженню кі-

© Л.А.Орел, Л.В.Кобріна, С.І.Сінельніков, О.А.Радченко, В.І.Штомпель, С.В.Рябов , 2016

нетики десорбції ЛП з циклодекстринвмісних полімерних матриць та встановленню впливу функціоналізованих похідних β-ЦД на швидкість десорбції ЛП.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Використовували такі реагенти: β-циклодекстрин (β-ЦД) молекулярної маси (ММ) 1135 фірми Cyclolab Ltd. (Угорщина), малеїновий ангідрид (МА) ММ 98; янтарний ангідрид (ЯнА) ММ 100; метакриловий ангідрид (МетА) ММ 154; триетиламін (ТЕА) ММ 101; акриламід (АА) ММ 71; метилен-біс-акриламід (МБАА) ММ 154; амонію персульфат (АПС) ММ 228 — всі реактиви фірми Aldrich.

Водорозчинні похідні — малеїнат β-ЦД (β-ЦД-Мал), сукцинат β-ЦД (β-ЦД-Сукц) та метакрилат β-ЦД (β-ЦД-Мет) було синтезовано за методикою, описаною в літературі [25]. Досліджувані лікарські препарати — лоратадин ММ 383 (ЛР), диклофенак натрію — 296 (ДКФ), метопролол сукцинат — 385 (МТП) — належать до найпоширеніших ліків (постачальник ЗАТ НВЦ "Борщагівський хіміко-фармацевтичний завод", Україна) [26].

УФ-спектри записували на UV-Vis-спектрофотометрі UV-2401 PC фірми Shimadzu (Японія) з діапазоном частот 190—800 нм, ІЧ-спектри — на приладі з Фур'є-перетворенням Bruker Tensor-37 (Німеччина) 400—4000 $см^{-1}$, роздільна здатність 4 $см^{-1}$. Структурні дослідження полімерних систем виконували методами ширококутового та малокутового розсіювання рентгенівських променів (ШКРРП і МКРРП).

Особливості ближнього упорядкування фрагментів макроланцюгів при трансляції їх у просторі вивчали методом ШКРРП за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана на "проходження" первинного пучка рентгенівських променів крізь досліджуваний зразок. Наявність гетерогенної структури нанорозмірного типу в об'ємі полімерних систем досліджували методом МКРРП за допомогою рентгенівської камери КРМ-1, в якій колімацію первинного пучка рентгенівських променів виконали за методом Краткі. Отримані експериментально ширококутові рентгенівські дифрактограми та профілі малокутового розсіювання рентгенівських променів нормували на величину розсіювального об'єму зразка та на фактор поглинання ним первинного пучка рентгенівського випромінювання. Усі рентгенографічні дослідження виконували в CuK_α-випромінюванні ($\lambda = 0.154$ нм), монохроматизованому Ni-фільтром.

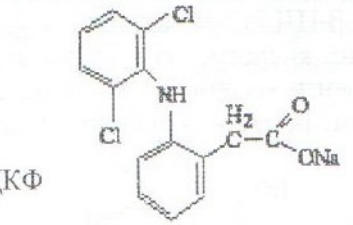
Синтез зшитих полімерів на основі АА. Наважку 3 ммоль АА (0.2 г) та 0.12 ммоль МБАА (0.02 г) розчиняли в 1 мл дистильованої води. До суміші додавали від 10 до 15 % мас. ЛП. Перемішували при кімнатній температурі до розчинення суміші, потім додавали 1 % мас. (0.01 г) АПС (амонію персульфату). Розчин реагентів витримували при 80 °С протягом 2 год і залишали на добу при кімнатній температурі. Утворений гель промивали кілька разів дистильованою водою на фільтрі Шотта, сушили та подрібнювали. Отриманий порошок висушували до сталої ваги при температурі 70 °С. Вихід полімерів — у межах 90 %.

Синтез зшитих полімерів на основі АА та похідних β-ЦД. Наважку 0.06 ммоль відповідного похідного β-ЦД (β-ЦД-Мал; β-ЦД-Мет; β-ЦД-Сукц) — (0.1 г) розчиняли в 1 мл дистильованої води, додавали 3 ммоль АА (0.2 г) та 0.12 ммоль МБАА (0.02 г). До суміші додавали від 10 до 15 % мас. ЛП. Перемішували при кімнатній температурі до розчинення суміші, потім додавали 1 % мас. (0.01 г) АПС. Розчин реагентів витримували при 80 °С протягом 2 год і залишали на добу при кімнатній температурі. Утворений гель промивали кілька разів дистильованою водою на фільтрі Шотта, сушили та подрібнювали. Отриманий порошок висушували до сталої ваги при температурі 80 °С. Вихід полімерів — у межах 70—80 %.

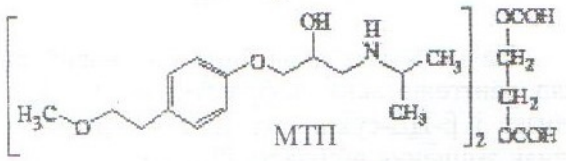
Для вивчення впливу ступеня зшивання полімерної матриці на десорбцію інкапсульованих препаратів синтезовано зразки при різних мольних співвідношеннях зшивача (МБАА) до АА.

Дослідження кінетики десорбції препаратів із полімерних матриць у воді. ЛП вводили в полімерні матриці двома шляхами: інкапсуляцією (безпосередньо при синтезі полімера) та набуханням (у вже синтезований полімер). Було використано різні за хімічної природи та фармакологічної дії біологічно акти-

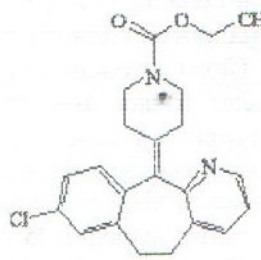
вні молекули, які здатні утворювати комплекси включення з β-ЦД або його похідними, структурні формули яких мають вид:



ДКФ



МТП



ЛР

200 мг полімеру із "завантаженим" у нього ЛП заливали 25 мл дистильованої води. Після чого відбирали (зразу та через певні проміжки часу) проби по 3 мл, вимірювали в них концентрацію ЛП і повертали пробу до розчину. Відбір проб здійснювали протягом 24 год. Паралельно проводили контрольний дослід із 30 мг препарату та 25 мл води (тобто досліджували розчинення препарату у воді у часі). Концентрацію вивільнених сполук встановлювали за допомогою УФ-спектроскопії, розраховуючи кількість препарату в розчині за допомогою калібрувального графіка. Оптичну густину для обчислення концентрації вимірювали в максимумах поглинання в більш довгохвильової області (МТП – 274, ДКФ – 275, ЛР – 247 нм).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Синтезовані полімерні системи ідентифікували з використанням методу ІЧ-спектроскопії. Так, в ІЧ-спектрі кополімеру АА:МБАА містяться характеристичні смуги поглинання амідних груп (ν C=O та δ NH_2) при 1653 і 1620 $см^{-1}$ відповідно, а також плече з δ NH при 1528 $см^{-1}$. У кополімерах АА:МБАА з β-ЦД-Мал в ІЧ-спектрі з'являються смуги поглинання в області 1000—1100 $см^{-1}$, що відповідають коливанням ν C–O глюкозидного кільця і глюкозидного містка β-ЦД, а також смуга поглинання з ν 1724 $см^{-1}$, яка відповідає ν C=O естерного фрагмента.

Структура полімерних систем різного складу. В результаті аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм зразків β-ЦД, β-ЦД-малеїнату і β-ЦД-сукцинату (рис. 1) встановлено, що на відміну від β-ЦД, який є висококристалічним макроциклічним олігосахаридом, зразки β-ЦД із прищепленими фрагментами малеїнової або янтарної кислот мають переважно аморфну структуру.

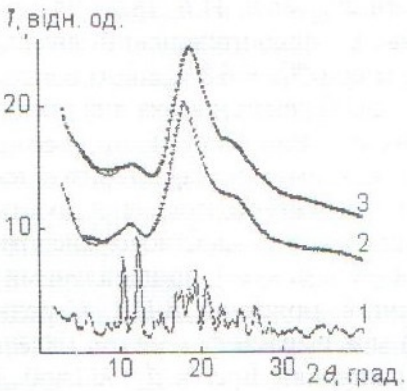


Рис. 1. Ширококутові рентгенівські дифрактограми: β-ЦД (*1*), β-ЦД-малеїнат (*2*) і β-ЦД-сукцинат (*3*).

За методом авторів роботи [27] проведена оцінка відносного рівня кристалітів $X_{кр}$ β-циклодекстрину:

$$X_{кр} = Q_{кр}(Q_{кр} + Q_{ам})^{-1} \cdot 100,$$

де $Q_{кр}$ — площа дифракційних максимумів, які характеризують кристалічну структуру; $(Q_{кр} + Q_{ам})$ — площа всієї рентгенівської дифрактограми в найбільш інформаційному інтервалі кутів розсіювання $(2\theta_1 \div 2\theta_2)$, де проявляються основні по інтенсивності дифракційні максимуми, що характеризують кристалічну структуру полімера (олігомера), а також аморфне гало, кутове положення $(2\theta_m)$ для β-ЦД, яке знаходиться при $2\theta_m \sim 18^\circ$. Оцінювання показало, що цей олігосахарид має $X_{кр} \approx 85$ %.

Розмір (L) кристалітів у напрямку кутового положення синглетних дифракційних мак-

симумів дискретного типу визначали за методом Шеррера [28]:

$$L = 0.9\lambda(\beta \cdot \cos\theta_m)^{-1},$$

де λ — довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання (для CuK_α λ = = 0.154 нм); β — кутова напівширина синглетних дифракційних максимумів (для визначення використовували два найбільш інтенсивні дифракційні максимуми при $2\theta_m$ = = 10.4^o і 12.3^o). Встановлено, що середній розмір кристалітів β-ЦД становить близько 14 нм.

На відміну від β-ЦД на ширококутовій рентгенівській дифрактограмі β-ЦД-малеїнату спостерігається кілька дифракційних максимумів при $2\theta_m \approx 6.8$, 11.6, 18.2 і 24.3 град (рис. 1, крива *2*). Малоінтенсивний дифракційний максимум при $2\theta_m \approx 6.8^o$ (лінією показано, який вигляд мала б рентгенівська дифрактограма β-ЦД-малеїнату при відсутності цього дифракційного максимуму) характеризує існування шаруватої структури, утвореної досить жорсткими фрагментами малеїнової кислоти (за рахунок –С=С– зв'язку), прищепленими до макроциклічної молекули β-ЦД. Середня відстань (*d*) між шарами фрагментів малеїнату, згідно із рівнянням Брегга $d = \lambda(2\sin\theta_m)^{-1}$, становить 1.3 нм.

Слід відмітити, що найбільш інтенсивні два дифракційні максимуми (при $2\theta_m \approx 18.2^o$ і 24.3^o) є дифузними (судячи по їх кутовій напівширині), і, відповідно, характеризують аморфну структуру β-ЦД-малеїнату. Разом з тим вершина дифракційного максимуму при $2\theta_m \approx 11.6^o$ на рентгенівській дифрактограмі β-ЦД-малеїнату знаходиться в інтервалі кутів розсіювання, в якому можна помітити найбільш інтенсивні два дифракційні максимуми ($2\theta_m \approx 10.4^o$ і 12.3^o) на дифрактограмі β-ЦД (криві *1*, 2). Саме це стало основою для припущення, що дифракційний максимум $2\theta_m$ $\approx 11.6^o$ на дифрактограмі зразка β-ЦД-малеїнату є мультиплетним максимумом, що характеризує залишковий прояв частково-кристалічної структури β-ЦД. У відповідності з цим припущенням β-ЦД-малеїнат має аморфно-кристалічну структуру. Проведена (за методом авторів роботи [28]) оцінка відносного рівня кристалічності β-ЦД-малеїнату виявила, що величина $X_{кр} \approx 12\,\%$.

Подібною до структури β-ЦД-малеїнату є структура β-ЦД із прищепленими фрагментами янтарної кислоти, які є менш жорсткими, ніж фрагменти малеїнової кислоти, внаслідок їх конформації типу "плоский зигзаг":



На це вказує практично однаковий вигляд рентгенівських дифрактограм β-ЦД-малеїнату і β-ЦД-сукцинату (рис. 1, криві *2*, *3*). Однак зміщення в область більших кутів розсіювання 2θ як малоінтенсивного дифракційного максимуму (його інтенсивність відраховується від наведеної тонкої лінії), що характеризує шарувату структуру, так і віртуального мультиплетного максимуму, і особливо головного по інтенсивності дифракційного максимуму дифузного типу (аморфного гало) свідчить про більш щільну аморфно-кристалічну структуру β-ЦД-сукцинату, у порівнянні із β-ЦД-малеїнатом. Зокрема, судячи з кутового положення $2\theta_m$ малоінтенсивного дифракційного максимуму (~8.5^o) та головного по інтенсивності аморфного гало (18.8^o), в об'ємі β-ЦД-сукцинату бреггівська відстань *d* між шарами молекул янтарної кислоти, прищеплених до β-ЦД становить 1.0 нм, а період ближнього упорядкування 0.47 нм, тоді як в об'ємі β-ЦД-малеїнату ці параметри мають величини 1.4 та 0.49 нм відповідно. Слід відмітити, що проведена оцінка рівня кристалічності β-ЦД-сукцинату виявила, що він є таким же, як і для зразка β-ЦД-малеїнату (близько 12—14 %).

За даними малокутової рентгенографії на нанорозмірному рівні β-ЦД-малеїнат і β-ЦД-сукцинат мають гомогенну (однорідну) структуру, тобто контраст $\Delta\rho$ в їх об'ємі є близьким до нуля ($\Delta\rho = \rho - \langle\rho\rangle$, де ρ, $\langle\rho\rangle$ — локальне і середнє значення електронної густини в двохфазовій системі). Однак вихідний β-ЦД має $\Delta\rho \neq 0$, при цьому в результаті визначення такого структурного параметра, як діапазон гетерогенності l_p (range in homogeneity) [29] за методом авторів роботи [30, 31], встановлено, що $l_p \approx 21$ нм.

Таким чином, наші дослідження показали, що функціоналізація β-ЦД малеїновою чи янтарною кислотами сприяє утворенню практично аморфної структури, при цьому структура β-ЦД-сукцинату є більш щільною, ніж у β-ЦД-малеїнату.

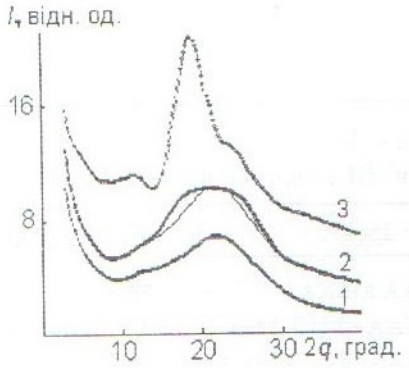


Рис. 2. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зразків вихідного поліакриламіду (*1*); ПАА, модифікованого 5 % мас. β-ЦД-сукцинату (*2*) та 8 % мас. β-ЦД-сукцинату (*3*).

Крім β-ЦД-малеїнату і β-ЦД-сукцинату були також досліджені зразки вихідного хімічно зшитого поліакриламіду, як полімерної матриці, так і його кополімеру з 8 % мас. β-ЦД-сукцинату. При проведенні аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм зразків вихідного поліакриламіду та ПАА, модифікованого 8 % мас. β-ЦД-сукцинату (рис. 2) виявлено, що вони мають аморфну структуру, яка дещо відрізняється. Так, зразок полімерної матриці хімічно зшитого поліакриламіду характеризується ближнім порядком при трансляції у просторі фрагментів молекулярних ланок полімеру. На це вказує прояв на рентгенівській дифрактограмі цього зразка двох дифракційних максимумів дифузного (судячи з кутової напівширини) типу (аморфних гало) — малоінтенсивного дифракційного максимуму при $2\theta_m \sim 12.8^\circ$ та інтенсивного при $2\theta_m \approx 22.0^\circ$ (рис. 2, крива *1*). Якщо малоінтенсивне аморфне гало при $2\theta_m \sim 12.8^\circ$ характеризує ближній трансляційний порядок фрагментів міжвузлових зшиваючих молекулярних ланцюгів, то інтенсивне аморфне гало при $2\theta_m \approx 22.0^\circ$ є проявом ближнього порядку при трансляції у просторі фрагментів акриламідних ланок з амідними групами у бокових відгалуженнях. Період d ближнього упорядкування (тобто період чергування у просторі) фрагментів міжвузлових зшиваючих молекулярних ланцюгів та міжвузлових акриламідних молекулярних ланок з боковими амідними групами, згідно із рівнянням Брегга, становить 0.69 і 0.40 нм відповідно.

На відміну від рентгенівської дифрактограми вихідної полімерної матриці (крива *1*) дифрактограма полімерної матриці, модифікованої 8 % мас. β-ЦД-сукцинату (крива *3*), має незвичайний вигляд інтенсивного аморфного гало, тоді як малоінтенсивне аморфне гало, яке характеризує ближній трансляційний порядок фрагментів міжвузлових зшиваючих ланок поліакриламіду є відсутнім (рис. 2, криві *1*, *2*). Тонкими лініями показано, який вигляд мало б інтенсивне аморфне гало при $2\theta_m \approx 22.0^\circ$, тобто з таким же кутовим положенням, як і на дифрактограмі вихідної полімерної матриці. З цього уявного аморфного гало видно, що на фоні нього на дифрактограмі полімерної матриці, модифікованої 8 % мас. β-ЦД-сукцинату, в незначній мірі проявляються два інтенсивні дифракційні максимуми дифузного типу ($2\theta_m \approx 18.8$ і 23.2°), які присутні на рентгенівській дифрактограмі β-ЦД-сукцинату (крива *3*).

За даними малокутової рентгенографії, зразки вихідної полімерної матриці, модифікованої 8 та 5 % мас. β-ЦД-сукцинату відповідно, є структурно однорідними (гомогенними), тобто в їхньому об'ємі практично відсутній контраст електронної густини.

У результаті проведених досліджень полімерної матриці (зшитого поліакриламіду), модифікованої 8 % мас. β-ЦД-сукцинату, встановлено, що ця система є аморфною, при цьому на аморфне гало полімерної матриці накладаються два інтенсивних дифракційних максимуми вихідного β-ЦД-сукцинату. За даними малокутової рентгенографії, як вихідна полімерна матриця, так і модифікована 8 % мас. β-ЦД-сукцинату є структурно гомогенними.

Вплив ступеня зшивання полімерної матриці на десорбцію МТП. Відомо, що швидкість вивільнення ЛП залежить також від густини зшивки полімерної матриці. На рис. 3 представлені синтезовані нами полімери, що мають рі-

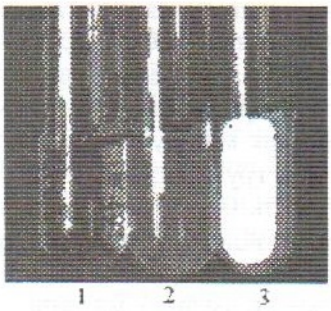
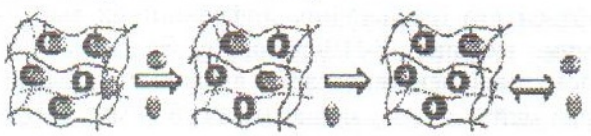


Рис. 3. Полімерні матриці АА:МБАА із різним вмістом МБАА: *1* — 0.045; *2* — 0.07; *3* — 0.14 моль.

зний ступінь зшивання полімерної матриці. Тому було цікаво дослідити швидкість десорбції ЛП з полімерів із різним ступенем зшивання.

У табл. 1 наведено дані з десорбції МТП. Як бачимо, зростання ступеня зшивання до певної величини збільшує десорбцію, проте при подальшому його рості десорбція препарату не змінюється. Отже, можна зробити висновок, що існує певний "оптимальний" ступінь зшивання полімеру для ефективного вивільнення ЛП. Слід також зазначити, що впродовж доби препарат цілком не вивільнюється з полімеру.

У подальшому в дослідженнях з десорбції ЛП з ЦД-вмісних полімерів використовували матриці зі співвідношенням компонентів МБАА:АА = 0.07:1 (моль), тобто середнього ступеня зшивки. Результати досліджень, наведені в табл. 2, свідчать про те, що в присутності похідного β-ЦД у полімерній матриці десорбція ЛП відбувається повільніше в середньому вдвічі. Причому спосіб введення ЛП у полімер (шляхом набухання чи інкапсулюванням) майже не впливає на значення його десорбції. Загальну схему десорбції ЛП з полімерної матриці можна зобразити в такому вигляді:



На рис. 4 наведені результати дослідження кінетики вивільнення ЛП із зразків полімерів. Як видно, десорбція ЛР відбувається протягом 4—5 год та є інтенсивнішою для зразків, що не містять у своєму складі похідних β-ЦД. Отримані експериментальні дані свідчать про те, що за наявності у складі полімеру похідного β-ЦД десорбція уповільнюється, а характер кінетичних кривих змінюється на лінійний. При цьому спосіб введення ЛП у полімер на кінетику його вивільнення не впливає. Отже, введення похідного β-ЦД в полімерну матрицю є перспективним для уповільнення десорбції ЛП.

Цікаво було також порівняти десорбцію ЛП зі зразків із різним ступенем наповнення матриці, які містили або не містили β-ЦД-Мал. Для цього в зразки полімерів вводили від 0.29 до 0.6 мл 11 %-го розчину МТП. Як видно з даних табл. 3, за наявності похідного β-ЦД у полімері десорбція МТП менша і уповільнена в часі. Так, при наявності β-ЦД-Мал у полімерній матриці вона відбувається повільніше (більше ніж у 2 рази).

Таблиця 1

Залежність десорбції МТП від вмісту МБАА в полімерній матриці за добу

Зразок	МБАА, моль/моль АА	Десорбція	
		г/л	%
1	0.045	0.65	52
2	0.07	0.8	64
3	0.14	0.8	64

Таблиця 2

Десорбція ЛП з полімерів у воді за добу

Зразок	ЛП	Десорбція, %
АА:МБАА	ЛР	39
АА:МБАА+β-ЦД–Мал	ЛР	18
АА:МБАА+β-ЦД–Мал*	ЛР	18
АА:МБАА+β-ЦД–Сукц	ЛР	18.3
АА:МБАА	ДКФ	7.0
АА:МБАА+β-ЦД–Мал	ДКФ	2.0
АА:МБАА+β-ЦД–Сукц	ДКФ	7.8
АА:МБАА	МТП	64
АА:МБАА+β-ЦД–Мал	МТП	30
АА:МБАА+β-ЦД–Мет	МТП	15
АА:МБАА+β-ЦД–Сукц	МТП	54.5

* ЛР вводили в полімер набуханням у спиртовому розчині препарату, інші зразки — інкапсуляцією.

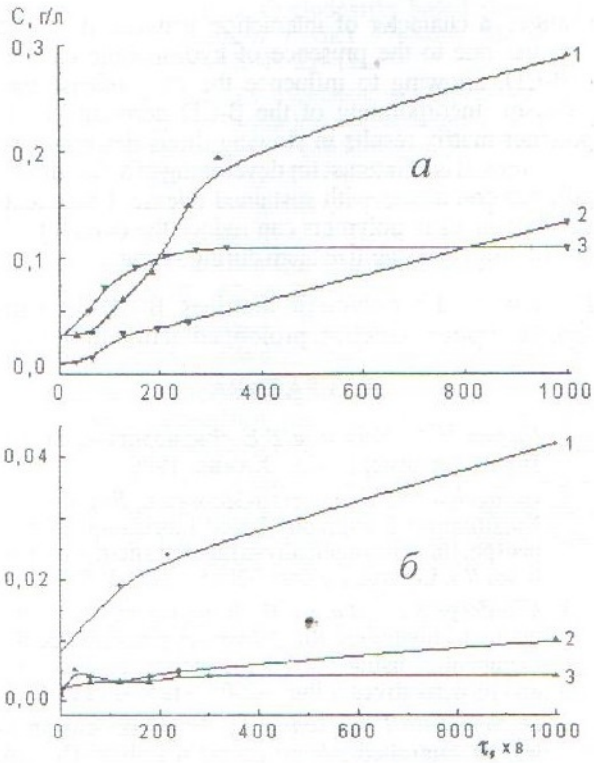


Рис. 4. Кінетика десорбції ЛП з полімерів: АА:МБАА (*1*), АА:МБАА+β-ЦД-Мал (*2*), АА:МБАА+ +β-ЦД-Сукц (*3*). Лоратадин (*а*), диклофенак (*б*).

Таблиця 3

Десорбція МТП у воді за добу зі зразків полімерів із різним ступенем наповнення

Зразок		Вміст МТП в полімері, %
АА:МБАА	АА:МБАА+β-ЦД-Мал	
0.474	0.225	10
0.882	0.329	20
1.1625	0.507	30

Вплив середовища на вивільнення ЛП. Оскільки досліджувані лікарські препарати мають переважно пероральний шлях уживання, важливо було перевірити вплив кислотності середовища на їх вивільнення. З огляду на це, слід було також визначити вплив різних похідних β-ЦД, які входить до складу полімеру, на десорбцію ЛП. Як препарат використовували МТП. Аналіз даних, наведених на рис. 5, свідчить, що зміна нейтрального середовища на

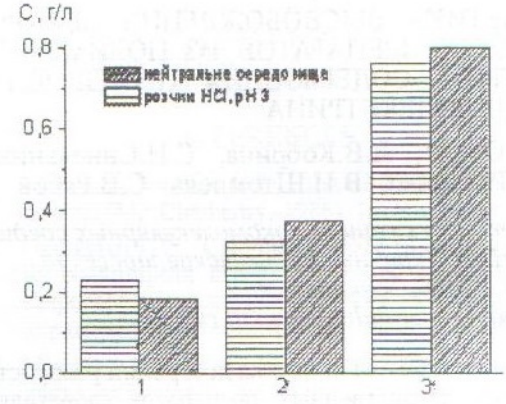


Рис. 5. Вивільнення МТП з полімерів у різних середовищах: АА:МБАА+β-ЦД-Мет (*1*), АА:МБАА+ +β-ЦД-Мал (*2*), АА:МБАА (*3*).

Таблиця 4

Десорбція МТП з полімерів за добу

Зразок	Десорбція, %	
	H_2O	Розчин HCl, pH 3
АА:МБАА+β-ЦД-Мет	15	17
АА:МБАА+β-ЦД-Мал	30	26
АА:МБАА	64	60

кисле істотно не впливає на десорбцію МТП. Як бачимо з даних табл. 4, у присутності похідного β-ЦД у полімері десорбція ЛП відбувається значно повільніше. Слід відмітити, що наявність похідного β-ЦД-Мет у полімері краще уповільнює десорбцію препарату, ніж β–ЦД-Мал, а зміна нейтрального середовища на кисле істотно не впливає на десорбцію МТП. Імовірно, це пов'язано з природою замісника в похідному β-ЦД, який був уведений у полімерну матрицю.

ВИСНОВОК. Таким чином, введення похідних β-ЦД у полімерну матрицю дозволяє уповільнити десорбцію досліджуваних препаратів (лоратадина, диклофенака натрію, метопролола сукцината), що є перспективним для розробки нових комплексних лікарських форм з пролонгованою дією. Введення функціоналізованих циклодекстринів до складу полімерів сприяло зниженню загальної токсичності ЛП, а також їх стабілізації при зберіганні.

КИНЕТИКА ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ, СОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫЕ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНА

Л.А.Орел*, Л.В.Кобрина, С.И.Синельников, Е.А.Радченко, В.И.Штомпель, С.В.Рябов

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Харьковское шоссе, 48, Киев, 02160, Украина
** e-mail: orel-ludmila@mail.ru*

Исследована кинетика десорбции распространенных лекарственных препаратов (лоратадина, диклофенака натрия, метопролола сукцината) из циклодекстринсодержащих полимерных матриц и установлено влияние функционализированных производных β-ЦД на скорость их десорбции. Показано, что включение производных β-ЦД в полимерную систему изменяет характер взаимодействия между препаратом и полимером за счет наличия гидрофобных полостей β-СД, что позволяет влиять на механизм высвобождения лекарств. Введение производных β-ЦД в полимерную матрицу позволяет замедлить десорбцию исследуемых препаратов в 2—4 раза, что является перспективным в разработке новых комплексных лекарственных препаратов с пролонгированным действием. Функционализированные циклодекстрины в составе полимеров могут способствовать снижению общей токсичности лекарственных препаратов, а также их стабилизации при хранении.

Ключевые слова: полимерные матрицы, производные β-циклодекстрина, десорбция, кинетика, пролонгированное действие, лекарственные препараты.

THE STUDY OF THE KINETICS OF RELEASE OF DRUGS FROM POLYMER MATRICES CONTAINING β-CYCLODEXTRIN DERIVATIVES

L.AOrel*, L.V.Kobrina, S.I.Sinelnikov, O.A.Radchenko, V.I.Shtompel, S.V.Riabov

Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 48 Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine
** e-mail: orel-ludmila@mail.ru*

The kinetics of desorption a most ubiquitous drugs (loratadine, diclofenac sodium, metoprolol succinate) from cyclodextrin-containing polymeric matrices is studied and the effect of functionalized β-CD on the rate of desorption is established. It is found, that incorporation of β-CD derivatives into polymer system changes a character of interaction between drug and polymer due to the presence of hydrophobic cavities of β-CD, allowing to influence the drug release mechanism. Incorporating of the β-CD derivatives into polymer matrix results in slowing drugs desorption in 2—4 times. It is of interest for developing of a new drugs-polymer complexes with sustained release. Cyclodextrin derivatives in polymers can reduce the overall toxicity of drugs and stabilize them during storage.

Keywords: polymeric matrices, β-CD derivatives, desorption, kinetics, prolonged action drugs.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Платэ Н.А., Васильев В.Е.* Физиологически активные полимеры. -М.: Химия, 1986.
2. *Glangchai L.C., Caldorera-Moore M., Roy K. et al.* Nanoimprint lithography based fabrication of shapeespecific, enzymatically-triggered smart nanoparticles // J. Control. Release. -2008. -**125**. -P. 263–272.
3. *Mundargi R.C., Babu V.R., Rangaswamy V.* Nano/micro technologies for delivering macromolecular therapeutics using poly(D,LL lactideeco-glicolide) and its derivatives // Ibid. -2008. -**125**. -P. 193–209.
4. *Di Benedetto L.J., Huang J.S.* Poly(alkylenetartrates) as controlled release agents // Polym. Degrad. Stability. -1994. -**45**. -P. 249–257.
5. *De Scheerder I.K., Wilczek K.L., Verbeken E.V.* Biocompatibility of polymerrcoated over sized metallic stents implanted in normal porcine coronary arteries // Atherosclerosis. -1995. -**114**. -P. 105–114.
6. *Bajpai A.K., Shukla S.K., Bhanu S. et al.* Responsive polymers in controlled drug delivery // Progr. Polym. Sci. -2008. -**33**. -P. 1088–1118.
7. *Li S., Perdy W.C.* Cyclodextrins and their applications in analytical chemistry // Chem. Rev. -1992. -**92**. -P. 1457–1470.
8. *Fromming K.H., Szejtly J.* Cyclodextrins in pharmacy. -NY: Kluwer Academic Publ., 1994.
9. *Uekama K., Hirayama F., Irie T.* Cyclodextrin drug carrier systems // Chem. Rev. -1998. -**5**. -P. 2045–2076.
10. *Szejtli J.* Past, present, and future of cyclodextrin research // Pure Appl. Chem. -2004. -**76**. -P. 1825–1845.
11. *Uekama K.* Design and evaluation of cyclodextrin-based drug formulation // Chem. Pharm. Bull. -2004. -**52**. -P. 900–915.
12. *Loftsson T., Jarho P., Mosson M. et al.* Cyclodextrins in drug delivery // Expert Opin. Drug Deliv. -2005. -**2**. -P. 335–351.
13. *Stella V.J., He Q.* Cyclodextrins // Toxicol. Pathol. -2008. -**36**. -P. 30–42.
14. *Otero-Espinar F., Torres-Labandeira J.J., Alvarez-Lorenzo C. et al.* Cyclodextrins in drug delivery systems // J. Drug Deliv. Sci. Technol. -2010. -**20**. -P. 289–301.

15. *Vyas A., Saraf S.* Cyclodextrin based novel drug delivery systems // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. -2008. -**62**. -P. 23–42.
16. *Liu Y.Y., Fan X.D.* Synthesis, properties and controlled release behaviors of hydrogels networks using cyclodextrin as pendant groups // Biomaterials. -2005. -**26**. -P. 6367–6374.
17. *Brewster M.E., Loftsson T.* The use of chemically modified cyclodextrins in the development of formulations for chemical delivery systems // Pharmazie. -2002. -**57**. -P. 94–101.
18. *Easton Christopher J., Stephen Lincoln F.* Modified Cyclodextrins // World Sci. Publ. Company, 1999.
19. *Szente L., Szejtly J.* Highly soluble cyclodextrin derivatives: chemistry, properties, and trends in development // Adv. Drug Deliv. Rev. -1999. -**36**. -P. 17–28.
20. *Гаврилин М.В., Компанцева Е.В.* Использование диметил-β-циклодекстрина для создания глазных капель, содержащих дексаметазон // Хим. фарм. журн. -1994. -**28**, № 9. -С. 44–46.
21. *Беликов В.Г., Компанцева Е.В.* Соединения включения, перспективы применения в фармации // Фармация. -1993. -**32**, № 3. -С. 54–58.
22. *Беликов В.Г., Компанцева Е.В.* Производные β-циклодекстрина и перспективы их использования в фармации // Хим. фарм. журн. -1996. -**30**, № 4. -С. 43–46.
23. *Беликов В.Г., Компанцева Е.В., Ботезат-Белый Ю.К.* Циклодекстрины и их соединения включения с лекарственными веществами // Там же. -1986. -**20**, № 5. -С. 525–532.
24. *Гаврилин М.В., Компанцева Е.В., Ушакова Л.С.* Изучение взаимодействия 2-гидроксипропилбета-циклодекстрина с некоторыми стероидными гормонами // Новости медицины и фармации. -1995. -№ 1. -С. 37–38.
25. *Опанасенко О.А., Рябов С.В., Сінельніков С.І.* Синтез і властивості зшитих β-циклодекстрин-вмісних кополімерів та їхня роль у фотокаталітичних процесах // Укр. хим. журн. -2014. -**80**, № 5–6. -С. 58–63.
26. *Ловягин А.Н.* Универсальный фармацевтический справочник. -М.: ООО ПКФ "БАО", 2004.
27. *Mathews J.L., Peiser H.S., Richards R.B.* The X-ray measurement of the amorphous content of polythene samples.// Acta cryst. -1949. -**2**, № 1. -P. 85–90.
28. *Мартынов М.А., Вылегжанина К.А.* Рентгенография полимеров. -Л.: Химия, 1972.
29. *Guinier A., Fourner G.* Small-angle scattering of X-rays // New York: John Wiley & Sons, Inc., 1955.
30. *Ruland W.* Small-angle scattering of two-phase systems: Determonation and significance of systematic deviations from Porod's law // J. Appl. Cryst. - 971. -**4**, № 1. -P. 70–73.
31. *Perret R., Ruland W.* Eine verbesserte Auswertungsmethode fur die Rontgen-kleinewinkelstreuung von Hochpolymeren // Kolloid Z. -Z. Polymere. -1971. -**247**, № 1–2. -P. 835–843.

REFERENCES

1. Plate N.A, Vasiliev V.E . *Physiologically active polymers*. (M.: Chemistry, 1986). [in Russian].
2. Glangchai L.C., Caldorera-Moore M., Li Shi, Roy K. Nanoimprint lithography based fabrication of shapeespecific, enzymatically-triggered smart nanoparticles. *J. Control.Release*. 2008. **125**: 263.
3. Mundargi R.C., Babu V. R., Rangaswamy V. Nano/micro technologies for delivering macromolecular therapeutics using poly(D,LL lactideeco-glicolide) and its derivatives. Ibid. 2008. **125**: 193.
4. Di Benedetto L.J., Huang J.S. Poly(alkylenetartrates) as controlled release agents. *Polym. Degrad. Stability*.1994. **45**: 249.
5. De Scheerder I.K., Wilczek K.L., Verbeken E.V. Biocompatibility of polymerrcoated over sized metallic stents implanted in normal porcine coronary arteries. *Atherosclerosis*. 1995. **114**: 105.
6. Bajpai A.K., Shukla S.K., Bhanu S., Kankane S. Responsive polymers in controlled drug delivery. *Progr. Polym. Sci*. 2008. **33**: 1088.
7. Li S., Perdy W.C. Cyclodextrins and their applications in analytical chemistry. *Chem. Rev*. 1992. **92**: 1457.
8. Fromming K.H., Szejtly J. Cyclodextrins in pharmacy. (NY: Kluwer Academic Publishers, 1994).
9. Uekama K., Hirayama F., Irie T. Cyclodextrin drug carrier systems. *Chem. Rev*. 1998. **5**: 2045.
10. Szejtli J. Past, present, and future of cyclodextrin research. *Pure Appl. Chem*. 2004. **76**: 1825.
11. Uekama K. Design and evaluation of cyclodextrin-based drug formulation. *Chem. Pharm. Bull*. 2004. **52**: 900.
12. Loftsson T., Jarho P., Mosson M., Jarvinen T. Cyclodextrins in drug delivery. *Expert Opin. Drug Deliv*. 2005. **2**: 335.
13. Stella V.J., He Q. Cyclodextrins. *Toxicol. Pathol*. 2008. **36**: 30.
14. Otero-Espinar F., Torres-Labandeira J.J., Alvarez-Lorenzo C., Blanco-Mündez J. Cyclodextrins in drug delivery systems. *J. Drug Deliv. Sci. Technol*. 2010. **20**: 289.
15. Vyas A., Saraf S. Cyclodextrin based novel drug delivery systems. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem*. 2008. **62**: 23.
16. Liu Y.Y., Fan X.D. Synthesis, properties and controlled release behaviors of hydrogels networks using cyclodextrin as pendant groups. *Biomaterials*. 2005. **26**: 6367.

17. Brewster ME., Loftsson T. The use of chemically modified cyclodextrins in the development of formulations for chemical delivery systems. *Pharmazie*. 2002. **57**: 94.

18. Easton Christopher J., Stephen Lincoln F. *Modified Cyclodextrins*. (World Sci. Publ. Company, 1999).

19. Szente L., Szejtly J. Highly soluble cyclodextrin derivatives: chemistry, properties, and trends in development. *Adv. Drug Deliv. Rev*. 1999. **36**: 17.

20. Gavrilin M.V., Kompantseva E.V. Use dimethyl-β-cyclodextrin to create eye drops containing dexamethasone. *Chem. Pharm. Journal*. 1994. **28**(9): 44. [in Russian].

21. Belikov V.G., Kompantseva E.V. Inclusion compounds, application prospects in pharmacy. *Pharmacy*. 1993. **32**(3): 54. [in Russian].

22. Belikov V.G., Kompantseva E.V. Derivatives of β-cyclodextrin and the prospects for their use in pharmacy. *Chem. Pharm. Journal*. 1996. **30**(4): 43. [in Russian].

23. Belikov V.G., Kompantseva E.V., White Botezat J.K. Cyclodextrins and their inclusion compounds with drugs. *Chem. Pharm. Journal*. 1986. **20**(5): 525. [in Russian].

24. Gavrilin M.V., Kompantseva E.V., Ushakova L.S. Study of the interaction of 2-hydroxypropyl-beta-cyclodextrin with some steroid hormones. *News of medicine and pharmacy*. 1995. **1**: 37. [in Russian].

25. Opanasenko O.A., Ryabov S.V., Sinelnikov S.I. Synthesis and properties of cross-linked β-cyclodextrin containing copolymers and their role in photocatalytic processes. *Ukrainian chemical journal*. 2014. **80**(5–6): 58. [in Ukrainian].

26. Lovyagin A.N. *Universal formulary*. (M.: PKF "BAO", 2004). [in Russian].

27. Mathews J.L., Peiser H.S., Richards R.B. The X-ray measurement of the amorphous content of polythene samples. *Acta cryst*. 1949. **2**(1): 85.

28. Martynov M.A., Vylegzhanina K.A. *Radiography polymers*. (L.: Chemistry, 1972). [in Russian].

29. Guinier A., Fourner G. *Small-angle scattering of x-rays*. (New York: John Wiley & Sons, Inc., 1955).

30. Ruland W. Small-angle scattering of two-phase systems: Determonation and significance of systematic deviations from Porod's law. *J. Appl. Cryst*. 1971. **4**(1): 70.

31. Perret R., Ruland W. Eine verbesserte Auswertungsmethode fur die Rontgen-kleinewinkelstreuung von Hochpolymeren. *Kolloid Z. – Z. Polymere*. 1971. **247**(1–2): 835.

Надійшла 28.09.2016

УДК 541.64:678.6

Н.А.Бусько[1*], В.К.Грищенко[1], А.В.Баранцова[1], В.Д.Мышак[1], Ф.Танаса[2], М.Зануага[2], Н.В.Гудзенко[1]

ВТОРИЧНЫЕ ПОЛИАМИД-ПОЛИЭТИЛЕНОВЫЕ СМЕСИ С ТЕРМОПЛАСТИЧНЫМИ БЛОКСОПОЛИМЕРАМИ КАК КОМПАТИБИЛИЗАТОРАМИ

[1] *Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Харьковское шоссе, 48 Киев, 02160, Украина*
[2] *Институт макромолекулярной химии "Петру Пони" Румынской академии наук, аллея Григоре Гика Водэ 41А, Яссы, 700487, Румыния*
* *e-mail: oligomer8@bigmir.net*

Изучено компатибилизирующее влияние двух сополиамид-диеновых блоксополимеров (БСП) на свойства серии композиций, полученных на основе вторичного полиэтилена (переработанных пленок) (вПЭ) и вторичных полиамидных волокон (вПА). Получены БСП строения (АВ)*n* и АВА на основе алифатического сополиамида (А) и олигодиена с концевыми изоцианатными группами (В). Смеси вПЭ/вПА/БСП обработаны экструзионно-компрессионным прессованием. Их морфологические и механические характеристики исследованы в зависимости от типа и количества БСП, используемого в качестве компатибилизатора для каждой композиции. На основании наших экспериментальных данных синтезированные БСП открывают новые возможности для вторичного использования и утилизации полимеров.

Ключевые слова: компатибилизатор, вторичный полиэтилен, вторичные полиамидные волокна, блоксополимер.

ВВЕДЕНИЕ. Полимерные материалы играют важную роль в нашей повседневной жизни, и спрос на них продолжает быстро расти. В последние годы использование отработанных материалов увеличилось по двум причинам — экономической и экологической. Прежние методы организации сбора и удаления отходов, такие как закапывание мусора и сжигание, не дают возможность повторно применять полимерные отходы и загрязняют окружающую среду. Самыми распространенными объемными отходами полимеров являются полиолефины, полиамиды, полиэтилентерефталат и автомобильные шины. Все они могут быть переработаны и служить альтернативой исходному сырью. Один из перспективных способов переработки полимерных отходов состоит в получении новых многокомпонентных полимерных материалов.

Решением проблемы создания качественных полимерных материалов и изделий из вторичных полиолефинов является их модификация [1, 2]. Методы модификации вторичного полиолефинового сырья можно разделить на химические (сшивание, введение различных добавок, главным образом органического происхождения и др.) и физико-химические (наполнение минеральными и органическими наполнителями).

Современные тенденции модификации полимерных материалов сводятся к введению малого количества мелкодисперсной фазы модифицирующей добавки, в частности, к использованию наноразмерных материалов в виде модификаторов.

Известно, что из несмешивающихся полимеров очень трудно получить хорошо совместимые смеси [3—5]. Конечные свойства этих смесей зависят от некоторых факторов: соотношения вязкостей расплавов компонентов, межфазного натяжения и адгезии, параметров переработки. Как известно, присутствие блок- или привитого сополимера приводит к понижению межфазной энергии и повышению ад-

© Н.А.Бусько, В.К.Грищенко, А.В.Баранцова, В.Д.Мышак, Ф.Танаса, М.Зануага, Н.В.Гудзенко, 2016

Таблица 1

Характеристики вторичных полимерных компонентов — вПЭ и вПА

Компонент	Свойства	Источники
Вторичный полиэтилен (вПЭ)	Состав: полиэтилен низкой плотности с включениями сажи, размер гранул 2—4 мм; объемная плотность при 23 °С — 0.92 г/см^3; $T_{пл}$ = 108—120 °С; показатель текучести расплава (ПТР) при 190 °С — 0.55 г/10 мин	Отходы сельскохозяйственных пленок (Roksana Ltd., Киев, Украина)
Вторичные полиамидные волокна (вПА)	Химический состав: ПА 6; размер гранул — 0.2—10 мм; $T_{пл}$ = 220—222 °С; ρ = 1.18 г/см^3	Волокна получены дроблением и измельчением кордов изношенных шин (завод по переработке изношенных шин, Комсомольск, Полтавская обл., Украина)

гезии между двумя фазами [6, 7]. Компатибилизирующий эффект блок- или привитых сополимеров основан на их способности реагировать или смешиваться с компонентами смеси.

Армированные волокном композиты дают возможность получать материалы с высокими прочностью, жесткостью и вместе с тем очень малой массой [8—10]. Волокна позволяют изготавливать многозвеньевые конструкции, способные выдерживать напряжения в разных направлениях одновременно. Такие композиты имеют значительно большую прочность на изгиб и сопротивление удару по сравнению с полимером, наполненным дисперсными частицами. Поэтому добавки вторичных полиамидных волокон во вторичный полиэтилен могут улучшить его эксплуатационные характеристики, а введение в эти композиции компатибилизаторов, возможно, будет способствовать более равномерному распределению вПА в матрице вПЭ и улучшению совместимости этих двух компонентов в композиции.

В этой работе исследован компатибилизирующий эффект двух сополиамид-диеновых блоксополимеров на свойства смесей, на основе вторичного полиэтилена (вПЭ) и вторичных полиамидных волокон (вПА). Изучены морфология и механические свойства композиций, полученных экструзионно-компрессионным формованием, в зависимости от природы и количества компатибилизатора, используемого для каждого состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве полимеров использовали отходы, поставляемые сельским хозяйством и автомобильной промышленностью. Вторичный ПЭ получали при переработке полиэтиленовых пленок (Roksana Ltd., Киев, Украина). Отходы были вымыты, высушены и разрезаны на куски в промышленных установках.

Вторичные полиамидные волокна (вПА) получали из кордов изношенных шин, в которых полиамидные волокна служили для улучшения прочности и физико-механических свойств. На перерабатывающем заводе после основного процесса дробления изношенные шины были раздроблены еще раз до размера приблизительно 100 мм, затем измельчены до ~20 мм дроблением и, наконец, размолоты до небольших размеров (0.2—10 мм). Число стадий дробления и размалывания зависит от желательного размера зерна. Отделение вПА волокон выполняли на решетах. Дробление и размалывание (измельчение) проводили при комнатной температуре без использования криогенных процессов. Основные свойства полимерных компонентов, вПЭ и вПА, представлены в табл. 1.

В качестве компатибилизаторов использовали два термопластичных полиамид-диеновых блоксополимера типа $(AB)_n$ и ABA, где А — блок соПА, В — блок диенового каучука.

Полиамид-диеновые блоксополимеры (БСП) были синтезированы на основе сополиамида (соПА-6/6.6/6.10) молекулярной массы 2600 ± 200 с температурой плавления 135—140 °С и макродиизоцианата олигодиена (МДИК) молекулярной массы 3500 ± 200 [11]. Строение

блоксополимеров задавали мольным соотношением компонентов. При соотношении МДИК/соПА = 1:1 получен блоксополимер $(AB)_n$, а при 1:2 — блоксополимер ABA. Свойства этих блоксополимеров представлены в табл. 2, а структура $(AB)_n$ — на схеме (где А — блоксополиамида, В — диенового каучука):

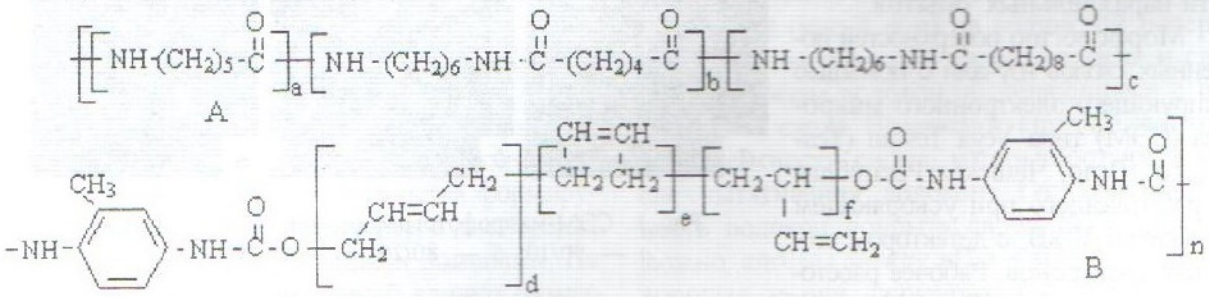


Таблица 2

Основные характеристики компатибилизаторов

Блок-сополимер	МДИК:соПА	$T_{пл}$, °С	σ, MPa	ε, %
$(AB)n$	1:1	132	14.6	700
ABA	1:2	135	15.4	400

Примечания. σ — ппрочность на разрыв; ε — относительное удлинение.

Перед процессом экструзионно-компрессионного формования все компоненты высушивали под вакуумом при 70 °С в течение 24 ч до постоянной массы, чтобы уменьшить в них содержание воды. Это необходимое условие для смесей, содержащих полиамиды, потому что высокий уровень влажности затрудняет взаимодействие и ухудшает совмещение фаз в процессе формования смесей.

Чтобы исследовать влияние двух компатибилизаторов на морфологию и механические свойства, смеси готовили двухступенчатым методом экструзионно-компрессионного формования, после того как компоненты смешивались при комнатной температуре. Компоненты были гомогенизированы экструзией из расплава в лабораторном одношнековом экструдере (диаметр 25 мм, отношение длины к диаметру винта $L/D = 15$) с тремя различными температурными зонами (135, 145 и 165 °С) и скорости вращения шнека 40 об/мин. Перед прессованием полученный материал дробили и сушили в вакууме при 80 °С в течение 24 ч. Смеси готовили в соотношении БСП/(вПЭ/вПА): 100/0, 100/10, 100/20, 100/30. После экструзии материалы дробили и затем прессовали на электрическом гидравлическом прессе. Процедура прессования включала нагрев образца в течение 5 мин при 140 °С, затем сжатие (2 мин) при этой же температуре, давлении 1 МПа с последующим охлаждением под давлением (5 мин).

Для изучения влияния сополиамида и блоксополимеров на физико-механические свойства вторичного полиэтилена были получены различные смеси:

вПЭ/соПА = 100/0, 95/5, 90/10, 80/20, 70/30, 50/50, 0/100;

вПЭ/$(AB)_n$ = 100/0, 90/10, 80/20, 70/30;

вПЭ/ABA = 100/0, 90/10, 80/20, 70/30.

Для исследования влияния блоксополимеров на свойства смеси вторичного полиэтилена и вторичных полиамидных волокон выбрано соотношение вПЕ/вПА = 90/10. Были получены смеси, армированные вторичным полиамидным волокном с разным количеством компатибилизаторов (% вес):

вПЭ/вПА/$(AB)_n$ = 90/10/10 (АВ-10), 90/10/20 (АВ-20), 90/10/30 (АВ-30);

вПЭ/вПА/ABA = 90/10/10 (ABA-10), 90/10/20 (ABA-20), 90/10/30 (ABA-30).

Поскольку вПА и компатибилизаторы очень чувствительны к влажности, спрессованные образцы перед механическими исследованиями высушивали в течение 16 ч при 80 2°С под вакуумом.

Прочностные свойства, такие как прочность на разрыв и относительное удлинение при

разрыве, были определены на механической разрывной машине РМ-400 (Иваново, Россия), согласно стандарту ISO 527-1993(E) при скорости 50 мм/мин. Образцы были гантелеобразной формы с тестируемой частью — длиной 150 мм, шириной 10 мм, толщиной 4 мм. Проведено от пяти до шести параллельных опытов.

Морфологию поверхностей полученных сколов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) типа Vega Tescan (Tescan s.r.o., Brno, Чешская Республика), работающего при ускоряющем напряжении 30 кВ, с детектором вторичных электронов. Рабочее расстояние изменялось от 10 до 40 мм. Образцы готовили, используя технику криогенного скола. Их помещали в азот и затем производили скол. Поверхность скола покрывали тонким слоем золота, чтобы избежать электростатического заряда при исследовании.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Методом электронной микроскопии была исследована морфология сополиамида, вторичного полиэтилена, синтезированных блоксополимеров и их композиций с вторичным ПЭ. Электронные фотографии характерны для сколов образцов, которые предварительно замораживали в жидком азоте. Скол образца соПА — гладкий, характерный для хрупких полимеров. Блоксополимеры имеют шероховатые сколы, что свидетельствует о том, что введение в соПА блока каучука делает их более эластичными. Блоксополимер $(AB)_n$ характеризуется наличием двух взаимопроникающих микрофаз, которые состоят из полиамидных и каучуковых блоков. В блоксополимере АВА увеличение полиамидных блоков приводит к их агломерации и более четкому разделению на микрофазы.

Для повышения физико-механических свойств вторичного полиэтилена высокого давления, наполненного сажей, были получены композиционные материалы с добавлением синтезированных блоксополимеров, в состав которых входят полярный сополиамид, за счет которого можно повысить прочность и адгезию к различным поверхностям, и каучук, который может увеличить эластичность.

Было проведено исследование морфологии смесей вПЭ с БСП $(AB)_n$, их микрофотографии представлены на рис. 1.

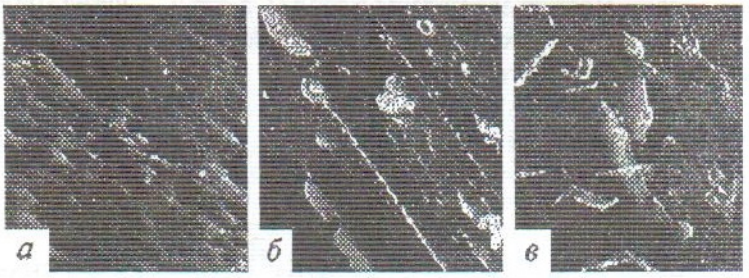


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии смесей вПЭ/$(AB)_n$: *а* — 90/10; *б* — 80/20; *в* — 70/30 % вес.

Микрофотографии композиций вПЭ/$(AB)_n$ 90/10, 80/20 и 70/30 характерны для полиэтилена с неравномерно расположенными включениями блоксополимера, что является отличительной особенностью смесей несовместимых полимеров. Соотношение компонентов в смеси влияет на морфологию системы, изменяя не только размер, но и форму частиц дисперсной фазы, состоящих из агрегированных частиц блоксополимеров. В связи с этим физико-химические свойства полученных смесей улучшаются по сравнению со вторичным полиэтиленом.

Поскольку применение полиамидных волокон (ПА 6.6) в композиционных полимерных материалах ведет к улучшению механических эксплутационных характеристик, а вопрос утилизации вторичных полиамидных волокон, полученных из кордов изношенных шин, достаточно актуален, следующей частью нашей работы было создание композиционных полимерных материалов на основе вторичного полиэтилена и вторичных полиамидных волокон с добавками синтезированных нами блоксополимеров в качестве компатибилизаторов.

Процесс переработки влияет на морфологию полиамидных волокон. При измельчении часть волокон сохраняет свою оригинальную форму (шнур), с различной длиной (>1.5 мм, 1.5—1 мм, <1 мм), а часть волокна превращается в разбитые и распушенные микроволокна (рис. 2).

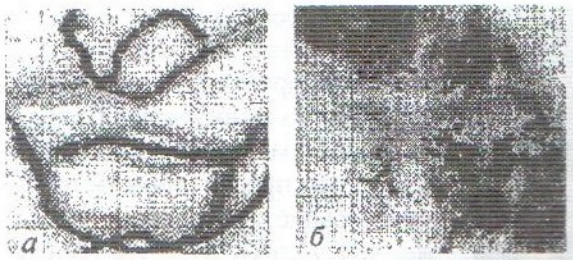


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии вторичного полиамида после измельчения: *а* — волокно; *б* — микроволокно.

Известно, что в гетерогенных смесях, таких как полиолефины с полярными полимерами, компонент большего количества формирует непрерывную фазу (матрицу), а дисперсная фаза формируется небольшими доменами. На конечные свойства этих смесей влияют размер и морфология дисперсной фазы, которые в значительной степени зависят от вязкоупругих свойств компонентов, межфазного натяжения и адгезии между этими двумя фазами [12, 13].

Методом электронной микроскопии изучено изменение структур поверхностей сколов смесей вПЭ/вПА = 90/10 в зависимости от типа и количества БСП, используемого в качестве компатибилизатора для каждой композиции. На рис. 3 представлены СЭМ-микрофотографии смеси вПЭ/вПА = 90/10. При этом соотношении основной компонент вПЭ формирует непрерывную фазу (матрицу) с изолированными включениями дисперсной фазы вПА (наполнителя). Увеличенное изображение (рис. 3, *б*) показывает, что некоторые вПА-волокна выделяются из матрицы вПЭ. Тем не менее поверхностная адгезия между вПЭ и вПА достаточно сильная, так как остатки вПЭ присутствуют на поверхности вПА волокна (рис. 3, *а*), что коррелирует со значением прочности при разрыве смеси вПЭ/вПА.

Присутствие БСП как компатибилизаторов в смеси вПЭ/вПА изменяет режим разрушения. Фотографии СЭМ показывают существенное изменение рельефов сколов в смесях вПЭ/вПА/БСП (рис. 4).

Для смеси вПЭ/вПА/$(АВ)_n$ в изображениях СЭМ (рис. 4, *а–в*) на волнистой поверхности сколов образцов видны волокна и сломанные концы волокон, выделяющиеся с поверхности скола. Возникают круглые пустоты на поверхности слома, которые остаются после вытягивания волокон. Так как поверхность волокон покрыта слоем вПЭ, то, возможно, адгезия между вПЭ и вПА достаточно хорошая и при формировании скола разрушается матрица вокруг прочных вПА волокон и они выдергиваются из поверхности.

Как видно на рис. 4, *г–е*, после добавления в смесь вПЭ/вПА блоксополимера АБА, смеси показали типичную несовместимую систему с частицами дискретной фазы вПА, распределенного в непрерывной матрице основного компонента (вПЭ). На рис. 4, *г, д* наблюдаются неоднородные структуры, в которых отдельно присутствуют вПА-волокна, включения БСП и ясно видимые пустоты. На рис. 4, *е* видно, что в структуре поверхности скола присутствуют выделенные из матрицы частицы, которые трудно идентифицировать. Эти рассеянные по матрице частицы имеют приблизительно одинаковый диаметр. Возможно, это фаза БСП АБА со сферической или эллиптической формой частиц с размером от 1 до 4 мкм, которые распределены в матрице основного вещества вПЭ. На поверхности скола отчетливо видны волокна вПА. Исследование поверхностей сколов образцов смесей вПЭ/вПА с добавлением в качестве компатибилизатора блок-сополимера АБА показало существенное изменение эластичности образцов. С увеличением количества БСП АБА эластичность образцов возрастает.

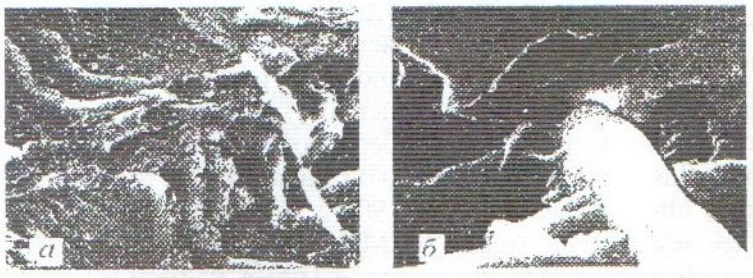


Рис. 3. СЭМ-микрофотографии микроструктуры смеси вПЭ/вПА (90/10).

Нами были исследованы физико-механические свойства вторичного полиэтилена высокого давле-

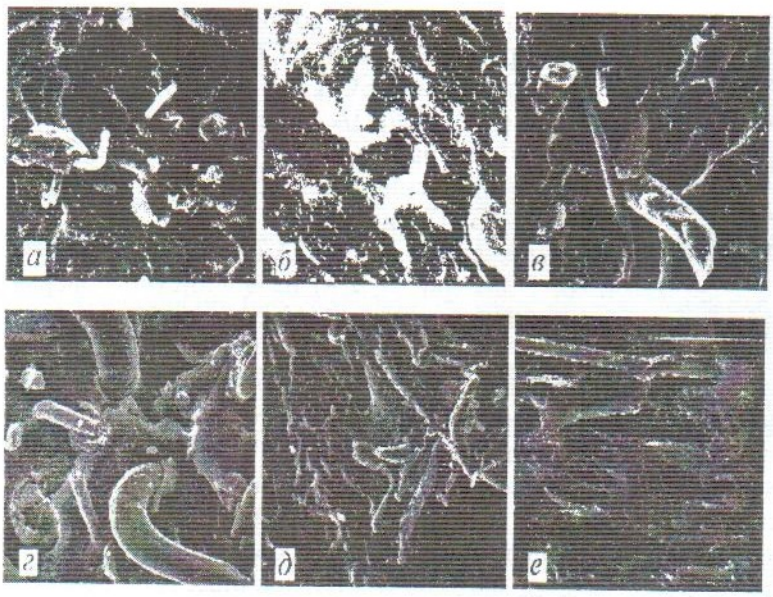


Рис. 4. СЭМ-микрофотографии смесей: *а* — АВ-10; *б* — АВ-20; *в* — АВ-30, *г* — АВА-10; *д* — АВА-20; *е* — АВА-30.

ния, наполненного сажей, и синтезированных блоксополимеров, в состав которых входят полярный сополиамид и каучук.

Механические характеристики — прочность на разрыв и относительное удлинение компонентов смесей представлены в табл. 3.

Таблица 3

Механические свойства компонентов смесей

Образцы	$\sigma_{разрыв}$, МПа	ε, %
вПЭ	10.5	96.93
вПА	73.0	22
соПА	20.0	300
$(АВ)_n$	14.6	700
АВА	15.4	400

Механические свойства БСПв (МДИК: соПА = 1:1 и 1:2 моль/моль), где компонент соПА формирует жесткие, а МДИК — мягкие блоки, отличаются от исходных олигомеров. Для полиблочного $(АВ)_n$ прочность на разрыв ниже, чем для соПА, но эластичность более чем в 2 раза выше по сравнению с сополиамидом и выше, чем у БСП АБА, поскольку БСП $(АВ)_n$ содержит больше эластичного каучукового блока.

В случае трехблочного сополимера АВА более высокое содержание соПА приводит к небольшому увеличению относительного удлинения, по сравнению с соПА, в то время как предел прочности немного выше, чем у $(АВ)_n$, но ниже, чем у соПА. Все эти особенности важны для понимания влияния этих блоксополимеров как компатибилизаторов на механические свойства смесей [3].

Механические свойства — прочность на разрыв ($\sigma_{разрыв}$) и относительное удлинение (ε) для смесей вПЭ/вПА/БСП представлены на рис. 5.

Для тройных смесей вПЭ/вПА/$(АВ)_n$ кривая прочности (рис. 5, *а*, кривая *1*) имеет экстремальный характер и достигает максимального значения при добавлении к смеси вПЭ/вПА 20 % БСП $(АВ)_n$. При этом прочность на разрыв для максимального количества компатибилизатора не выше, чем для двойной смеси (0 % компатибилизатора). С другой стороны, относительное удлинение для смесей вПЭ/вПА/$(АВ)_n$ увеличивается (рис. 5, *б*, кривая *1*), как и ожидалось, учитывая физико-механические особенности компатибилизатора (табл. 3). Кривая относительного удлинения тоже имеет экстремальный характер и достигает максимального значения при добавлении к смеси вПЭ/вПА 20 % БСП $(АВ)_n$. Для этой композиции наиболее оптимальным является состав вПЭ/вПА—БСП $(АВ)_n$ = 80/20, при котором достигаются максимальные значения относительного удлинения и прочности.

С увеличением количества компатибилизатора АВА прочность на разрыв смесей вПЭ/вПА/АВА постепенно уменьшается (рис. 5, *а*, кривая *2*). Например, прочность на разрыв вПЭ/вПА/АВА = 90/10/0 равняется 7.25 МПа, а для вПЭ/вПА/АВА = 90/10/30 это значение составляет только 6.2 МПа. Добавление в качестве компатибилизатора БСП АБА к смеси вПЭ/вПА существенно не повлияло на относительное удлинение при разрыве. Для всего диапазона

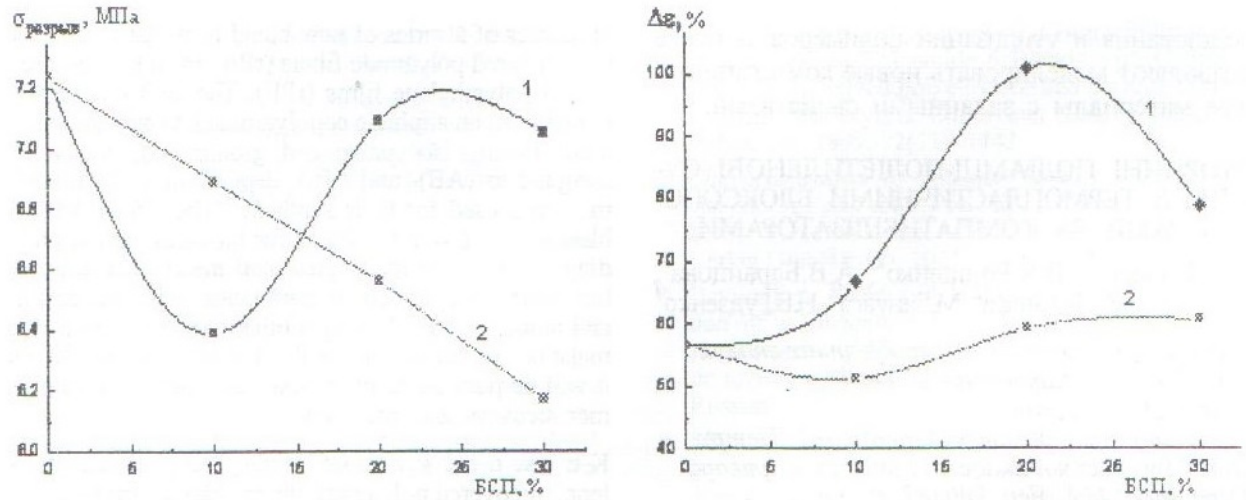


Рис. 5. Зависимость прочности на разрыв (*а*) и относительного удлинения (*б*) от количества блоксополимеров для смесей вПЭ/вПА/БСП: *1* — $(AB)_n$; *2* — ABA.

составов смесей значения относительного удлинения находятся в интервале 50—60 %. Возможное объяснение этого поведения — увеличенное количество полиамида в компатибилизаторе ABA (содержание соПА вдвое выше, чем в блоксополимере $(AB)_n$).

Эти особенности физико-химических свойств смесей могут быть связаны с уменьшением межфазной адгезии из-за недостаточного диспергирования и покрытия вПА-волокон матрицей. Возможно, это связано с несовместимостью основных полимеров (вПЭ, вПА) и высокими значениями относительных удлинений для обоих блоксополимеров. Морфологическое сравнительное исследование смесей с компатибилизаторами ABA и $(AB)_n$ (рис. 3—5) показало, что в смесях с БСП ABA наблюдается агломерация и четкое микрофазовое разделение из-за увеличенного содержания соПА, в то время как в присутствии БСП $(AB)_n$ смеси характеризуются сравнительно равномерным взаимным диспергированием компонентов.

На основании наших исследований можно предположить, что низкая межфазная адгезия между компонентами смеси вызывает преждевременное растрескивание материала и, таким образом, понижается значение предела прочности. Однако смеси, в которых в качестве компатибилизатора применяли БСП $(AB)_n$, имеют более мелкодисперсную морфологию, и компатибилизатор, вероятно, расположен на границе раздела вПЭ/вПА, что уменьшает высокие концентрации напряжения вокруг рассеянных частиц.

ВЫВОДЫ. Исследована возможность переработки и использования различных полимерных несовместимых отходов, таких как короткие волокна ПА, полученные из кордов изношенных шин, и вторичный полиэтилен низкой плотности, путем смешивания их в присутствии двух новых полиамид-диеновых блоксополимеров в качестве компатибилизаторов. Свойства смесей проанализированы в зависимости от типа и количества БСП, применяемого в качестве компатибилизатора для каждой композиции.

В результате морфологического исследования установлено, что смеси с компатибилизатором ABA имеют четкое микрофазовое разделение, в то время как смеси с компатибилизатором $(AB)_n$ характеризовались присутствием двух взаимопроникающих микрофаз. Физико-механические исследования композиций показали, что введение компатибилизаторов хотя и не вызвало ожидаемого существенного увеличения предела прочности, приводит к увеличению относительного удлинение при разрыве.

Синтезированные блоксополимеры открывают новые возможности для вторичного ис-

пользования и утилизации полимеров, а также позволяют моделировать новые композиционные материалы с заданными свойствами.

ВТОРИННІ ПОЛІАМІД-ПОЛІЕТИЛЕНОВІ СУМІШІ З ТЕРМОПЛАСТИЧНИМИ БЛОКСОПОЛІМЕРАМИ ЯК КОМПАТИБІЛІЗАТОРАМИ

Н.А.Бусько[1*], В.К.Грищенко[1], А.В.Баранцова[1], В.Д.Мишак[1], Ф.Танаса[2], М.Зануага[2], Н.В.Гудзенко[1]

[1] *Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна*
[2] *Інститут макромолекулярної хімії "Петру Поні" Румунської академії наук, алея Григора Гика Воде, 41А, Яси, 700487, Румунія*
* *e-mail: oligomer8@bigmir.net*

Вивчено компатибілізуючий вплив двох кополіамід-дієнових блоккополімерів (БКП) на властивості серії композицій, отриманих на основі вторинного поліетилену (перероблених плівок) (вПЕ) і вторинних поліамідних волокон (вПА). Одержано БКП будови $(AB)_n$ і АБА на основі аліфатичного кополіаміду (А) і олігодієну з кінцевими ізоціанатними групами (В). Суміші вПЕ/вПА/БКП оброблено екструзійно-компресійним пресуванням. Їх морфологічні та механічні характеристики досліджено в залежності від типу і кількості БКП, що використовується як компатибілізатор для кожної композиції. На підставі наших експериментальних даних синтезовані БКП відкривають нові можливості для вторинного використання та утилізації полімерів.

Ключові слова: компатибілізатор, вторинний поліетилен, вторинні поліамідні волокна, блоккополімер.

NEW RECYCLED POLYAMIDE-POLYETHYLENE BLENDS WITH TERMOPLASTIC BLOCK COPOLYMERS AS COMPATIBILIZERS

N.A.Busko[1*], V.K.Grischenko[1], A.V.Barantsova[1], V.D.Myshak[1], F.Tanasa[2], M.Zanuaga[2], N.V.Gudzenko[1]

[1] *Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 48 Kharkivske shaussee, Kyiv, 253160, Ukraine*
[2] *"Petru Poni" Institute of Macromolecular Chemistry of Academy of Science of Romania , 41A Grigore Ghica Voda Alley, Iasi, 700487, Romania*
* *e-mail: oligomer8@bigmir.net*

We study the compatibilizing effect of two copolyamide-dienic rubber block copolymers (BCPs) on the properties of a series of new blend formulations based on recovered polyamide fibers (rPA) from tires and recycled polyethylene films (rPE). The BCPs were obtained from an aliphatic copolyamide (A) and an oligodiene having isocyanate end groups (B), and were assigned as $(AB)_n$ and ABA, depending on the monomer ratio used for their synthesis. The rPE/rPA/BCP blends were processed by extrusion-compression molding and their morphological and mechanical properties were investigated in correlation with the nature and amount of PCP compatibilizer used for each formulation. Based on our results due to these new BCPs it will be possible to open new opportunities for polymer recovery and recycling.

K e y w o r d s: compatibilizer, recycled polyethylene, recovered polyamide fibers, block copolymer.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Nwabunba L., Kyu-Hoboken T.* Polyolefin blends. -New-Jersey, USA: John Wiley&Sons Inc., 2007.
2. *Nonwoven Fabrics*: Raw Materials, Manufacture, Applications, Characteristics, Testing Processes / Ed. Wilhelm Albrecht, Hilmar Fuchs, Walter Kittelmann. -New-York: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2003.
3. *Yao Z., Yin Z., Sun G. et al.* Morphology, Thermal Behavior, and Mechanical Properties of PA6/UHMWPE Blends with HDPE-g-MAH as a Com patibilizing Agent // J. Appl. Polym. Sci. -2000. -75, No 2. -P. 232–238.
4. *Кулезнев В.Н.* Смеси полимеров. -М.: Химия, 1980.
5. *Аскадский А.А.* Один из возможных критериев совместимости // Высокомолекуляр. соединения. -1999. -**41 А**, № 12. -С. 2185–2189.
6. *Vocke C, Anttila U., Seppala J.* Compatibilization of Polyethylene/Polyamide 6 Blends with Oxazoline-Functionalized Polyethylene and Styrene Ethylene/Butylene Styrene Copoiymer (SEBS) // J. Appl. Polym. Sci. -1999. -72, No 11. -P. 1443–1450.
7. *Characterization* of polymer blends: miscibility, morphology and interfaces / Ed. S.Thomas, Y.Grohens, P.Jyotiahkumar. -New-York: Wiley-VCH Verlag GmbH&Co, 2015.
8. *Дзюра Е.А., Серебро А.Л.* Свойства и применение в пневматических шинах резин, армированных короткими отрезками волокон различной природы. Тем. обзор. -М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978.
9. *Маркова И.В., Дзюра Е.А.* Гистерезисные свойства и теплообразование резиноволокнистых композитов // Вопросы химии и хим. технол. -2011. -№ 3. -С. 59–62.
10. *Dencheva N., Denchev Z., Oliveira M.J., Funari S.S.* Microstructure Studies of In Situ Composites

Based on Polyethylene/Polyamide 12 Blends // Macromolecules. -2010. -**43**, No 10. -P. 4715–4726.

11. *Busko N., Tanasa F., Barantsova A. et al.* Study of properties of some new thermoplastic block copolymers and their corresponding blends with secondary polyethylene // Polymer Testing. -2008. -**27**. -P. 807–817.
12. *Agrawal P., Araujo E.M., Melo T.J.* A. Effect of the processing method on the mechanical properties and morphology of compatibilized PA6/LDPE blends // J. Mater. Sci. -2008. -**43**, No 13. -P. 4443–4449.
13. *Agrawal P., Rodrigues A.W.B., Araujo E.M., Melo T.J.A.* Influence of reactive compatibilizers on the rheometrical and mechanical properties of PA6/LDPE and PA6/HDPE blends // Ibid. -2010. -**45**, No 2. -P. 496–503.

REFERENCES

1. Nwabunba L., Kyu-Hoboken T. *Polyolefin blends.* (New-Jersey USA: John Wiley&Sons Inc., 2007).
2. *Nonwoven Fabrics: Raw Materials, Manufacture, Applications, Characteristics, Testing Processes.* Ed. Wilhelm Albrecht, Hilmar Fuchs, Walter Kittelmann (-New-York: Wiley-VCH Verlag GmbH &Co, 2003).
3. Yao Z., Yin Z., Sun G., Liu C, Tong J., Ren L., Yin J. Morphology, Thermal Behavior, and Mechanical Properties of PA6/UHMWPE Blends with HDPE-*g*-MAH as a Compatibilizing Agent. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000. **75**(2): 232.
4. Kuleznev V.N. *Mixtures of polymers.* (Moscow: Himiya, 1980). [in Russian].
5. Askadskiy A.A. One of the possible compatibility criteria. *Polymer Science.* 1999. **41A**(12): 2185.
6. Vocke C, Anttila U., Seppala J. Compatibilization of Polyethylene/Polyamide 6 Blends with Oxazoline-Functionalized Polyethylene and Styrene Ethylene/Butylene Styrene Copolymer (SEBS). *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. **72**(11): 1443.
7. *Characterization of polymer blends: miscibility, morphology and interfaces.* Ed. S.Thomas, Y.Grohens, P.Jyotiahkumar (New-York: Wiley-VCH Verlag GmbH& Co, 2015).
8. Dzyura E.A., Serebro A.L. *Properties and application of a pneumatic tire rubber reinforced with short lengths of fibers of different natures* (Thematic review – Moscow: TsNIITEneftehim, 1978). [in Russian].
9. Markova I.V., Dzyura E.A. The hysteresis properties and tire heat buildup of fibrous composites. *Journal in chemistry and chemical technology.* 2011. **3**: 59.
10. Dencheva N., Denchev Z., Oliveira M.J., Funari S.S. Microstructure Studies of In Situ Composites Based on Polyethylene/Polyamide 12 Blends. *Macromolecules.* 2010. **43**:(10): 4715.
11. Busko N., Tanasa F., Barantsova A., Zanoaga M., Grishchenko V. Study of properties of some new thermoplastic block copolymers and their corresponding blends with secondary polyethylene. *Polymer Testing.* 2008. **27**: 807.
12. Agrawal P., Araujo E.M., Melo T.J.A. Effect of the processing method on the mechanical properties and morphology of compatibilized PA6/LDPE blends. *J. Mater. Sci.* 2008. **43**:(13): 4443.
13. Agrawal P., Rodrigues A.W.B., Araujo E.M., Melo T.J.A. Influence of reactive compatibilizers on the rheometrical and mechanical properties of PA6/LDPE and PA6/HDPE blends. *J. Mater. Sci.* 2010. **45**:2. 496.

Поступила 18.07.2016

Общие требования. "Украинский химический журнал" принимает к рассмотрению обзорные и оригинальные научные статьи, а также краткие сообщения, отвечающие тематике издания: синтез, исследование строения и свойств неорганических, органических и высокомолекулярных соединений, актуальные проблемы физической химии, в частности, кинетика и катализ, термодинамика, электрохимия, фотоэлектрохимия, сенсорные и энергогенерирующие системы.

Решение о соответствии статьи профилю журнала принимает редакционная коллегия.

Статья представляется в электронном виде и в виде двух твердых копий на русском, украинском или английском языке, пронумерованная с первой до последней страницы.

Предельный объем статьи — 25 страниц, краткого сообщения — 6 страниц (включая рисунки и таблицы). Объем заказных и обзорных статей не ограничивается.

Текст должен быть набран в редакторе Word шрифтом 14 кегля через 1,5–2 интервала на одной стороне листа бумаги формата А4. Поля страниц : левое, верхнее и нижнее — не менее 20 мм, правое — 10 мм.

Рукопись оформляется следующим образом. На первой странице в левом верхнем углу шифр УДК, под ним — инициалы и фамилии авторов, название статьи, название организации (организаций), где выполнена работа, и почтовый адрес (адреса), электронный адрес одного из авторов, далее — аннотация (не более 10 строк) на языке статьи с ключевыми словами (до 10), текст статьи печатается со второй страницы. Перед резюме на украинском (русском) языке указываются название статьи, фамилии авторов с инициалами, почтовый адрес (адреса) организации, электронный адрес автора, то же предваряет резюме на английском языке. В конце рукописи — дата отправления ее в редакцию, подписи авторов, адрес для переписки. На полях рукописи отмечается место рисунков и таблиц. Дублирование материала в тексте, таблицах и рисунках не допускается.

При выборе единиц измерения авторы должны придерживаться международной системы единиц СИ.

К печати принимаются **структурированные** статьи: постановка проблемы (*введение*), формулирование целей статьи (*цель*), изложение основного материала (*эксперимент и обсуждение*), выводы.

Формулы. Все формулы (простые и сложные, структурные) передаются буквами латинского алфавита и набираются прямым шрифтом. Нумеровать следует только те формулы, на которые имеются ссылки. Все пронумерованные формулы выключаются в красную строку, а номер ставится в круглых скобках. Знаки препинания ставят по смыслу непосредственно за формулой.

Таблицы. Таблицы, если их более одной, нумеруются и вкладываются непосредственно после страниц, на которых есть первая ссылка на них. Заголовки граф необходимо писать полностью, без сокращений, с указанием единиц измерения. В таблицах следует помещать только переменные величины, постоянные условия опытов даются в тексте или заголовке таблицы в скобках. Сноски и примечания к таблице печатаются непосредственно под ней.

Иллюстрации. Рисунки следует представлять в двух идентичных экземплярах. Надписи на них должны быть краткими, их следует по возможности заменять цифрами или буквами, которые расшифровываются в подписях к ним; кривые нумеруются арабскими цифрами. Однотипные кривые выполняются в одинаковом масштабе на одном рисунке. Рекомендуется применять несколько масштабных шкал для объединения различных кривых в один рисунок. Изображение на рисунках структурных и других формул нежелательно. Фотографии должны быть черно-белыми, четкими и контрастными. Все иллюстрации нумеруются в последовательности, соответствующей упоминанию их в рукописи. На странице с рисунками указывается фамилия автора, название статьи. Рисунки и фотографии прилагаются в виде отдельных файлов формата tif, pcx, ipg, bmp.

Библиографические ссылки. Список библиографических ссылок составляется в порядке упоминания источников в тексте, где они отмечаются цифрами, заключенными в квадратные скобки, и дается в конце статьи на отдельной странице. Ссылки на иностранные источники приводятся на языке оригинала. На неопубликованные материалы ссылки не допускаются.

Список библиографических ссылок оформляется следующим образом. В статье на английском языке при цитировании англоязычных изданий, переведенных на украинский или русский язык, дается ссылка на оригинальное издание, при цитировании источников на украинском или русском языке в конце указывается (in Russian / in Ukrainian). Однако, если такие источники имеют перевод на английский язык, указываются выходные данные англоязычного издания.

Если статья представлена на украинском или русском языке, то приводятся два списка литературы. Первый (ЛИТЕРАТУРА) и второй (REFERENCES) списки литературы дублируют друг друга и оформляются согласно с приведенными ниже образцами.

ЛИТЕРАТУРА

Статьи в периодических изданиях (журналах и сборниках):

1. *Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А.* Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии. -2009. -**78**, № 9. -С. 867–887.

2. *Acherman M.* Exciton-Plasmon Interactions in Metal-Semicondactor Nanostructures // J. Phys. Chem. Lett. -2010. -**1**. -P. 2837–2843.

Книги:

3. *Иванов В.В., Слета Л.А.* Квантовая химия. -Харьков: Фолио, 2007.

4. *Ebeling W.* Strukturbilding bei irreversiblen Prossesen. -Leipzig: Teubner-Verlag, 1976.

Авторефераты диссертаций:

5. *Иванов М.И.* Исследование термодинамических свойств двойных жидких сплавов серебра с редкоземельными металлами: автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 1984.

6. *Перминова И.В.* Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: автореф. дис. ... докт. хим. наук. -М., 2000.

Патенты:

7. *Пат. UA 92263 U.* Спосіб одержання наночастинок срібла у рідкокристалічній каприлатній матриці / Мирна Т.А., Яремчук Г.Г., Асаула В.М. та ін. -Опубл. 2014.

Материалы конференций:

8. *Иони Ю.В., Ткачев С.В.* Применение композита на основе наночастиц Rh на поверхности модифицированного оксида графена в качестве катализатора в реакции гидроформилирования // Ломоносов-2013: тез. докл. Международ. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. -Москва, 2013.

Прочее:

9. *ГОСТ 8.134-98.* Государственная система обеспечения единства измерений. Шкала pH водных растворов. Межгосударственный стандарт. -М.: Изд-во стандартов ИПК, 1998.

REFERENCES

1. Tretyakov Yu.D., Goodilin E.A. Key trends in basik and application-oriented reserch on nanomaterials. *Russ. Chem. Rev.* 2009. **78** (9): 801.

2. Achermann M. Exciton-Plasmon Interactions in Metal-Semiconductor Nanostructures. *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. **1**: 2837.

3. Ivanov V.V., Sleta L.A. *Quantum chemistry.* (Kharkov: Folio, 2007). [in Russian].

4. Ebeling W. *Structurbilding bei irreversiblen Prossessen.* (Leipzig: Teubner-Verlag, 1976).

5. Ivanov M.I. Ph.D (Chem.) Thesis. (Kyiv, 1984). [in Russian].

6. Perminova I.V. Doctoral (Chem.) Thesis. (Moscow, 2000). [in Russian].

7. Patent UA 92263. Mirnaya T.A., Yaremchuk G.G., Asaula V.N., Leonova N.A., Volkov S.V. Process for the preparation of silver nanoparticles in liquid-crytalline caprylate matrix. 2014.

8. Ioni Y.V., Tkachev S.V. Use of a composite nanoparticles Rh on surface modified graphene oxide as catalyst in the hydroformilation reaction. In: Lomonosov-2013: Proc. Int. Conf. (Moscow, 2013). P. 34. [in Russian].

9. Interstate Stadard (GOST 8.134-98). State system for ensuring the uniformity of measurments. pH Scale for aqueous solutions. http://docs.cntd.ru/document/gost-8-134-98-gsi

Кроме перечисленных, редакция просит учитывать следующие требования:

– обзорные статьи заказываются редколлегией;

– необоснованное разделение материала по одному вопросу на несколько статей не допускается;

– к рукописи необходимо приложить данные об авторах (место работы, адрес и конверт с маркой для переписки, телефон, фамилия, полное имя и отчество) и сопроводительное письмо, в котором должно быть отмечено, что статья не посылалась в другие журналы;

– после доработки статьи авторами в редакцию вместе с переработанным текстом (2 экз.) возвращается первый вариант рукописи. При задержке статьи автором более месяца первоначальная дата поступления не сохраняется;

– отклонив рукопись, редакция оставляет за собой право не возвращать автору один экземпляр.

Несоблюдение авторами при оформлении рукописей правил нашего журнала является основанием для отклонения представляемых статей.

Позиция редакции может не совпадать с точкой зрения авторов. Авторы ответственны за содержание статей и сообщений.