«Сучасні тенденції і нові напрями в науці про полімери»

\\

Сучасні тенденції і нові напрями в науці про полімери яскраво проілюстровані в рамках досліджень проведених Російським Фондом Фундаментальних Досліджень (РФФИ)

В цей час переважний напрям фундаментальних досліджень в полімерній області, особливо фізичного і фізико-хімічного плану, - вивчення різноманітних структур і закономірностей їх формування в багатокомпонентних полімерних системах, вивчення властивостей таких систем у взаємозв'язку з їх морфологією, а також розвиток хімічних і фізичних підходів до оптимізації цих властивостей

Інша яскраво виражена тенденція - збільшення частки теоретичних робіт і розширення їх проблематики, які зумовлені зростаючими можливостями комп'ютерного моделювання поведінки окремих макромолекул і їх ансамблів.

У області синтезу полімерів розвиваються як традиційні, так і нові напрями: реакції полімеризації і поліконденсациії, реакції в ланцюгах полімерів, каталітичні процеси.

1. СИНТЕЗ ПОЛІМЕРІВ

Виконані роботи в рамках РФФИ охоплюють багато сучасних напрямів, встановлені в основу утворення полімерів як відомих класів, в тому числі як елементів органічних, так і полімерів більш складної архітектури((( таких, як полиротаксаны, дендримерные структури, взаимопроникающие полімерні сітки. )))

Викладені міркування проілюстровані нижче на ряді прикладів. Так, при вивченні радикальної полімеризації в адсорбційнїних шарах на поверхні твердих тіл дані пояснення аномальної поведінки ряду мономеров, в тому числі незвичайно низьких констант швидкостей росту і констант сополімеризації мономеров з сильною адсорбционной здатністю, різкої відмінності складу сополимеров, що утворюються на поверхні і в рідкій фазі. Встановлена можливість прогнозування ефективних реакційних здібностей мономеров (і радикалів) і складу сополимерів при синтезі полімерних шарів в таких умовах. Отримані експериментальні результати дозволяють розглядати полімеризацію на твердих поверхнях як особливий випадок матричної полімеризації. Разом з розвитком теорії радикальної полімеризації проведені дослідження сприяють рішенню і ряду прикладних задач, наприклад, нанесення нанометрових шарів на твердий субстрат.

Оригінальним представляється застосування радикальної полімеризації метакрилатних макромономерів **поліетиленоксида (ПЕО)** у водних середовищах для формування гідрогелей ПЕО з контрольованою структурою сітки. Таким шляхом стало можливим іммобілизовати в гелі чутливі біологічні об'єкти, наприклад, частинки рідкокристалічної дисперсії ДНК. Цікаві результати отримані при вивченні полімеризації під дією УФ-опромінювання ліпідоподоібних і **поверхнево-активними мономерами (ПАМ),** створюючими моношари на межі розділу рідину/. Уперше показане, що бажану орієнтацію реакційних центрів моношарів білків з ряду фотосинтетических бактерій і їх сумішей з природними ліпідами і ПАМ можна задавати і стабілізувати при використанні певних ПАМ з їх подальшою полімеризацією. Ряд виконаних досліджень пов'язаний з каталізом процесів полімерообразування. Зокрема, на прикладі сополімеризаціі окислу вуглеводу і олефінів встановлено, що природа каталізатора впливає на мікроструктуру сополімерів: під впливом ацетату паладія отримані сополімери, що суворо чергуються, тоді як каталітичні системи **Ti(O-n-Bu)4-EtAlCl2 і VO(OCO)3-Et1.5AlCl1.5** приводять до статистичних сополімерів. Для метатезисной полімеризації циклоолефінів виявилися ефективними нові каталітичні системи на основі з'єднань Mo і W, такі як карбоніли, циклогексадиеновые, -аллильные, ареновые комплекси, в комбінації з галогенуглеводородами або ароматичними альдегідами. Виявлена велика каталітична активність колоїдної Pt, отриманої в комплексі полидиаллилдиметиламмонийхлорида з додецилсульфатом натрію в реакції окислення **сорбози**, в порівнянні з Pt, отриманої в полидиаллидиметиламмонийхлоридном геле, що зв'язують з меншим розміром наночастиць Pt, отриманих в. Відрадно, що в числі підтриманих РФФИ виявилася робота, присвячена розробці сучасного методу синтезу ВМС(**Високомолекуля́рні сполу́ки)** за принципом мономер-виріб, коли зростання ланцюга макромолекули суміщене з оформленням полімерного виробу або матеріалу. У цій роботі ароматичні поліімідні плівки з фотопровідними властивостями отримували десублимаційною поліконденсацією у вакуумі з паром заздалегідь приготованої суміші мономеров: диангидридов тетракарбоновых кислот і ароматичних диаминов.

Великий цикл робіт, закінчених в 1997 році, присвячений синтезу полімерів із заданим комплексом властивостей. До них, зокрема, відносяться більш або менш традиційні, хоч і вельми корисні напрями, пов'язані з отриманням полімерів відомих класів або їх композицій раніше розробленими методами, виходячи з нових мономеров або олигомеров. У їх числі дослідження з розробки наукових основ синтезу фторсодержащих негорючих эластомеров і, нових фенилзамещенных полигетероариленов на основі біс(о-аминодифенилметанов), полигетероариленов з сильно основними і сильно кислотними функціональними групам. У цю ж групу робіт попадають, мабуть, і дослідження фото- і термохимических реакцій в полигетероариленах, вмісних активовані двійчасті зв'язки на основі відповідних спеціально синтезованих диаминов і розробка синтезу полімерів (рідкокристалічних полифторалкил(міт)акрилатов і мезоморфных полиимидов), здібних до освіти плівок Ленгмюра-Блоджетт.

Одиничними прикладами представлені дослідження в області полімерів нестандартної структури. Серед них виділяються дві роботи: "Полиротаксаны на основі азотсодержащих полімерів" (А.Р. Корігодський, РХТУ ім. Д.І. Менделеєва) і "Блоксополімери на монофункциональных матрицях - супрамолекулярные утворення нового типу" (Е.А. Ребров, Інститут синтетичних полімерних матеріалів РАН). У першій з них розроблені полімерні системи, вмісні на ланцюгу полиуретана на основі триазинсодержащих диолов жваві краун-ефіри порівняно невеликого розміру, наприклад дибензо-24-краун-8. По властивостях такі полиротаксаны істотно відрізняються від становлячих їх компонентів. Інтерес в цьому плані представляє висока селективность при сорбции іонів різних металів з нейтральних розчинів хлоридов і при видобування полиротаксанами іонів металів (Au, Be, Ga, Re, Sr) із звичайних водних розчинів.

Друга із згаданих вище робіт присвячена синтезу функціональних дендритных карбосилановых розгалужуючих центрів, які були використані для формування статистичних сополимеров шляхом обробки парою "живих" лінійних блоків. З іншого боку розроблена синтетична схема отримання блоксополимеров впорядкованої будови, що забезпечує регулярне чергування лінійних блоків різної хімічної природи відносно молекул розгалужуючого центра. У результаті отриманий 32-х променевий полистирол-полидиметилсилоксан, в молекулі якого перераховані лінійні блоки попарно прикріплені до молекули початкового 16-ти функціонального розгалужуючого центра.

2. ТЕОРЕТИЧНІ ПРОБЛЕМИ

Серед проектів по фізиці і фізичній хімії полімерів потрібно передусім зупинитися на роботах теоретичного плану. Теоретичний полімерний напрям традиційно був в СРСР і залишається в Росії дуже сильним. Санкт-Петербургская і Московська теоретичні школи займають передові позиції в світі як відносно постановки найбільш актуальних проблем, так і в методичному аспекті їх рішення. Блок завершених проектів, що розглядаються в даному огляді, становить тільки частину від проектів теоретичного напряму, які фінансувалися РФФИ в 1997 році, і тому їх аналіз не дозволяє відобразити загальну картину досягнень в цій області. Однак розгляд навіть цієї частини проектів, виконаних в основному в Москві, переконливо підтверджують сказане вище. Значний прогрес досягнуть в описі утворення впорядкованих мікроструктур в сополимерах блокової і статистичної структури, різні мономерные ланки в яких виявляють відмінні види специфічної взаємодії (включаючи електростатичні). Ця проблема- одна з найбільш актуальних в сучасній фізиці полімерів. Вона цікава не тільки для загального розуміння особливостей самоорганизации макромолекул, але і в аспекті розвитку підходів до регульованого формування наноструктур в полімерах, що безсумнівно може мати вихід в прикладну сферу, зокрема для створення композиційних полімерних матеріалів нового покоління.

Розв'язанню питань часткового упорядкування в різних полімерних системах за допомогою комп'ютерного моделювання присвячені також проекти В.А. Іванова і А.Л. Рабіновича. У першому при моделюванні переходу клубок-глобула для жорстколанцюгових макромолекул уперше проведений послідовний аналіз форми глобулы, що виходить і виявлений режим існування стійкої тороидальной структури, а також уперше проведений теоретичний аналіз фазової діаграми жесткоцепной макромолекулы з персистентным механізмом гнучкості і знайдена область існування стійкої тороидальной структури молекули ДНК. У другому вивчені конформационные властивості ненасичених липидов і створено спеціальне програмне забезпечення, що дозволяє ефективно провести обчислювальні експерименти методами Монте-Карло і молекулярної динаміки з монослоями, бислоями і окремими липидными молекулами, вмісними ненасичені вуглеводневі фрагменти. Зв'язок виникаючої структурної микрогетерогенности з макроскопічними властивостями полімерних систем розглянутий в проекті С.А. Патлажана. Предметом теоретичного дослідження були вязкоупругие властивості рідких і сітчастих микрогетерогенных полімерів. Визначені фізичні умови існування фазових діаграм різного типу, які характеризуються наявністю однієї, двох і трьох критичних точок фазового розшарування. На основі методу широкоуглового розсіяння світла розроблена методика вимірювання фрактальної розмірності агрегатів частинок, диспергированных в полімерній матриці

3. СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРІВ

Огляд результатів експериментальних досліджень також почнемо з тих, які відносяться до проблеми самоупорядочения макромолекул. Це передусім проекти, що відносяться до вивчення рідкокристалічного (РК) стану в полімерах. РК полімерні системи, що привернули увагу великого числа вчених в 70-80-і роки, як і раніше залишаються актуальною темою досліджень. Проблеми, що вирішуються в рамках проектів, що розглядаються, стосуються вивчення конформационных переходів в макромолекулах складної хімічної будови, зокрема вмісних мета-заміщені фрагменти **азобензола** в центрі мезогенного фрагмента і здібні до транс-цис изомеризации під дією УФ опромінювання, в процесі їх самоупорядочения в розплавах і дослідження анізотропії вязкоупругости РК нематических полиэфиров і полиамидоэфиров.

Однак велика частина проектів фізичного і фізико-хімічного плану, як вже відмічалося вище, присвячена багатокомпонентним полімерним системам. До них можна віднести такі традиційні двухкомпонентные системи, як розчини і гели полімерів. Основна сучасна тенденція в цій області фізичної хімії полімерів - акцент на природні полімери і макромолекулы, здатні моделювати певні типи поведінки природних макромолекул (полиэлектролиты і макромолекулы, що виявляють дифильный характер взаємодії).

Так, в проекті Ю.В. Бресткина (ИВС РАН) зіставлена крупномасштабний динаміка полімерних ланцюгів полуразбавленных розчинів полімерів, що виявляють властивості полиэлектролитов. Визначені критичні умови переходу макромолекул в практично повністю довгастий стан в інтенсивному подовжньому потоку в залежності від концентрації полімеру і іонної сили розчину. Показано, що перехід клубок - розгорнений ланцюг для частково протекаемых макромолекул хитозана є нерівновагий (динамічним) фазовим переходом першого роду, а для непротекаемых макромолекулярных клубків **поли-2-винилпиридина** - нерівновагий фазовим переходом другого роду (безперервним).

Ключове питання в розумінні процесу формування високодисперсних багатокомпонентних полімерних систем, їх морфології і властивостей - міжфазна взаємодія. Цій проблемі присвячено декілька проектів. Вивчення міжфазних шарів высокомолекулярных з'єднань в рівновазі з двома несмешивающимися привело до розвитку уявлень про міжфазні шари як особливу прикордонну зону. З'ясована роль фазових перетворень при утворенні міжфазних шарів, а також залежність властивостей міжфазних шарів від конформационного стану высокомолекулярного стабілізатора в рівноважних рідких фазах. Знайдені шляхи регулювання параметрів міжфазних адсорбционных шарів за рахунок комплексообразования з низкомолекулярными ПАВ(поверхнево-активні речовини), утворення интерполимерных комплексів з высокомолекулярными ПАВ, зміни рН і электролитного складу водної фази.

Дослідження впливу міжфазної взаємодії (фізичної і хімічної природи) на структурообразование в эмульсионных розплавах двухкомпонентных полімерних композицій було проведене на модельних системах **полікарбонат - полібутилентерефталат**, полікарбонат, полибутилентерефталат і полипропилен - рідкокристалічні полиэфиры. Вивчення впливу організації прикордонного шара на структуру і властивості армованих полімерних систем складає зміст проекту, виконаного в ИХФ РАН під керівництвом Е.С. Зеленського. Проаналізовані закономірності утворення на поверхні скляних, базальтових і вуглецевих волокон гнучких вуглеводневих систем при модифікації силоксанами з бічними вуглеводневими групами різної довжини і гнучкості, а також атактичний полипропиленом. Така модифікація виявилася перспективною для створення регульованої структури межі розділу і приповерхностных шарів і, відповідно, отримання армованих полімерних систем з механічними властивостями, що прогнозуються.

Представляє великий інтерес запропонований новий підхід до створення високодисперсних полімерних сумішей термодинамічно несумісних полімерів (Л.М. Яришева, Хімічний факультет МГУ). Він заснований на використанні як матриця полімерів, деформованих в рідких середовищах по механізму крейзинга. Такі суміші перспективні для отримання електропровідних матеріалів. По своїй структурі вони характеризуються микрофазовым розділенням компонентів на дві безперервні фази з високим рівнем дисперсності і відповідно аналогічні взаимопроникающим полімерним сіткам. У проблему отримання таких композицій входить подальший розвиток уявлень про структуру крейзованных полімерів. Питання про граничну пористість і дисперсність квазиколлоидной структури крейзованных полімерів розглянуте в проекті Е.А. Синевича (НИФХИ ім. Карпова). Показано, що фибриллы в крейзах полипропилена являють собою орієнтований полімер з високою мірою кристалличности як при класичному, так і при межкристаллитном (делокализованном) крейзинге. При "изометрической" заміні рідкої середи в крейзах різного типу довжина фибрилл впливає на зміну питомої поверхні, але граничні значення параметрів мікропористої структури визначає тільки міжфазна поверхнева енергія на межі полімер - середа.

Дослідження природи виникнення високої провідності в діелектричних плівках полімерів різної природи склав зміст проекту А.М. Ельяшевича. Показано, що поява провідності плівок товщиною більше за 10 мкм в структурах металл-полиимидная плівка-метал пов'язано з появою крізного порожнистого каналу, який забезпечує провідність або за рахунок металевого дендрита, що утворюється всередині каналу, або за рахунок провідності шара вуглеводу, що формує стінки каналу. Зроблений також висновок про вирішальну роль неоднорідностей при виникненні провідності в тонких полімерних плівках.

Таким чином, послідовний аналіз звітів по проектах РФФИ, виконаних в різні періоди часу, дозволяє, в принципі, не тільки скласти уявлення про об'єм і основні напрями фундаментальних досліджень в різних областях науки, зокрема в хімії высокомолекулярных з'єднань, але і прослідити їх динаміку і служити досить об'єктивною основою для прогнозування.

4. ПЕРСПЕКТИВИ ПРОМИСЛОВОГО ВИРОБНИЦТВА ПОЛІМЕРІВ

Для рішення однієї з найважливіших проблем, пов'язаної з блокуванням водопритоков в нафтових свердловинах, була розроблена полімерна система (гель гидрофобно модифікованого **поліакриламіда**), яка сама знаходить місце притоки води всередині свердловини і блокує його, не заважаючи при цьому течії нафти. Для гидроразрыва пласта замість звичайно вживаних для цих цілей ПАР запропоновано використати сітку, побудовану з гидрофобно модифікованого полиакриламида і мицеллярных ланцюгів, що дозволило істотно розширити діапазон температур експлуатації такої системи (до 100оС). І, нарешті, для створення систем направленого транспорту речовин в свердловині, наприклад, під дією магнітного поля запропоновані полімерні микрогели з альгината, в які включені частинки магнітного наполнителя (напр., магнетита) і речовина, яку необхідно доставити в потрібне місце свердловини.

Розроблені основні підходи до створення біологічно активних полімерних систем, що цілеспрямовано змінюють свої характеристики при зміні параметрів навколишнього середовища і що активно впливають на ці параметри по механізму зворотного зв'язку. Розглянуті методи синтезу полімерних носіїв, здатних виборче концентруватися в певній дільниці організму. На їх основі були створені універсальні системи для направленого транспорту біологічно активних з'єднань, а також прийоми і методи отримання полімерних матриць, що забезпечують не тільки направлений транспорт иммобилизованных в їх об'ємі з'єднань, але і що захищають ці з'єднання від денатурирующего впливу навколишнього середовища.

Очевидно, що перспективи застосування нанотехнологий в полімерній галузі грандіозні, як завжди буває на стику декількох напрямів науки і виробництва. Вже по самому своєму визначенню, нанотехнологии дають в руки полимерщикам нові методи і прийоми виробництва полімерних матеріалів нарівні з традиційними технологіями і відкривають можливість реалізувати давнішній мрію конструкторів - отримати матеріали із зазделегідь заданими властивостями шляхом керованого впорядкування розташування молекул в полімерах. І ряд успішних кроків в цьому напрямі вже зроблений. Дослідники з Массачусетського технологічного інституту створили новий клас матеріалів - нанополимеры. У довжину вони досягають 50 тис. частинок, при цьому можуть утворювати тонкі полімерні плівки площею 1 кв. см і завтовшки 60 мкм. Полімери були створені завдяки порушенню симетрії сферичних наночастиц. Вчені приєднали два різних типи лигандов, молекул тиола(похідні сірководню SH), до полюсів сфер. Потім лиганды однієї наносферы сполучалися з лигандами іншої частинки, утворюючи наномасштабный еквівалент полімеру. Ланцюгова реакція, яка займає декілька годин, дуже схожа на реакцію полімеризації нейлону. За допомогою нової технології можна створювати нанополимеры, що володіють певними корисними властивостями. Наприклад, вона дає можливість контролювати пористість матеріалу на наноуровне. Крім того, нові полімери можуть використовуватися для дослідження фундаментальних властивостей матеріалів.

Вчені з університету штату Пенсільванія і університету Райса (США) зробили новий важливий крок в створенні надміцних полімерів. Новий матеріал є композиційним, в ньому використані звичайний нейлон і вуглецеві нанотрубки. Композит отримують методом міжфазної полімеризації, за допомогою якого нанотрубки рівномірно розподіляються по довжині макромолекулы. Крім того, дослідники навчилися модифікувати властивості полімеру шляхом введення алкильных сегментів, або вуглецевих спейсеров. Спейсеры грають роль зв'язуючих сегментів, що забезпечують ковалентную зв'язок між нанотрубками і макромолекулами. Цей зв'язок визначає прочностные і пружні властивості композиційного матеріалу. Спроби створити композицію нейлону з нанотрубками без спейсеров були невдалими - матеріали виявилися дуже крихкими.

Вчені з Боннського і Левенського університетів виявили, що можуть впливати на газо- і водопроницаемость пластмас, додаючи в них наноразмерные пластинки. Якщо такі пластики використати для харчової упаковки, то вони могли б допомогти в збереженні фруктів, овочів і інших швидкопсувних продуктів, збільшуючи допустимий час знаходження на прилавку і знижуючи вартість перевезення, включаючи доставку від виробника до сховища.

Крім створення матеріалів з поліпшеними характеристиками, симбіозу нанотехнологий і полімерів дозволяє отримувати корисні ефекти, раніше не бачені. Створена американськими дослідникам хімічного факультету Каліфорнійського університету в Ріверсайде рідину, що змінює свій колір під впливом магнітного поля, містить крихітні частинки оксиду заліза діаметром приблизно 100 нанометров з нанесеним на них полімерним покриттям. Пластик несуть на собі електричний заряд, а оксид заліза схильний до дії магнітних полів. Внаслідок маніпуляцій цими двома протистоячими силами з частинок можна створювати впорядковані структури, що носять найменування колоїдних «фотонних кристалів». Акуратно вибудована гратка володіє здатністю не пропускати світло з довжиною хвилі, порівнянної з періодом структури фотонного кристала - таким чином можна міняти колір зображення на «рідких екранах». Подібна суспензія частинок надзвичайно дешева і проста у виготовленні і крім гігантських моніторів, що не «сліпнуть» під прямими променями сонця, з успіхом може бути використана при створенні гнучкого електронного паперу, що перезаписується «».

ВИСНОВОК

Таким чином, в сучасному світі все більшу вагу набирають саме інноваційні науки, зокрема нанотехнологии. У всьому світі перевага віддається саме ім. На їх розвиток тратяться мільярди доларів. Це ж характерно і для тенденцій розвитку науки про полімери. Нові відкриття в області высокомолекулярных з'єднань знаходять величезне застосування в різних областях науки і техніки, зокрема в медицині, оборонній промисловості, біотехнології і інш.

Росія, внаслідок застойности розвитку науки в останні декілька років, відстає від Європи і США в цьому напрямі, однак вже зараз російська наука може представити миру свої останні досягнення в цих галузях, причому деякі новинки викликають серйозний науковий інтерес Заходу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Семчиков Ю.Д. Високомолекулярние з'єднання: Навчань. для вузів - Н. Новгород: Видавництво Ніжегородського державного університету ім. Н.І. Лобачевського; Видавничий центр «Академія», 2003. - 368 з.

2. http//ru.wikipedia/org

3. http://www.rfbr.ru/

4. http://8ref.com/2/referat\_200942.html