

Напротив, ферменты, кодируемые геном вирусов, не обладают строгой специфичностью и включают L-нуклеозиды в состав вирусных нуклеиновых кислот, что в конечном итоге приводит к ингибированию репликации вирусов. В продолжение исследований по синтезу аналогов КНК в лаборатории разработаны оригинальные методы синтеза L-нуклеозидов и получен ряд новых перспективных соединений, обладающих высокой активностью в отношении ВИЧ и гепатита С. Этот класс аналогов представляет несомненный интерес в качестве потенциального источника противовирусных препаратов.

Представленные результаты по изучению влияния отдельных атомов или функциональных групп аналогов компонентов нуклеиновых кислот на их субстратные свойства показывают, что исследование зависимости между структурой, стереохимией и биологическими свойствами создает основы для направленного синтеза молекул с определенным спектром биологической активности и открывает возможности использовать их в качестве химиотерапевтических агентов с направленным спектром действия.

Н. Р. ПРОКОПЧУК

член-корреспондент, заведующий кафедрой

УО «Белорусский государственный технологический университет»

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПОВЫШЕННОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ К ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ И ХИМИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ

Направленный синтез полимеров и модификация их свойств с целью экономии времени, материальных и трудовых ресурсов предполагают разработку методов прогнозирования макроскопических характеристик материалов по их химическому строению и составу. В настоящее время прогнозирование физических свойств полимерных материалов активно формируется в качестве самостоятельного раздела науки о полимерах. Значительные успехи в прогнозировании температур стеклования, плавления, термодеструкции, а также совместимости полимеров в их смесях достигнуты научной школой А. А. Аскадского (ИНЭОС РАН, г. Москва) [1].

В Республике Беларусь развивается полуэмпирическое прогнозирование долговечности синтетических волокон, полимерных пленок, покрытий, пластмасс и резин в условиях воздействия на них тепловой энергии, УФ излучения, радиации, кислорода, озона, жидких агрессивных сред, а также создаются полимерные материалы с повышенной устойчивостью к энергетическим и химическим воздействиям [2–10].

Нами доказано, что регулирование устойчивости материалов в температурно-силовых полях и агрессивных средах объективно осуществляется на стадиях синтеза макромолекул и переработки расплавов и растворов полимеров с помощью двух энергетических параметров: энергии активации разрушения химических



Рис. 1. Схема, указывающая на решающую роль энергии химических связей макромолекул в формировании комплекса свойств изделий из полимеров

связей в изолированных цепях (E_d^*) и энергии межмолекулярных взаимодействий ($\Delta E_{м.в.}^{тв}$). На свойства изделий из полимеров, кроме того, влияет изменение параметров E_d^* и $\Delta E_{м.в.}^{тв}$ в условиях их хранения и эксплуатации. Это наглядно иллюстрируется схемой, представленной на рис. 1.

Создание этого нового научного направления в физикохимии полимеров стало возможным в результате экспериментального количественного разделения энергетических вкладов химических связей E_d^* и межмолекулярных связей $\Delta E_{м.в.}^{тв}$ в параметр U_0 [2] уравнения долговечности твердых тел С. Н. Журкова [3]:

$$\tau = \tau_0 e^{(U_0 - \gamma\sigma)/RT},$$

Нам удалось освободиться от двух ошибочных постулатов, долгие годы принятых в физике разрушения полимерных материалов [3]:

1) $U_0 = E_d^* \approx E_{хим.связ.} = \text{const}$ для полимеров (класса полимеров) и не зависит от добавок, вводимых в полимер и его надмолекулярной структуры, которые влияют на долговечность τ и разрывное напряжение σ через структурно-чувствительный коэффициент γ ;

2) на величину U_0 не влияет кислород воздушной среды, а следовательно, не влияют и ингибиторы окисления полимеров.

Нами теоретически обосновано и экспериментально доказано [2, 4, 5] простое соотношение:

$$U_0 = E_d^* + \Delta E_{м.в.}^{тв}.$$

Предложена физико-химическая модель [2, 4], объясняющая это соотношение: в твердых полимерных материалах реакционная способность определяется не только свойствами электронных оболочек реагирующих частиц, а и молекулярной подвижностью; процесс образования переходного комплекса сопровождается перегибридизацией атомов углерода основной цепи из sp^3 в sp^2 гибридное состояние. В свою очередь скорость перегибридизации лимитируется струк-

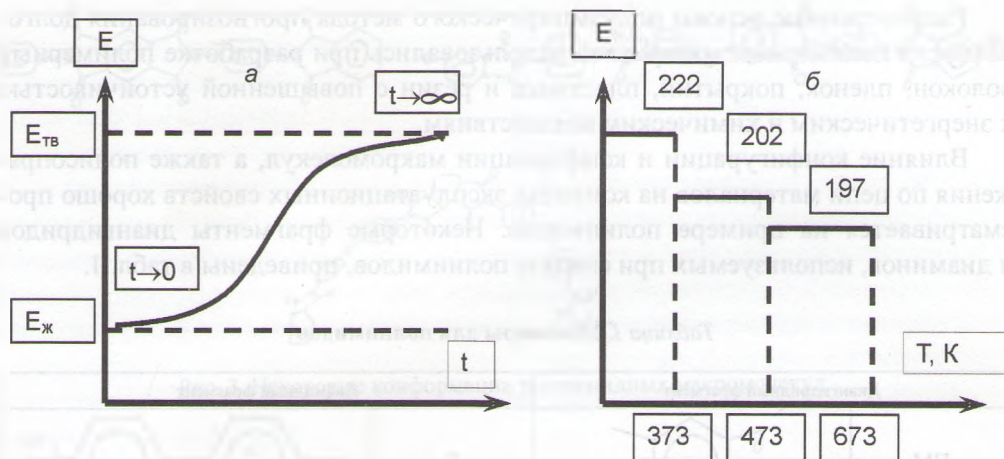


Рис. 2. Зависимость энергии активации химической реакции от временного интервала, разделяющего акты реакции и перегибридизации (а) и экспериментальная температурная зависимость энергии активации термоокислительной деструкции полиэтилентерефталата (б)

турной релаксацией, и чем больше время релаксации, тем сильнее запаздывает образование переходного комплекса относительно акта переноса атома водорода. Это эквивалентно увеличению истинной энергии активации C–C-связи (рис. 2, а).

Чем больше $\Delta E_{\text{м.в.}}^{\text{тв}}$, т. е. чем больше во времени разделены эти акты, тем выше U_0 по сравнению с $E_{\text{д}}^*$, так как за время реакции не успевает реализовать активированный комплекс энергетически выгодного, оптимального строения, в результате процесс идет по более высокому профилю поверхности потенциальной энергии.

Экспериментально нами установлено существование принципа температурно-напряженной аналогии [5]. В связи с различными условиями протекания реакции в твердой и жидкой фазах кинетические параметры деструкции могут существенно различаться. Однако при подстановке их значений для жидкой фазы в левую часть, а для твердой – в правую часть уравнения

$$\frac{1}{At_{\text{д}}} e^{E_{\text{д}}^*/RT_{\text{д}}} = \frac{\tau_0}{\tau_{\text{эф}}} e^{(U_0 - \gamma\sigma)/RT},$$

то его части оказываются тождественно равными с точностью проведения экспериментов. Этот факт доказывает независимость энергии активации термоокислительной деструкции полимеров (U_0 и $E_{\text{д}}^*$) от методов ее определения, отличающихся наличием или отсутствием механического напряжения σ в материале, температурой T и временем t протекания реакции. Величина U_0 больше величины $E_{\text{д}}^*$ потому, что они определяются в полимерах, находящихся в различных агрегатных состояниях, – твердом и жидком.

Нами разработаны экспресс-методики оценки определения параметров U_0 по температурной зависимости разрушающего напряжения полимерного материала и $E_{\text{д}}^*$ по данным динамической термогравиметрии [6].

Рассмотренные основы полуэмпирического метода прогнозирования долговечности полимерных материалов использовались при разработке полимерных волокон, пленок, покрытий, пластмасс и резин с повышенной устойчивостью к энергетическим и химическим воздействиям.

Влияние конфигурации и конформации макромолекул, а также полисопряжения по цепи материалов на комплекс эксплуатационных свойств хорошо просматривается на примере полиимидов. Некоторые фрагменты диангидридов и диаминов, используемых при синтезе полиимидов, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Мономеры для полиимидов

Диангидридный фрагмент		Диамидный фрагмент	
ПМ		Б	
т-цГ		пФ	
ц-цГ		ДФО	
ДФО		ДФМ	
		Фл	

Характерные проекции на плоскость наиболее вытянутых конформаций повторяющихся фрагментов полиимидных макромолекул, полученные компьютерным моделированием методом молекулярной механики, представлены на рис. 3.

Конформационный параметр К представляет собой отношение

$$K = \frac{L - C}{C} \times 100\%,$$

где L – контурная длина цепи в пределах периода идентичности C.

Зависимость значений $\Delta E_{\text{м.в.}}^{\text{тв}}$ от К, механических и термических свойств от $\Delta E_{\text{м.в.}}^{\text{тв}}$ представлены на рис. 4 и в табл. 2. Эти зависимости позволяют не синтезируя нового полиимида по его химическому строению предсказать комплекс его свойств, что дало возможность разработать способы получения полиимид-

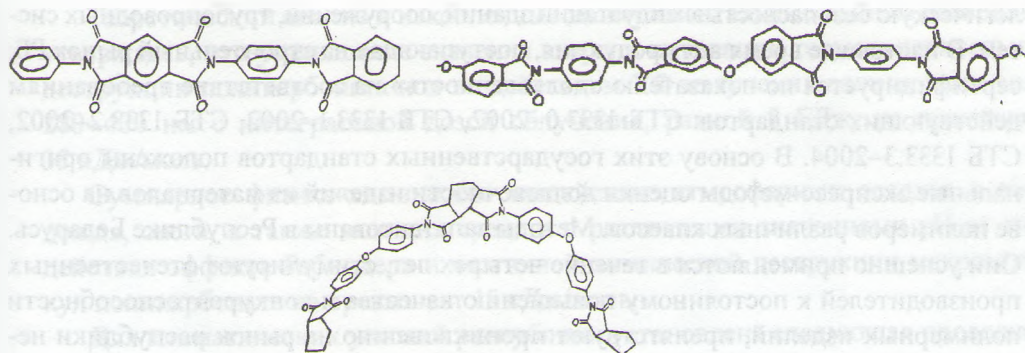


Рис. 3. Некоторые конформации полиимидных макромолекул

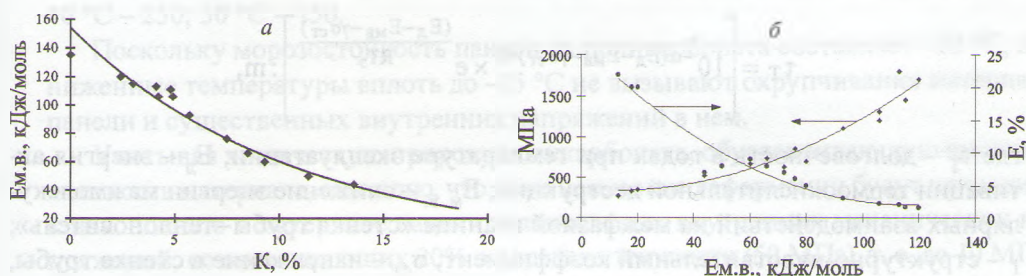


Рис. 4. а – зависимость энергии межмолекулярного взаимодействия от конформационного параметра, б – зависимость физико-механических свойств от энергии межмолекулярного взаимодействия

ных суперволокон, которые защищены патентами Франции, Англии и Японии, а также создать материалы для микроэлектроники, защищенные авторскими свидетельствами СССР и Республики Беларусь.

Оценка долговечности полимерных изделий: труб, профилей для окон и дверей, сайдингов, листовых кровельных и герметизирующих материалов, тепловой изоляции и др. является важнейшей составляющей процесса сертификации их качества, обеспечивающего надежность, комфортность, экономичность, эко-

Таблица 2. Зависимость термических свойств от энергии межмолекулярного взаимодействия

Образец		Е _{м.в.} , кДж/моль	Т _{возлух} , °С	Т _{д. аргон} , °С	Т _{разм.} , °С	Растворимость
Диамин	Дианг.					
ДФМ	пЦГ	13	347	360	262	+
ДФО	пЦГ	18	342	352	277	+
ДФО	пЦГ	20	345	362	287	+
ДФМ	ПМ	44	494	526	370	–
ДФО	ПМ	50	499	530	390	–
пФ	пЦГ	72	382	394	367	–
Б	пЦГ	80	387	405	372	–
пФ	ПМ	135	495	550	452	–
Б	ПМ	137	500	554	460	–

логическую безопасность эксплуатации зданий, сооружений, трубопроводных систем. В настоящее время вся продукция, поступающая на строительный рынок РБ, сертифицируется по показателю «долговечность» на соответствие требованиям действующих стандартов: СТБ 1333.0–2002, СТБ 1333.1–2002, СТБ 1333.2–2002, СТБ 1333.3–2004. В основу этих государственных стандартов положены оригинальные экспресс-методы оценки долговечности изделий из материалов на основе полимеров различных классов. Методы запатентованы в Республике Беларусь. Они успешно применяются в течение четырех лет, стимулируют отечественных производителей к постоянному повышению качества и конкурентоспособности полимерных изделий, препятствуют проникновению на рынок республики недолговечной импортной продукции.

В основу методов положено уравнение

$$\tau_T = \left[10^{-\alpha(E_d - E_{mv} - \gamma \sigma_{ст}) + \beta} \times e^{\frac{(E_d - E_{mv} - \gamma \sigma_{ст})}{RT_2}} \right] : m,$$

где τ_T – долговечность в годах при температуре эксплуатации; E_d – энергия активации термоокислительной деструкции; E_{mv} – снижение энергии межмолекулярных взаимодействий на межфазной границе «стенка трубы–теплоноситель»; γ – структурно-чувствительный коэффициент; $\sigma_{ст}$ – напряжение в стенке трубы, создаваемое давлением воды; R – универсальная газовая постоянная; T – температура стенки трубы, К.

Расчет долговечности поликарбонатных светопропускающих панелей Politec BDL 16×600×2765 мм производства «POLITEC Polimeri Tecnici A. S.» (Швейцария) для безопасного остекления светопрозрачных ограждений в кровле стального несущего покрытия на объекте «Реконструкция летнего амфитеатра в городе Витебске».

Экспериментальное значение энергии активации термоокислительной деструкции поликарбонатной светопропускающей панели равно 193 кДж/моль, что свидетельствует о высоком качестве материала. Поскольку изделие из поликарбоната эксплуатируется в условиях постоянного воздействия климатических факторов, то основными разрушающими факторами, лимитирующими наряду с качеством полимерного материала долговечность, являются следующие:

- УФ излучение солнца;
- физико-химическое воздействие атмосферных осадков в виде дождя и снега с различными значениями pH;
- химическое воздействие моющих средств;
- повышенная температура материала панели вследствие разогрева от попадания прямых солнечных лучей;
- отрицательные температуры, не ниже $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- внутренние напряжения в материале панели, обусловленные воздействием ветра и массы снега;
- внутренние напряжения в материале панели, обусловленные вертикальной равномерно распределенной заданной нагрузкой.

Теоретический анализ и накопленные экспериментальные данные позволяют утверждать, что уменьшение значения энергии активации термоокислительной деструкции поликарбоната под воздействием УФ излучения солнца длин волн 280–400 нм с интегральной дозой облучения, равной 8 ГДж, не превышает 35 кДж/моль.

Суммарное физико-химическое воздействие атмосферных осадков в виде дождя, снега, а также моющих средств с различными значениями pH за счет действия эффекта Ребиндера и частичной химической деструкции макромолекул поликарбоната не превышает 15 кДж/моль.

Для климатических условий республики установлена следующая продолжительность воздействия температур эксплуатации за год, от которых в материале изделия развиваются повышенные температуры, в часах: 20 °С – 1120; 30 °С – 700; 40 °С – 250; 50 °С – 150.

Поскольку морозостойкость панели из поликарбоната составляет –50 °С, пониженные температуры вплоть до –35 °С не вызывают охрупчивания материала панели и существенных внутренних напряжений в нем.

Учитывая химическую природу поликарбоната, обуславливающую высокую жесткость материала, очевидно, что даже невысокие деформации будут приводить к накоплению в материале панели значительных внутренних механических напряжений, не превышающих 20% от предела текучести (50 МПа), т. е. до 10 МПа. Такие внутренние напряжения понижают энергетический барьер разрыва химических связей на величину $\gamma \times \sigma_{\text{вн}} = 1,4 \times 10,0 = 14$ кДж/моль.

Расчетное значение E_d , определяющее долговечность, равно:

$$E_d = 193 - 35 - 15 - 14 = 129 \text{ кДж/моль.}$$

$$\begin{aligned} \tau_{20^\circ} &= \left[10^{-0,1185 \cdot 129 - 3,282} \times e^{\frac{129}{2,435}} \right] / 365 = \\ &= \left[10^{-18,57} \times 1,02 \times 10^{+23,0} \right] / 365 = 75 \text{ лет.} \end{aligned}$$

$$\tau_{30^\circ} = \left[10^{-18,57} \times e^{\frac{129}{2,518}} \right] / 365 = 13 \text{ лет.}$$

$$\tau_{40^\circ} = \left[10^{-18,57} \times e^{\frac{129}{2,601}} \right] / 365 = 2,6 \text{ года.}$$

$$\tau_{50^\circ} = \left[10^{-18,57} \times e^{\frac{129}{2,684}} \right] / 365 = 0,6 \text{ года.}$$

$$\begin{aligned} \tau_{\text{общ}} &= 0,5045 \times 75 + 0,3153 \times 13 + 0,1126 \times 2,6 + \\ &+ 0,0676 \times 0,6 = 37,8 + 4,1 + 0,3 + 0,04 = 42 \text{ года.} \end{aligned}$$

Это значение превышает установленный минимум долговечности полимерных изделий для строительства (30 лет), эксплуатируемых в условиях воздействия климатических факторов.

Вывод: поликарбонатные светопропускающие панели Politec BDL 16 16×600×2765 мм производства «POLITEC Polimeri Tecnici A. S.» (Швейцария) имеют долговечность свыше 30 лет (минимальное значение долговечности, установленного для изделий, эксплуатируемых в условиях воздействия климатических факторов) и были рекомендованы для безопасного остекления светопрозрачных ограждений в кровле стального несущего покрытия на объекте «Реконструкция летнего амфитеатра в городе Витебске».

Научно обоснованы рецептуры, технологии рециклинга и получены на основе вторичного ПЭТФ композиционные полимерные материалы с комплексом свойств, достаточным для применения в производстве изделий конструкционного назначения.

Предложен механизм влияния модифицирующих термопластов на свойства полимерных смесевых материалов, основанный на различиях в гибкости макромолекул ПЭТФ, поликарбоната и термоэластопласта и в уровне межцепных взаимодействий в матрице. Согласно данному механизму, сегментальная подвижность в цепях ПЭТФ между узлами зацепления физической сетки, создаваемой макромолекулами основного полимера и модифицирующих термопластов, определяется жесткостью или гибкостью участков цепей модификаторов, образующих поперечные элементы пространственной структуры.

Полученные значения параметра $\Delta E_{м.в.}$ количественно подтверждают влияние вводимых полимеров на изменение структуры, сегментальной подвижности и межмолекулярные взаимодействия ПЭТФ-матрицы (табл. 3).

Таблица 3. Связь $\Delta E_{м.в.}$ с некоторыми физико-механическими свойствами

Образец	Втор. ПЭТФ	Втор. ПЭТФ –15 мас.% ПК	Втор. ПЭТФ –15 мас.% ТЭП
U_0 , °С	209	234	182
E_d , кДж/моль	173	158	154
$\Delta E_{м.в.}$, кДж/моль	36	76	28
σ , МПа	58	65	46
α , кДж/м ²	35	45	54

Разработаны стеклонаполненные композиционные материалы на основе модифицированной вторичной ПЭТФ-матрицы с физико-механическими свойствами, находящимися на уровне промышленных марок композитов на основе первичных полиамида 6 и ПЭТФ, при этом стоимость разработанных материалов примерно в два раза ниже. Проведена оценка ряда промышленных и синтезированных стабилизаторов вторичного ПЭТФ против термоокислительной деструкции при переработке и последующей эксплуатации. Предложены для промышленного использования стабилизаторы, позволяющие максимально предотвратить термоокислительную деструкцию вторичного ПЭТФ и материалов на его основе [7, 8].

Повышена термостабильность технических нитей из ПЭТФ путем совершенствования применяемой на ОАО «Могилевхимволокно» технологии производства.

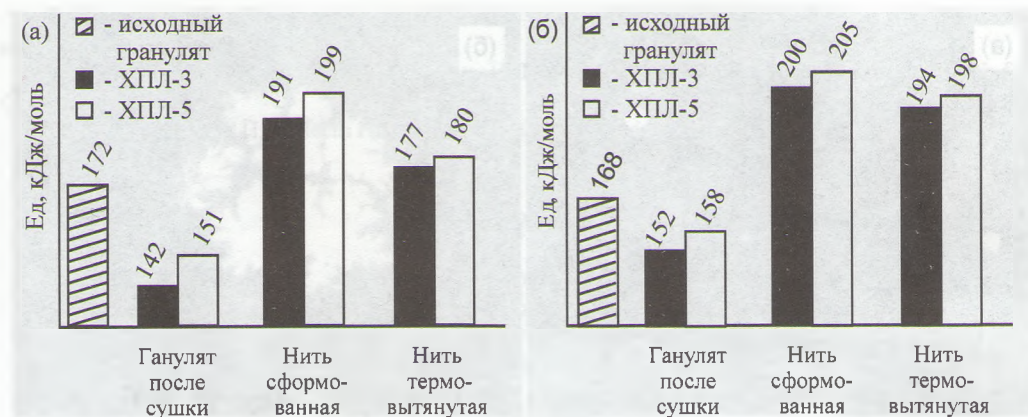


Рис. 5. Изменение E_d ПЭТФ на отдельных стадиях производства технических нитей на ЗПН ОАО «Могилевхимволокно» 09.07.2003 г. (а) и 09.10.2003 г. (б)

Обосновано применение эффективной энергии активации деструкции в качестве универсального критерия термостабильности полимерных материалов, находящихся в различной физической форме (грануляты, литьевые изделия, сформованные и вытянутые нити и т. д.). Термогравиметрия позволяет на образцах любой формы оценить устойчивость ПЭТФ к термоокислительной деструкции и выявить стадии технологического процесса, на которых преимущественно происходит деструкция полимера.

Установлено, что наибольший вклад в снижение термостабильности ПЭТФ при производстве полиэфирных технических нитей вносит стадия сушки гранулята (рис. 5).

Поскольку сушка осуществляется нагретым атмосферным воздухом, то содержание в нем влаги колеблется в зависимости от относительной влажности и температуры самого воздуха, что влияет на протекание реакции гидролиза. Для производства высококачественной нити необходимо применять специальную подготовку воздуха, включающую удаление из него воды. Возможно проведение сушки при более низкой температуре воздуха, а также в вакууме или атмосфере азота. Термостабильность ПЭТФ снижается также и на стадии термовытяжки. Для избежания чрезмерной деструкции ПЭТФ на этой стадии рекомендуется использование специальной подготовки воздуха или осуществления процесса в среде инертного газа.

Установлена взаимосвязь структуры поверхности технических нитей с их термостабильностью и прочностью. На поверхности многих образцов нитей обнаружено большое количество кристаллических структур различной формы (рис. 6).

Дефекты на поверхности полиэфирных волокон обнаруживаются тогда, когда при формировании нитей наблюдается повышенная обрывность, а прочность на разрыв и E_d имеют низкие значения. При высоких значениях E_d на поверхности волокон подобные дефекты отсутствуют. По-видимому, образовавшиеся кристаллы препятствуют ориентации макромолекул вдоль оси волокна и являются

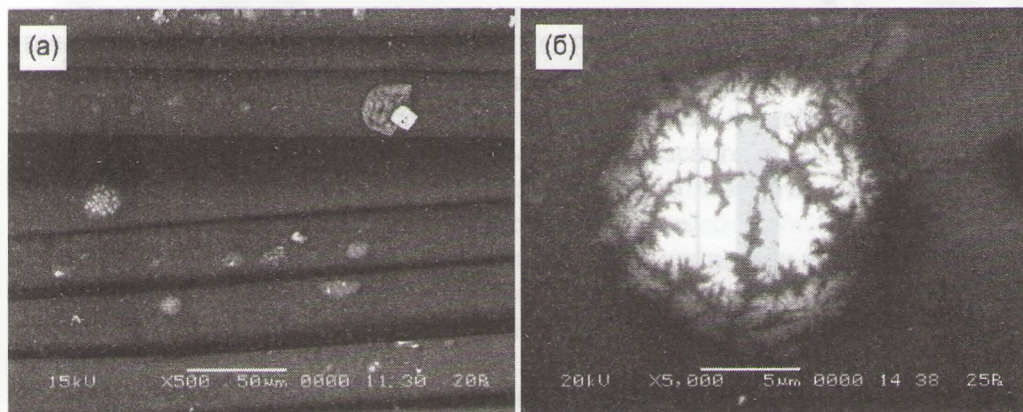


Рис. 6. Поверхность волокон, $E_d = 191$ кДж/моль, увеличение $\times 500$ (а) и $\times 5000$ (б)

концентраторами напряжения, что приводит к обрыву нитей при формовании и термовытяжке.

На основании анализа технологической схемы производства технических нитей и основного оборудования предложен и реализован способ ввода стабилизатора. Стабилизатор вводился в виде полимерного концентрата путем непрерывного дозирования его расчетного количества в основной поток гранулята ПЭТФ [9, 10]. Выпущена опытно-промышленная партия полиэфирной технической нити в объеме 10 т, которая показала эффективность применения предложенного стабилизатора.

Проводятся работы по созданию нового ассортимента крупнотоннажной полимерной продукции на предприятиях концерна «Белнефтехим», в частности, создания полиэфирного шинного корда (ОАО «Могилевхимволокно», ОАО «Гроднохимволокно», ОАО «Белшина»), грунтовок и эмали ускоренной сушки, эмали пониженной температуры сушки для предприятий Минпрома (ОАО «Лакокраска» г. Лида). Эти новые полимерные материалы позволяют существенно сэкономить энергетические и материальные ресурсы страны.

Литература

1. Аскадский А. А., Кондращенко В. И. Компьютерное материаловедение полимеров. Т.1. Атомно-молекулярный уровень. М.: Научный мир, 1999. 544 с.
2. Кинетический принцип прогнозирования зависимости механических свойств полимерных волокон и пленок от их химического строения и состава: Дис. ... д-ра хим. наук: 01.04.19 / Н. Р. Прокопчук. Минск, 1985. 297с.
3. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
4. Прокопчук Н. Р. [и др.] // Доклады НАН Беларуси. 1998. Т. 42, № 5. С. 67–71.
5. Прокопчук Н. Р., Толкач О. Я., Павленко И. Ф. // Весці НАН Беларусі. Сер. хим. навук. 1999. № 3. С. 101–104.
6. Крутько Э. Т. [и др.]. Полиимиды. Синтез, свойства, применение / Под общ. ред. Н. Р. Прокопчука. Минск: БГТУ, 2002. 304 с.
7. Евсей А. В., Прокопчук Н. Р. // Доклады НАН Беларуси. 2007. Т. 51, № 4. С. 94–99.

8. Евсей А. В., Прокопчук Н. Р., Казаков П. П. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2007. № 3. С. 116–121.

9. Казаков П. П., Прокопчук Н. Р. // Доклады НАН Беларуси. 2005. Т. 49, № 5. С. 109–113.

10. Казаков П. П. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2005. № 5. С. 45–47.

А. В. БИЛЬДЮКЕВИЧ

доктор химических наук,

директор ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси»

В. С. СОЛДАТОВ

академик, заведующий отделом

ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси»

НОВЫЕ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ: РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ

В данном сообщении кратко рассмотрены основные направления научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ Института физико-органической химии НАН Беларуси в области химической и структурной модификации промышленных полимеров.

Научно-техническая деятельность Института физико-органической химии НАН Беларуси направлена на развитие высокотехнологичных подходов к созданию наукоемких продуктов малотоннажной химии. Развиваемые в Институте направления учитывают потребности и ресурсную обеспеченность республики, возможности использования существующих производств, их продукции и отходов, гармонично сочетают фундаментальные и прикладные исследования. Основные научные направления по полимерной тематике связаны с разработкой:

- новых материалов экологического назначения и процессов очистки воды и воздуха (хемосорбенты, комплексоны, катализаторы), материалов медицинского назначения и индивидуальных средств защиты человека, катализаторов, ионообменных мембран на основе волокнистых ионитов для водородной энергетики;
- методов синтеза и технологий получения новых видов мембран, мембранных модулей и мембранного оборудования для фармацевтической, микробиологической и медицинской промышленности, энергетики;
- научных основ создания полимерных композиционных материалов и материалов с особыми свойствами для использования в промышленности, сельском хозяйстве, экологии и других отраслях.

Институт занимает лидирующие позиции в СНГ и за рубежом в области разработки и использования ионообменных волокнистых материалов и полимеров специального назначения. Сотрудниками отдела высокомолекулярных соединений ИФОХ НАН Беларуси разработан ряд химически модифицированных волокон, охватывающий основные типы хемосорбционных материалов (сильно- и сла-