XVII

международная
научно-практическая
конференция

Новые полимерные композиционные материалы

Микитаевские
чтения

СБОРНИК СТАТЕЙ

2021

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Х.М. БЕРБЕКОВА

ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ВСЕРОССИЙСКОЕ ОБЩЕСТВО ИЗОБРЕТАТЕЛЕЙ И РАЦИОНАЛИЗАТОРОВ

РОССИЙСКИЙ ДОМ МЕЖДУНАРОДНОГО НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО СОТРУДНИЧЕСТВА

РОССИЙСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Новые полимерные композиционные материалы *Микитаевские чтения*

Материалы
XVII Международной научно-практической конференции

Нальчик 2021

УДК 54.1
ББК 24.7
Н 76

Н 76 Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения [Текст]: Материалы XVII Международной научно-практической конференции. – Нальчик: Издательство «Принт Центр», 2021. – 280 с. – 250 экз. – ISBN 978-5-907150-83-6

Сборник содержит материалы докладов ведущих специалистов и молодых ученых, работающих в области синтеза и исследования полимеров и полимерных композиционных материалов, представленных на XVII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». Микитаевские чтения, состоявшейся в г. Нальчике 5-10 июля 2021 года.

Редакционная коллегия:
Хаширова С.Ю. – д.х.н., профессор
Долбин И.В. – к.х.н., старший научный сотрудник,
ответственный редактор
Жанситов А.А. – к.х.н., старший научный сотрудник
Молоканов Г.О. – научный сотрудник

ISBN 978-5-907150-83-6 УДК 54.1
ББК 24.7

Материалы сборника публикуются в полном соответствии с авторскими оригиналами.

© Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2021

УДК 541.64:539.199

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ГИДРАТАЦИИ НА РЕЛАКСАЦИОННУЮ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЬ СЕГМЕНТАЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ПВС

Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Шатохина С.А., Ломовской В.А.
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, Ленинский пр. 31
E-mail: svetlanka.mazurina@mail.ru

Ключевые слова: поливиниловый спирт, полиэтилен, диссипация, релаксация, релаксационная микронеоднородность, гидратация.

В последнее время анализ спектров внутреннего трения интенсивно используется для исследования различных по химическому строению материалов. Ранее в работах [1, 2] было выявлено влияние молекулярной массы (ММ) полимера на примере ПЭ и ПВС на температурное положение наибольшего по интенсивности пика диссипативных потерь. С ростом ММ полимера положение пика смещалось по температурной оси вправо, т.е. температура в точке максимума повышается. В данной работе также было проведено исследование влияния степени гидратации на релаксационную микронеоднородность подвижности ПВС.

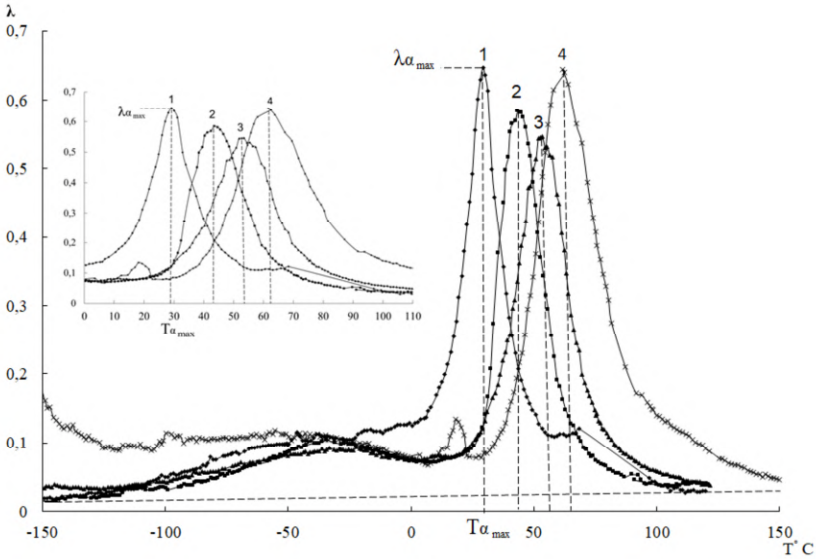


Рисунок 1. Спектры внутреннего трения плёнок ПВС, М = 22·103 , с различной степенью гидратации. Кривая 1 – воздушно сухой (9.0 мас.% H2O), кривая 2 – высушенный в эксикаторе над хлористым кальцием (2.5% мас.%H2O), кривая 3 – прогретый до 120 0С (0.5 мас.%H2O) (второй цикл измерений), кривая 4 – прогретый до 150 0С (менее 0.5 мас.%H2O) (третий цикл измерений).

Результаты, представленные на рисунке 1 показывают, что температура $T_{\alpha\ max}$ зависит не только от M_w, но и от содержания воды в структуре ПВС. Повышение содержания воды приводит к снижению Tαmax и незначительному изменению интенсивности диссипативных потерь, а также изменению температурного интервала проявления α-пика диссипативных потерь ΔT на уровне $T_{\alpha\ max}$ /2. Изменение ΔT является косвенным свидетельством изменения релаксационной микронеоднородности в диссипативном процессе.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90105.

Литература

1. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007.
2. Mazurina, S. A., Simonov-Emel'yanov, I. D., Lomovskoy, V. A., Kiselev, M. R., and Konstantinov, N. Y. Relaxation spectroscopy of polyethylenes of different molecular weight. – 2019 - Vol. 10, №. 1. - P. 174–183.

УДК 541.64:536.6

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ АНАЛОГОВ ПОЛИЭТИЛЕНА И ЕГО СОПОЛИМЕРОВ С НОРБОРНЕНОМ ПО СХЕМЕ МЕТАТЕЗИС ОЛЕФИНОВ–ГИДРИРОВАНИЕ

Аджиева О.А., Денисова Ю.И., Кудрявцев Я.В.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Ленинский проспект, 29
E-mail: olga.adzhieva96@gmail.com

Ключевые слова: метатезис олефинов, кросс-метатезис, полиоктенамер, полинорборнен, поверхностные свойства

Полиэтилен (ПЭ) – один из наиболее химически стабильных инертных полимерных материалов, свойства которого обусловлены отсутствием различных функциональных групп, содержащих гетероатомы. Несмотря на широкое применение в промышленности, высокая стабильность и инертность ПЭ препятствует его применению во многих областях, где требуется хорошая адгезия, смачивание, совместимость с другими материалами и т.д. [1]. Таким образом, функционализация ПЭ является актуальной задачей современной химии полимеров.

В данной работе путем метатезисной полимеризации (ROMP) с последующим гидрированием 5-замещенных октенамеров (ЦО-R) осуществлен синтез ряда поли(5R-октенамеров) представляющих собой функциональные аналоги ПЭ. Иной путь функционализации ПЭ – синтез сополимеров 5R-октенамеров с норборненом, реализован с помощью макромолекулярного кросс-метатезиса (МКМ) между ПЦО-R и полинорборненом (ПНБ) и дальнейшего гидрирования полученных сополимеров (рис. 1) [2]. Полимеризация и МКМ проводились в присутствии катализаторов Граббса 1-го или 2-го поколений.

Гомо- и сополимеры охарактеризованы методами ЯМР, ГПХ и ДСК. Поверхностные свойства полимеров были изучены методом лежащей капли. Показано, что варьированием условий реакции можно регулировать молекулярно-массовые характеристики полимеров и степень блочности сополимеров. Введение функциональных групп и последующая модификация основной цепи позволяют получать аналоги промышленных полимеров, а также регулировать термические свойства и гидрофильность/гидрофобность полимерной поверхности.

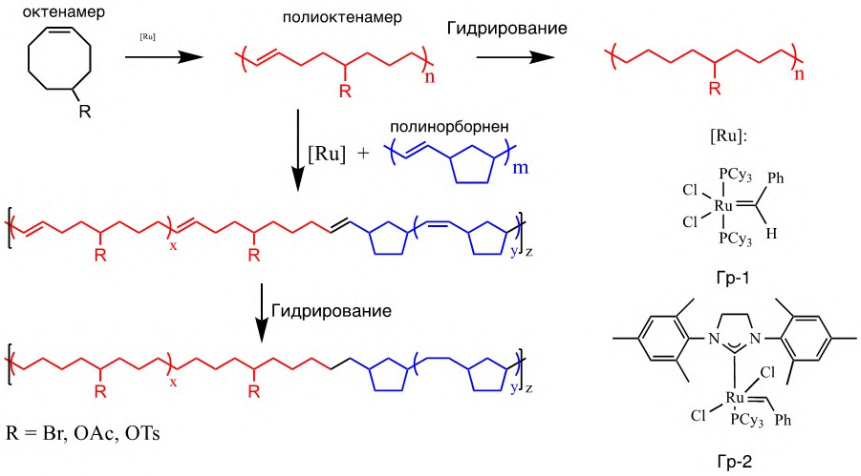


Рисунок 1. Схема синтеза аналогов функционального полиэтилена и его сополимеров с ПНБ

Благодарность
Авторы признательны к.х.н. А.В. Финько А.В. (МГУ им. М.В. Ломоносова) за помощь в синтезе мономеров.

Литература

1. Kobayashi, S. Regioselective Ring-Opening Metathesis Polymerization of 3-Substituted Cyclooctenes with Ether Side Chains / S. Kobayashi, K. Fukuda, M. Kataoka, M. Tanaka // Macromolecules. – 2016. – Vol. 49. – P. 2493−2501.
2. Denisova, Yu. I. Facile synthesis of norbornene–ethylene–vinyl acetate/vinyl alcohol multiblock copolymers by the olefin cross-metathesis of polynorbornene with poly(5-acetoxy-1-octenylene) / Yu.I. Denisova, A.V. Roenko, O.A. Adzhieva et al. // Polymer Chemistry. – 2020. – Vol. 11. – P. 7063–7077.

УДК 541.64:541.14:539.199

ВЛИЯНИЕ АМФИФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НЕПОРФИРИНОВЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ

Аксенова Н.А.[1,2], Савко М.А.[1], Курьянова А.С.[1,2], Тимашев П.С.[1,2,3], Соловьева А.Б.[1]
[1]Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Москва, ул. Косыгина, д.4
[2]Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский университет), Москва, ул. Трубецкая, д.8, стр. 2
[3]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Ленинские горы, д. 1
E-mail: naksenova@mail.ru

Ключевые слова: фотодинамическая терапия, фотосенсибилизаторы, ксантеновые и фенотиазиновые красители, амфифильные полимеры, солюбилизация.

Метод фотодинамической терапии (ФДТ) в лечении рака основан на способности некоторых веществ – фотосенсибилизаторов (ФС) – избирательно накапливаться в опухолевых клетках и при воздействии света определенной длины волны генерировать синглетный кислород $^1O_2$ и другие его активные формы, которые оказывают токсическое действие на опухолевые ткани [1]. В последнее время метод ФДТ стали применять при лечении гнойных ран, трофических язв, ожогов и других повреждений кожи, сформировалось отдельное направление в терапии ран – антимикробная фотодинамическая терапия (АФДТ) [1, 2]. По сравнению с традиционной противомикробной терапией, использующей, чаще всего, антибиотики, АФДТ обладает важными преимуществами, в частности, преодолевает множественную лекарственную устойчивость микроорганизмов, стабильно растущую последние годы, не вызывает резистентности [2]. В качестве ФС часто используют вещества, имеющие хлориновую (например, препарат Фотодитазин), порфириновую или фталоцианиновую природу, а также вещества непорфириновой природы, в частности, фенотиазиновый краситель метиленовый синий (МС), а также ксантеновый краситель бенгальский розовый (БР) [3, 4]. Непорфириновые фотосенсибилизаторы (НФС) имеют ряд преимуществ перед порфириновыми (хлориновыми) ФС. В частности, эти препараты достаточно дешевы. Кроме того, НФС (в отличие от порфиринов) имеют интенсивные полосы поглощения в красной и ближней инфракрасной (λ = 620–850 нм) областях спектра, где наблюдается наибольшее пропускание света живыми тканями. Также НФС обладают высокой фотостойкостью. В данной работе изучены фотосенсибилизирующие свойства МС и БР в отсутствие и в присутствии амфифильных полимеров в модельной реакции окисления триптофана синглетным кислородом. Показано, что в наибольшей степени улучшают функциональные свойства НФС плюроники – блоксополимеры этилен- и пропиленоксида. Высказаны предположения о возможном механизме повышения фотоактивности красителей МС и БР при их солюбилизации амфифильными полимерами.

Благодарность
Работа выполнена в рамках Госзадания (№ 0082-2019-0012, АААА-А20-120021190043-7).

Литература

1. Hamblin M.R., Hasan T. Photodynamic therapy: a new antimicrobial approach to infectious disease? // Photochemical & Photobiological Sciences. – 2004. – V. 3. – № 5. – P. 436-450.
2. Странадко Е.Ф., Кулешов И.Ю., Караханов Г.И. Фотодинамическое воздействие на патогенные микроорганизмы (современное состояние проблемы антимикробной фотодинамической терапии) // Лазерная медицина. – 2010. – Т. 14. – № 2. – С. 52-56.
3. Tardivo J.P., Giglio A.D., De Oliveira C.S., Gabrielli D.S., Junqueira H.C., Tada D.B., Severino D., de Fátima Turchiello R,. Baptista M.S. Methylene blue in photodynamic therapy: From basic mechanisms to clinical applications // Photodiagnosis and Photodynamic Therapy. – 2005. – V. 2. – № 3. – P. 175-191.
4. Houang J, Perrone G.G., Pedrinazzi C., Longo L., Mawad D., Boughton P.C., Ruys A.J., Lauto A. Genetic Tolerance to Rose Bengal Photodynamic Therapy and Antifungal Clinical Application for Onychomycosis // Advanced Therapeutics. – 2019. – V. 2. – Iss. 2. – Paper № 1800105.

УДК 577.161.22

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОПЛЕНКИ НА ПЛАТФОРМЕ ВОДОРАСТВОРМОГО ТИАПРОИЗВОДНОГО ПИЛЛАР[5]АРЕНА И ВИТАМИНА D3

Александрова Ю.И., Шурпик Д.Н., Стойков И.И.
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им.А.М.Бутлерова, Казань, 420008, ул.Кремлёвская, д. 29/1
E-mail: a.julia.1996@mail.ru

Ключевые слова: водорастворимые пиллар[5]арены, витамин D3, самосборка, СЭМ, цитотоксичность, макроциклические рецепторы.

Актуальной проблемой в современном мире является дефицит витаминов группы D. Решение может быть найдено в использование витаминных добавок, поддерживающих рекомендованный уровень витамина D в крови (30–60 нг/мл). Однако, низкая растворимость витамина D в воде и его высокая активность при постоянном приёме витаминных добавок может привести к гипервитаминозу, а затем к гиперкальциемии и гиперкальциурии. Для решения этой проблемы было предложено использование системы доставки лекарств (СДЛ). Особое место среди СДЛ занимают системы на основе макроциклических соединений. Наличие макроциклической полости пространственно предорганизованной структуры делает эти соединения универсальными компонентами в СДЛ.

В данной работе впервые были синтезированы водорастворимые деказамещенные пиллар[5]арены (**1, 2**), которые содержат тиасульфатные и тиакарбоксилатные фрагменты (рисунок 1). Методом электронной спектроскопии поглощения было установлено связывание макроциклом **1** витамина D3 с константой ассоциации $K_{1:2}$ = 267609 M^{-1}. Стехиометрия комплекса **1** / витамин D3 составила 1:2 и была определена при помощи статистической модели BindFit.

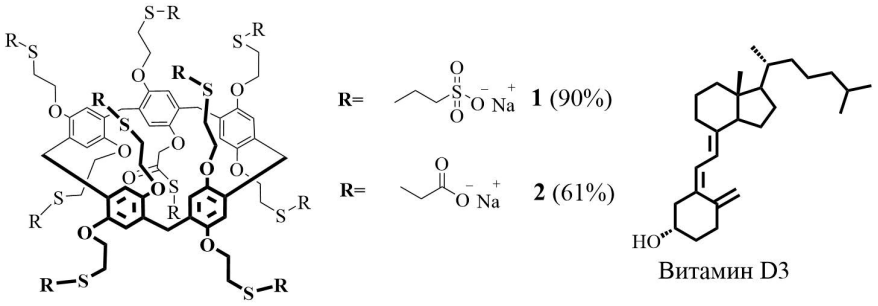


Рисунок 1 Структуры синтезированных соединений

Пространственная структура образующегося комплекса была подтверждена методами двумерной спектроскопии ЯМР ^{1}H-^{1}H NOESY, DOSY и квантово-химическими расчетами. С помощью метода динамического светорассеяния было показано, что в водном растворе в стехиометрическом соотношении **1** / витамин D3 = 1:2 образуется устойчивая монодисперсная система (ζ = -50.50 mV). А с увеличением концентрации (10^{-3}-10^{-5} M) компонентов системы увеличивается средний гидродинамический диаметр частиц при постоянном значении индекса полидисперсности (0.16). Морфология была изучена методом сканирующей электронной микроскопии. На основании проведённого исследования можно сделать вывод, что в ходе концентрирования и/или испарения растворителя система **1** / витамин D3 в стехиометрическом соотношении 1:2 образует наноструктурированную супрамолекулярную полимерную пленку.

Супрамолекулярная система **1**/ витамин D3 в стехиометрическом соотношении 1:2 стабильна в присутствии УФ-облучения (k_1(**1**/ витамин D3) = 1.7 ×10-5 c^{-1}). Также было установлено, что во всем диапазоне исследуемых концентраций (0.5-50 мкг/мл) пиллар[5]арены **1** и **2** не обладали способностью снижать жизнеспособность клеток A549.

Таким образом, применение новых синтезированных водорастворимых тиапроизводных пиллар[5]арена в качестве компонентов самособирающихся биомедицинских систем доставки витамина D3 открывает новые горизонты в получении полимерных нанопленок и полимерных материалов нового поколения.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-73-00161.

УДК 66.081

МАНИПУЛЯТОР НА ОСНОВЕ 3D ПРИНТЕРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛОВОЛОКОННЫХ ПОЛИСУЛЬФОНОВЫХ МЕМБРАН

Анохина Т.С.[1], Раева А.Ю.[1], Борисов И.Л.[1], Василевский В.П.[1], Волков А.В.[1]
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Москва, Ленинский проспект 29, ст.2 119991, Россия

Ключевые слова: половолоконные мембраны; манипулятор; 3D принтер; полисульфон; экспресс метод получения

В этой статье описывается новый метод изготовления мини-образцов половолоконной мембраны с помощью автоматического манипулятора. Манипулятор, созданный на основе 3D принтера, обладает иглой-носителем для формирования полых волокон заданной геометрии. С помощью иглы-носителя, которая в автоматическом режиме последовательно погружается сначала в раствор полимера, а затем в осадительную ванну, осуществляется “мокрый” способ формования. К манипулятору было разработано специальное программное обеспечение, позволяющее задавать скорость движения иглы-носителя по координатам x, y, z, а также время контакта иглы-носителя с формовочным раствором и осадителем. Возможность использования манипулятора для получение образцов половолоконных мембран было изучено на известной формовочной композиции полисульфон (ПСФ) / N-метилпирролидоне (МП) / порообразующая добавка. Перед изготовлением мини-образцов половолоконных ПСФ мембран были проведены исследования свойств формовочных растворов с помощью различных экспресс-методов. Установлено, вязкость растворов, скорость осаждения раствора и морфология в осажденных “ограниченных” слоях коррелируют между собой и зависят не только от концентрации матричного полимера, но и от присутствия и типа порообразующей добавки ПЭГ - 400 или ПВП. В сравнении с растворами без порообразователя и с ПЭГ - 400 наибольшей вязкостью 1870 - 26420 мПа•с, а соответственно, наименьшей скоростью осаждения 14.8 - 4.2 мкм/с обладают растворы с добавкой 5 мас. % ПВП в диапазон концентрацией ПСФ 15 – 24 мас. %. При этом для полимерных растворов с ПВП при осаждении в “ограниченном” слое образуются пальцевидные транспортные каналы, количество которых с увеличением содержания ПСФ растет, а их диаметр уменьшается.

Серия образцов половолоконных мембран была изготовлена в течение 29 ч из двенадцати формовочных растворов объемом 1 мл. Это было в 15 раз быстрее, чем получение образцов половолоконных мембран на многофункциональном научно-исследовательском лабораторном комплексе. С точки зрения потребления компонентов литейного раствора, использование манипулятора было в 30 раз экономичнее, а расход воды на осаждение и промывку был в 8000 раз меньше.

Разработанный метод позволили исследовать образцы половолоконных мембран методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), ультрафильтрации и оценить его механические свойства. Используя новую технику, выбран оптимальный состав литейного раствора для мокрого формования половолоконных полисульфоновых мембран. Было установлено, что при совокупности высокой прочности 9 и 15 МПа наилучшими характеристиками обладили мембраны, полученные из 20 и 24 мас. % ПСФ в МП с добавлением 5 мас. % ПВП. Проницаемость мембран составляла 82.4 и 35 л/м^2 ч атм, соответственно, при коэффициенте задерживания модельного красителя Blue Dextran (ММ = 69 кг/моль) 99.9 %. Таким образом, в кратчайшие сроки был подобран состав формовочного раствора для изготовления полноразмерных половолоконных ПСФ мембран “мокрым” способом формования. А использование разработанного ранее авторами метода “ограниченного” слоя и создание нового уникального манипулятора дает возможность существенно сократить время технологического процесса получения полимерных мембран, уменьшает объемы используемого полимера и таким образом делает перспективным исследование дорогостоящих или ранее неизвестных новых мембранных материалов [1].

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (Проект № 20-79-00343).

Литература

1. Anokhina, T. Express Method of Preparation of Hollow Fiber Membrane Samples for Spinning Solution Optimization: Polysulfone as Example / T. Anokhina, A.Raeva, S.Makaev, I.Borisov, V.Vasilevsky, A.Volkov // Membranes. – 2021. – Vol. 11 №6 – P. 396.

УДК 66.081

КИНЕТИКА ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИАМИДНОЙ КИСЛОТЫ С РАЗЛИЧНЫМИ ОСАДИТЕЛЯМИ

Анохина Т.С.[1], Борисов И.Л.[1], Юшкин А.А.[1], Ваганов Г.В.[2], Диденко А.Л.[1], Волков А.В.[1]
[1]*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,*
Москва, Ленинский проспект 29, ст.2 119991, Россия
[2]*Институт высокомолекулярных соединений РАН,*
Санкт-Петербург, Большой просп. В.О., 31, 199004, Россия

Ключевые слова: полимерные мембраны, полиамидная кислота, кинетика осаждения, фазовое разделение, осадитель, алифатические спирты

В настоящей работе для исследования кинетики осаждения высококонцентрированных растворов полиамидной кислоты (ПАК) в различных осадителях использовали новый метод “ограниченного” слоя полимерного раствора [1]. Это позволяет быстро оценить скорость образования полимерной мембраны, адекватно оценить ее морфологию без отливки мембраны и сократить время экспериментов на получение мембраны с необходимой пористой структурой. Было показано, что скорость осаждения 18 мас. % раствора ПАК и морфология слоя, образовавшегося в результате разделения фаз при контакте с водой, существенно различаются в «ограниченном» и «неограниченном» толщины. Найдено, что морфология слоя, образовавшегося при разделении фаз 18 мас. % Раствора ПАК с водой в «неограниченном» слое соответствует морфологии, которая формируется при осаждении 50%-ным раствором N-метипирролидон (МП) - вода того же раствора полимера в «ограниченном» слое. Это подтверждает предположение о сильном разбавлении осадителя растворителем при использовании метода «неограниченного» слоя. Кроме того, при исследовании кинетики фазового разделения при контакте полимерного раствора с водой было обнаружено, что скорость осаждения высококонцентрированного раствора полимера в «ограниченном» слое (ν = 8,3 мкм / с) значительно выше, чем в «неограниченном». (ν = 1,7 мкм / с). Используя метод с «ограниченным» слоем при исследовании кинетики фазового разделения 18 мас. % раствора ПАК в алифатических спиртах найдено, что скорость осаждения полимерного раствора обратно пропорциональна вязкости спиртов. При двукратном увеличении динамической вязкости с увеличением длины цепи для каждого последующего спирта в гомологическом ряду, скорость осаждения раствора ПАК в этих спиртах также снижалась примерно в 2 раза.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (Проект № 18-29-17040 мк).

Литература

1. Anokhina, T. Phase Separation within a Thin Layer of Polymer Solution as Prompt Technique to Predict Membrane Morphology and Transport Properties / T. Anokhina, I.Borisov, A.Yushkin, G.Vaganov, A.Didenko, A.Volkov // Polymers. – 2020. – Vol. 12, № 12. – P. 2785.

УДК 66.081

ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСПРЕСС-МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ ОТРАБОТКЕ УСЛОВИЙ ФОРМОВАНИЯ МЕМБРАН

Анохина Т.С., Борисов И.Л., Василевский В.В., Волков А.В.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Москва, Ленинский проспект 29, ст.2 119991, Россия

Ключевые слова: экспресс-метод, полимерные материалы, полимерные мембраны, мембранные свойства, кинетика осаждения, полые волокна

Большинство промышленных полимерных мембран, которые сегодня широко применяются в процессах очистки воды, разделения газов и выделения целевых компонентов, представляют собой полупроницаемые полимерные пленки или полые волокна толщиной стенки меньше 500 мкм (половина миллиметра). Эксплуатационные и разделительные свойства таких мембран определяются не только природой полимерного материала, но и пористой структурой мембраны, которая формируется в процессе ее получения вследствие осаждения полимерного раствора нерастворителем. Прежде чем применить мембрану необходимо провести комплекс исследований, включающий ряд стадий: 1) выбор полимерного материала; 2) подбор оптимального состава формовочного раствора (концентрация, растворитель, добавка, нерастворитель); 3) получение самой мембраны на многофункциональном исследовательском лабораторном комплексе; 4) исследование структуры, механических свойств и производительности с помощью дорогостоящего оборудования, и пилотных установок. Для этого в лабораторных условиях при варьировании любого из компонентов формовочной смеси готовят большие объемы растворов (50 – 300 мл в зависимости от конфигурации мембраны), из которых получают мембраны (от метра и до сотен метров) и каждую исследуют с точки зрения пористой структуры и транспорта разделяемых компонентов. В настоящей работе представлены новые экспресс-методы исследования возможности применения полимерных материалов для получения полимерных мембран, подбора оптимальных составов прядильного раствора и условий формования и предварительной оценки морфологии, механических и мембранных свойств [1, 2].

Один из новых экспресс-методов разработан в ИНХС РАН для определения скорости осаждения полимерного раствора в “ограниченном” слое [1]. Метод заключается в визуализации процесса получения мембраны с помощью оптического микроскопа и видео камеры. Это позволяет определить не только скорость осаждения полимерного раствора, но и оценить пористую структуру и транспортные характеристики будущей мембраны. Кроме того, определение времени осаждения полимерного раствора дает возможность подобрать высоту воздушного зазора в “сухо-мокром” методе и длину осадительной ванны в “мокром” методе формования мембраны.

Другой экспресс-метод основан на применении нового автоматического манипулятора для получения экспериментальных мини-образцов половолоконных мембран, которые используют для исследования морфологии, механических, транспортных и разделительных характеристик [2]. Применение автоматического манипулятора позволяет в 15 раз сократить время формования экспериментальных образцов по сравнению с многофункциональным научно-исследовательским лабораторным комплексом. С точки зрения потребления компонентов литейного раствора, манипулятор снижает стоимость процесса в 30 раз и расход воды на осаждение и промывку в 8000 раз.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (Проект № 20-79-00343) и Российского Фонда Фундаментальных Исследований (Проект № 18-29-17040 мк).

Литература

1. Anokhina, T. Phase Separation within a Thin Layer of Polymer Solution as Prompt Technique to Predict Membrane Morphology and Transport Properties / T. Anokhina, I.Borisov, A.Yushkin, G.Vaganov, A.Didenko, A.Volkov // Polymers. – 2020. – Vol. 12 №12. – P. 2785.
2. Anokhina, T. Express Method of Preparation of Hollow Fiber Membrane Samples for Spinning Solution Optimization: Polysulfone as Example / T. Anokhina, A.Raeva, S.Makaev, I.Borisov, V.Vasilevsky, A.Volkov // Membranes. – 2021. – Vol. 11 №6 – P. 396.

УДК 66.081

ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСПРЕСС-МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ ОТРАБОТКЕ УСЛОВИЙ ФОРМОВАНИЯ МЕМБРАН

Анохина Т.С., Борисов И.Л., Василевский В.В., Волков А.В.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Москва, Ленинский проспект 29, ст.2 119991, Россия

Ключевые слова: экспресс-метод, полимерные материалы, полимерные мембраны, мембранные свойства, кинетика осаждения, полые волокна

Большинство промышленных полимерных мембран, которые сегодня широко применяются в процессах очистки воды, разделения газов и выделения целевых компонентов, представляют собой полупроницаемые полимерные пленки или полые волокна толщиной стенки меньше 500 мкм (половина миллиметра). Эксплуатационные и разделительные свойства таких мембран определяются не только природой полимерного материала, но и пористой структурой мембраны, которая формируется в процессе ее получения вследствие осаждения полимерного раствора нерастворителем. Прежде чем применить мембрану необходимо провести комплекс исследований, включающий ряд стадий: 1) выбор полимерного материала; 2) подбор оптимального состава формовочного раствора (концентрация, растворитель, добавка, нерастворитель); 3) получение самой мембраны на многофункциональном исследовательском лабораторном комплексе; 4) исследование структуры, механических свойств и производительности с помощью дорогостоящего оборудования, и пилотных установок. Для этого в лабораторных условиях при варьировании любого из компонентов формовочной смеси готовят большие объемы растворов (50 – 300 мл в зависимости от конфигурации мембраны), из которых получают мембраны (от метра и до сотен метров) и каждую исследуют с точки зрения пористой структуры и транспорта разделяемых компонентов. В настоящей работе представлены новые экспресс-методы исследования возможности применения полимерных материалов для получения полимерных мембран, подбора оптимальных составов прядильного раствора и условий формования и предварительной оценки морфологии, механических и мембранных свойств [1, 2].

Один из новых экспресс-методов разработан в ИНХС РАН для определения скорости осаждения полимерного раствора в “ограниченном” слое [1]. Метод заключается в визуализации процесса получения мембраны с помощью оптического микроскопа и видео камеры. Это позволяет определить не только скорость осаждения полимерного раствора, но и оценить пористую структуру и транспортные характеристики будущей мембраны. Кроме того, определение времени осаждения полимерного раствора дает возможность подобрать высоту воздушного зазора в “сухо-мокром” методе и длину осадительной ванны в “мокром” методе формования мембраны.

Другой экспресс-метод основан на применении нового автоматического манипулятора для получения экспериментальных мини-образцов половолоконных мембран, которые используют для исследования морфологии, механических, транспортных и разделительных характеристик [2]. Применение автоматического манипулятора позволяет в 15 раз сократить время формования экспериментальных образцов по сравнению с многофункциональным научно-исследовательским лабораторным комплексом. С точки зрения потребления компонентов литейного раствора, манипулятор снижает стоимость процесса в 30 раз и расход воды на осаждение и промывку в 8000 раз.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (Проект № 20-79-00343) и Российского Фонда Фундаментальных Исследований (Проект № 18-29-17040 мк).

Литература

1. Anokhina, T. Phase Separation within a Thin Layer of Polymer Solution as Prompt Technique to Predict Membrane Morphology and Transport Properties / T. Anokhina, I.Borisov, A.Yushkin, G.Vaganov, A.Didenko, A.Volkov // Polymers. – 2020. – Vol. 12 №12. – P. 2785.
2. Anokhina, T. Express Method of Preparation of Hollow Fiber Membrane Samples for Spinning Solution Optimization: Polysulfone as Example / T. Anokhina, A.Raeva, S.Makaev, I.Borisov, V.Vasilevsky, A.Volkov // Membranes. – 2021. – Vol. 11 №6 – P. 396.

УДК: 547.1

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ [Pt(ppy)(OAc)(PPh3)] И [Pt(ppy)(NO3)(PPh3)] КАК КАТАЛИЗАТОРЫ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ФИЛЛЕРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКОНОВЫХ РЕЗИН

Антонов Н.С., Добрынин М.В., Исламова Р.М.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: st086331@student.spbu.ru

Ключевые слова: гидросилилирование, платина, катализ, люминесценция, вулканизация

Реакция гидросилилирования играет важную роль в получении силиконовых резин, которые находят широкое применение в различных областях науки и техники: от кухонной утвари до адресной доставки лекарств [1]. В настоящее время все более востребованы на практике силиконовые резины с люминесцентными свойствами, например в случае создания компактных кислородных сенсоров [2], солнечных концентраторов или люминесцентных термометров [3] . Одним из подходов для получения такого рода материалов является использование люминесцирующих комплексов платины(II) [4], которые выполняют двойную функцию: с одной стороны катализируют реакцию гидросилилирования и позволяют получать из жидких полисилоксанов отвержденные материалы (силиконовые резины), а с другой стороны, остаются в составе получаемого вулканизата и обеспечивают его люминесцентные свойства.

В данной работе впервые было показано, что комплексные соединения платины(II) [Pt(ppy)(OAc)(PPh_3)] и [Pt(ppy)(NO_3)(PPh_3)] (**Рис.1**), синтезированные по методике [5], катализируют реакцию гидросилилирования между α,ω–дивинилполидиметилсилоксаном и поли(диметил-*со*-метилгидросилоксаном) при температурах 80°C и 100°C и концентрациях катализатора (10^{-3}–10^{-5}) М. Установлено, что синтезированные комплексы позволяют получать силиконовые резины, проявляющие люминесцентные свойства под воздействием УФ излучения с длиной волны 360 нм (**Рис. 2**)

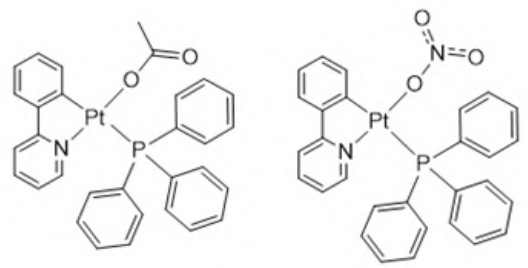


Рисунок 1. Платиновые комплексы, используемые как катализаторы реакции гидросилилирования.

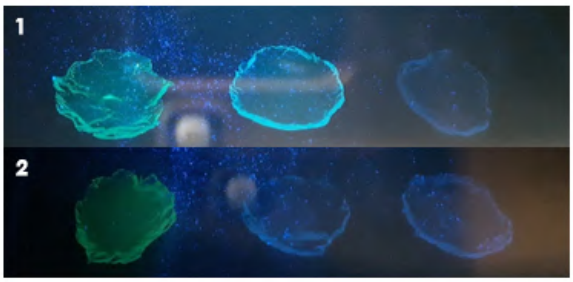


Рисунок 2. Люминесценция вулканизатов, полученных с помощью [Pt(ppy)(OAc)(PPh_3)] (1) и [Pt(ppy)(NO_3)(PPh_3)] (2).

Благодарность:
Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 20-19-00256). Исследования были проведены при поддержке ресурсных центров СПбГУ: «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества».

Литература:

1. Blanco I. Polysiloxanes in Theranostics and Drug Delivery: A Review // Polymers. 2018. Vol. 10, № 7. P. 755.
2. Orellana G. et al. Integrated luminescent chemical microsensors based on GaN LEDs for security applications using smartphones / ed. Zamboni R., Kajzar F., Szep A.A. Edinburgh, United Kingdom, 2012. P. 85450J.
3. de Jesus F.A. et al. Fine tuning of polymer content for enhanced structure and luminescent properties of Eu^{3+}: siloxane–poly(methyl methacrylate) hybrids to be applied in photonics // Polymer. 2019. Vol. 181. P. 121767.
4. Dobrynin M.V. et al. Cyclometalated Platinum(II) Complexes Simultaneously Catalyze the Cross-Linking of Polysiloxanes and Function as Luminophores // ACS Appl. Polym. Mater. 2021. Vol. 3, № 2. P. 857–866.
5. Shahsavari H.R. et al. Highly Emissive Cycloplatinated(II) Complexes Obtained by the Chloride Abstraction from the Complex [Pt(ppy)(PPh_3)(Cl)]: Employing Various Silver Salts // Organometallics. 2018. Vol. 37, № 17. P. 2890–2900.

547.1

СИНТЕЗ НОВЫХ АЛЛИЛ- И ЭТИЛАЛКОКСИСИЛАНОВ - ИСХОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УНИКАЛЬНЫХ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

Ардабьевская С.Н., Миленин С.А., Музафаров А.М.
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Москва, 117393, Профсоюзная улица, 70
E-mail:ardabevskaya@ispm.ru

Ключевые слова: силаны, этилалкоксисиланы, аллилалкоксисиланы, целлозолвоксисиланы, полиорганосилоксаны, олигоорганосилоксаны

Олиго- и полиорганосилоксаны имеют широчайшее применение во многих отраслях промышленности и быта, а также высоких технологиях из-за своих уникальных свойств, таких как высокая гидрофобность, химическая инертность, устойчивость к экстремальным температурам и влажности, биосовместимость и т.д.. Поиск экологичных и экономически обоснованных методов синтеза кремнийорганических мономеров индивидуального строения для последующего получения олиго- и полиорганосилоксанов заданного строения, является актуальной задачей [1].

В нашей работе мы предложили метод получения аллил- и этил- алкоксисиланов по реакции Гриньяра из соответствующих алкилгалогенидов и целлозолвоксисиланов. Такой подход позволяет получить серию органо(целлозолвокси)силанов, легко разделимых между собой ректификацией, в отличии от смесей, соответствующих этокси– и метоксисиланов. Все полученные в нашей работе соединения охарактеризованы методами ^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si ЯМР спектроскопии и ГЖХ.

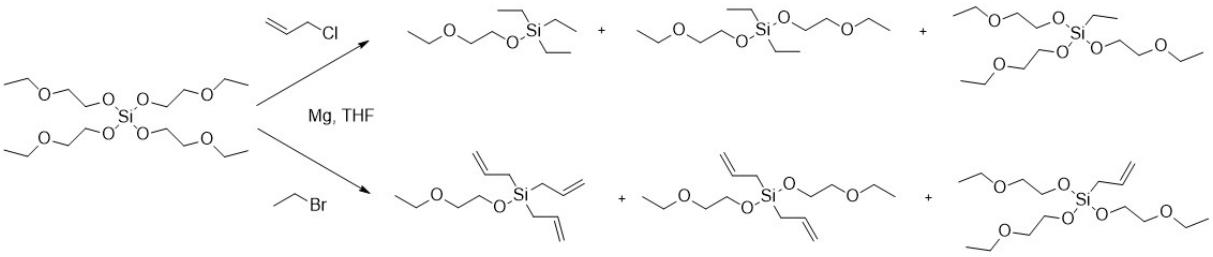


Рисунок 1. Синтез этил-, аллилцеллозолвоксисиланов

Благодарность
Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №19-03-00641 А

Литература

1. Музафаров А.М., Василенко Н.Г., Шрагин Д.И., Бесхлорная химия силиконов – новая реальность. «Перо», Москва, 2016.

УДК 541

ПОЛУЧЕНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ГУАНИДИНА

Артамонов Д.В., Дроздов Ф.В., Музафаров А.М.
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, 117393, Профсоюзная улица, 70

В современном мире перед обществом существует необходимость в разработке антибактериальных средств, а в частности полимерных покрытий, на основе широко распространенных и коммерчески доступных соединений. Одними из лидеров, проявляющих антибактериальные свойства против большинства видов бактерий, являются производные гуанидина. В настоящее время одними из наиболее эффективных антибактериальных средств являются такие хлоргексидин и полигексаметлинегуанидин (ПГМГ), в состав которых входят фрагменты гуанидина. Например, водные растворы солей ПГМГ (гидрохлорид, фосфат) содержатся в большинстве антисептических средств, которые стали так популярны в условиях пандемии COVID-19. Это доказывает эффективность производных гуанидина в отношении как грамотрицательных, так и грамположительных бактерий. Кроме того, производные гуанидина обладают фунгицидными и антикоррозионными свойствами.

В серии работ нами были получены кремнийорганические соединения, содержащие в себе гуанидиновую группу и способные вступать в реакции поликонденсации, с образованием соответствующих олигомеров линейной и разветвленной структуры [1]. Выбор кремнийорганических соединений обусловлен двумя важными аспектами: во-первых, физическими характеристиками полученных полимерных покрытий и, во-вторых, условиями протекания полимеризации. Так, например, на основе силоксановых производных возможно получение пленок, устойчивых к внешним механическим воздействиям, в отличии от аналогов на основе целлюлозы [2]. Кроме того, ставшая популярной в последних работах прививка на целлюлозные волокна требует определенных условий, таких как, присутствие ионов церия, облучение УФ-светом, гамма-лучами и ионными пучками плазмы. В настоящей работе для получения антибактериальных покрытий были использованы коммерчески доступные кремнийорганические производные, содержащие эпоксидные группы [3], которые вступали в реакцию присоединения с аминогруппами гуанидинового фрагмента. Покрытия на стекле на основе полученных олигомеров были исследованы на антибактериальную активность. Оказалось, что тестируемые покрытия эффективны против штаммов *s. aureus* и *e. coli*.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержки РФФИ, грант № 19-29-05227 МК.

Литература

1. F.V. Drozdov, A.N. Tarasenkov, M.S. Parshina, G.V. Cherkaev, E.N. Strukova, A.M. Muzafarov // J. Organomet. Chem. – 2020. – Vol. 916. - 121243.
2. Munoz-Bonilla, M.L. Cerrada, M.Fernandez-Garcıa // Polymeric Materials with Antimicrobial Activity – 2014, - 75-81.
3. D. Wei, R. Zhou, Y. Guan, A. Zheng, Y. Zhang // J. Appl. Polym. Sci. – 2013. DOI: 10.1002/APP.37849

УДК 541.64

СИНТЕЗ ТРИБЛОК-СОПОЛИМЕРА ПРОПИЛЕНОКСИДА С ЭТИЛЕНОКСИДОМ

Бадикова А.Г.[1, 2], Перепелицина Е.О.[2], Пугачева Т.А.[2, 3], Образцова Н.А.[2], Тарасов А.Е.[2]
[1]Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Ленинские горы, 1
[2]Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Проспект Академика Семенова, 1
[3]Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Московский проспект, 88
E-mail:badikova10_10@mail.ru

Ключевые слова: этиленоксид, пропиленоксид, катионная полимеризация, триблок-сополимер, неионогенное поверхностно-активное вещество.

Статистические и блок-сополимеры окиси этилена и окиси пропилена находят широкое применение в качестве неионогенных поверхностно-активных веществ и исходных продуктов для полиуретанов различного назначения [1]. Например, поверхностно-активное вещество, представляющее собой триблок-сополимер с гидрофобным блоком полипропиленоксида между двумя гидрофильными блоками полиэтиленоксида, может использоваться для достижения хорошей адгезии фоторезиста к подложке. Увеличению адгезии способствует повышение гидрофобности поверхности подложки SiO2, что обеспечивает снижение поверхностного натяжения [2]. Снижение поверхностного натяжения можно достичь благодаря использованию поверхностно-активных веществ. Однако для технологии фоторезистов могут использоваться только высокочистые поверхностно-активные вещества, имеющие очень малую концентрацию металлов. В силу объективных обстоятельств в Российской Федерации используются зарубежные материалы такой степени чистоты и внутри страны не производятся. Из-за того, что многие из этих материалов (или их прекурсоры) и, в частности, поверхностно-активное вещество находятся в санкционных списках, современное производство микроэлектроники остро нуждается в создании отечественных аналогов этих материалов пригодных по всему комплексу своих свойств.

Таким образом, целью работы являлось исследование влияния условий катионной сополимеризации на возможность получения триблок-сополимера окиси пропилена с окисью этилена заданной молекулярной массы.

В результате проведенного исследования было изучено влияние концентраций этиленгликоля, катализатора и общей концентрации инициирующей системы на свойства триблок-сополимера, полученного катионной полимеризацией окиси этилена и окиси пропилена под действием эфирата трехфтористого бора в присутствии этиленгликоля. Было установлено, что при увеличении концентрации этиленгликоля в восемь раз в реакционной смеси происходит постепенное увеличение значения поверхностного натяжения полученного поверхностно-активного вещества. Значения молекулярных масс образовавшегося сополимера хоть проходят через минимум при концентрации этиленгликоля равной половине концентрации катализатора, но меняются незначительно. Увеличение концентрации катализатора в четыре раза приводит к снижению молекулярной массы образующегося сополимера в три раза и увеличению поверхностного натяжения конечного продукта. Также было установлено, что наиболее оптимальные характеристики, требуемые для данного поверхностно-активного вещества, достигаются, когда концентрация этиленгликоля равна концентрации эфирата трёхфтористого бора, то есть при двукратном избытке гидроксильных групп этиленгликоля над концентрацией катализатора.

Благодарность
Работа выполнена по теме № 0074-2019-0014 Государственного задания (№ гос. регистрации АААА-А19-119101590029-0) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН

Литература

1. Гладковский Г.А., Рыженкова Е.В., Анионная сополимеризация окисей этилена и пропилена// Высокомолекулярные соединения. – 1971. – Т. 13. - №3. - 636 - 641.
2. Беднарж Б. и др. Светочувствительные полимерные материалы // Химия. – 1985.

УДК 544.473

ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОЙ МАТРИЦЫ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Баймуратова Р.К.[1], Андреева А.В.[2], Джардималиева Г.И.[2], Куркина Е.А.[1]
[1]Институт проблем химической физики РАН
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова
E-mail: Roz_Baz@mail.ru

Ключевые слова: координационные полимеры, катализаторы гидрирования, палладий

Несмотря на значительный прогресс в области конструирования металлорганических каркасов, в частности использования предсинтезированных моно- и гетерометаллических комплексов различной геометрии и ядерности [1], их структурного многообразия и множества физико-химических исследований, остаются открытыми вопросы использования пористой матрицы МОКП в качестве носителя каталитически активных частиц/комплексов, поскольку для многих МОКП сохраняется огромная тенденция коллапса структуры при удалении из них растворителя [2].

В данной работе на первом этапе был предложен низкотемпературный способ получения пористых металлорганических каркасов на основе предсинтезированных оксо-центрированных комплеков циркония и органических многоосновных кислот (1,4-бензолдикарбоновой кислоты, 1,3,5-бензол трикарбоновой кислоты, 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты, 2-аминотерефталевой кислоты). На основе данных элементного анализа и термогравиметрического анализа, совмещенного с ДСК предложены брутто-формулы полученных металлорганических координационных соединений. С помощью сканируюшей электронной микроскопии оценена морфология поверхности полученных соединений. На изотермах адсорбции-десорбции азота для большинства полученных координационных полимеров наблюдались петли гистерезиса отражающие протекание процесса капиллярной конденсации в мезопорах координационного полимера.

Важным преимуществом предлагаемых металлорганических каркасных структур является использование полидентатных карбоксилатных фрагментов с ароматическим ядром в структуре, которое предполагает отсутствие свободного вращения вокруг своей оси, что позволяет строго фиксировать ионы металла в металл-карбоксилатных узлах решетки и обеспечивает жесткость металлорганического каркаса и его прочность.

На втором этапе осуществлена инкапсуляция металлических нанокластеров/наночастиц Pd в полость полученных МОКС. В качестве модельной реакции для экспресс-определения активности катализаторов была выбрана реакция гидрирования циклогексена.

Показано, что полученные системы являются эффективными катализаторами гидрирования непредельных соединений, причем начальная скорость гидрирования возрастает по мере работы в циклах. Дальнейшие исследования будут направлены на изучение вклада природы координационно-ненасыщенного центра каркаса, а также на оценку конкурентоспособности полученных гетерогенных систем в сравнении с промышленным аналогом Pd/C в реакции гидрирования непредельных соединений.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90182 и по теме государственного задания № гос. регистрации No АААА-А19-119041090087-4.

Благодарность
Авторы выражают благодарность к.х.н. Иванову А.В, м.н.с. Черняеву Д.А., к.ф.-м.н. Дремовой Н.Н. за помощь в проведении и интерпретации результатов.

Литература

1. Сапьяник А. А., Федин В. П. Основные подходы к получению гетерометаллических металлорганических координационных полимеров // Координационная химия. 2020. № 7 (46). С. 387–401.
2. Polunin R. A., Kolotilov S. V., Kiskin M. A., Cador O., Mikhalyova E. A., Lytvynenko A. S., Golhen S., Ouahab L., Ovcharenko V. I., Eremenko I. L., Novotortsev V. M., Pavlishchuk V. V., Topology Control of Porous Coordination Polymers by Building Block Symmetry // Eur. J. Inorg. Chem. – 2010. – No. 32. – P. 5055–5057

УДК 675

ПОЛИМЕРНАЯ 3D-ПЕЧАТЬ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ДЕТАЛЕЙ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ

Балабанов С.В., Перевислов С.Н., Сычев М.М.
[1]*Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург, наб. Макарова д.2*
E-mail:sergeybalabanov@yahoo.com

Ключевые слова: аддитивные технологии, керамика, алмаз, карбид кремния, трижды периодическая поверхность минимальной энергии (ТППМЭ)

Трижды периодические поверхности минимальной энергии (ТППМЭ) - это бесконечные структуры с периодичностью по трем осям с нулевой средней кривизной [1]. Несмотря на то, что т периодические поверхности известны с 17 века, возможность изготовления объектов с топологией ТППМЭ появилась только с развитием аддитивных технологий. Благодаря уникальной геометрии материалы с топологией ТППМЭ обладают рядом интересных свойств; в частности, известно, что эти поверхности могут наиболее эффективно рассеивать различные виды энергии, в том числе механическую [2].

В данной работе получены керамические детали сложной формы с топологией ТППМЭ типа «примитив Шварца». Для изготовления керамики использовался материал «Идеал» - композиционный материал на основе алмаза и карбида кремния. В этом композите алмазные частицы образуют изотропный трехкоординатный высокопрочный каркас в матрице карбида кремния с повышенным уровнем физико-механических и эксплуатационных свойств.

Для геометрического моделирования 3D моделей криволинейных пресс-форм использовался параметрический подход, как наиболее простой и доступный для использования. Для 3D-печати использовался 3D-принтер DLP B9 Creator. Технология DLP - один из методов аддитивного производства, в котором жидкие фотополимерные смолы используются для создания объектов, которые затвердевают под воздействием световых волн.

Предлагаемая технология изготовления керамических изделий сложной формы основана на особенностях технологии изготовления материала «Идеал». Суть процесса изготовления материала «Идеал» состоит в следующих операциях:

1) Генерация 3D моделей;
2) 3D печать пресс-форм
3) формирование образцов (заготовок) из смеси алмазных порошков (шихты), прессованием;
4) сушка образцов (заготовок);
5) пропитка образцов (заготовок) жидким кремнием при температуре 1500-1600 ° С;
6) удаление лишнего кремния с поверхности детали.

В работе показано:

1. С использованием полимерных аддитивных технологий (DLP 3D-печать) были получены образцы с геометрией Р-поверхности Шварца из керамического композита (алмаз-карбид кремния «Идеал»).
2. Предлагаемая технология позволяет получать керамические детали сложной геометрии при невысокой стоимости конечного продукта.
3. Физико-механические свойства полученных образцов достаточно высоки и немного уступают алмазно-карбидокремниевым образцам, полученным по классической керамической технологии.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00054).

Литература

1. E. Lord, A.L. Mackay, S. Ranganathan, New geometries for new materials: Cambridge University Press, 2006;.
2. L. Yang, C. Yan Mechanical response of a triply periodic minimal surface cellular structures manufactured by selective laser melting/ L. Yang, C. Yan, C. Han, P. Chen, S. Yang, Y. Shi // International Journal of Mechanical Sciences – 2018.- Vol. 148 – P. 149-157.

УДК 676:634 (075)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АГАРА ИЗ КРАСНЫХ ВОДОРОСЛЕЙ

Баранова А.Е., Осовская И.И.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4

E-mail:barya9309@mail.ru

Ключевые слова: полимер, агар, растворимость, студни, набухание, pH-метрия, вязкость

Природные полимеры, в частности, морские водоросли, широко распространены на земле и имеют большое научное и практическое значение. Известно, что разрастание водорослей оказывают негативное влияние на жизнь животных в морской среде. Экологи давно называют цветение водорослей экологической проблемой [1]. Тем не менее, низшие растения, произрастающие на дне водоемов, издавна применялись в рационе питания, в качестве удобрения. В настоящее время водоросли благодаря многочисленным полезным свойствам широко используются в медицине, биотехнологии, косметологии [2-3]. В частности получение из красных водорослей агара в мировом производстве составляет 6-9,6 тыс. тонн в год. В России агар добывают на Дальнем Востоке и на Белом море [4]. В работе получен агар из красных водорослей путем предварительной очистки, экстракцией горячей водой (85-90 °С) в течение 25 ч., с последующей очисткой, охлаждением и сушкой. Полученный агар является объектом данного исследования.

Определена влажность и зольность агара по ГОСТ 24027.2-80, которые составили 13,1 % и 5 % соответственно, что указывает на чистоту выделенного агара (ГОСТ 16280-88).

В работе представлены результаты исследования кинетики набухания агара. С этой целью получены студни при следующих концентрациях: 1,0; 2,0; 2,5; 3,0 масс.%. полимера. Для образования студней необходимо было провести полное растворение агара. Растворение проводили при постоянном перемешивании на водяной бане. Способность агара к полному растворению происходит при температуре 90 ^{o}С. При охлаждении полученного раствора при 25°С в течение часа происходит застудневания. Установлена зависимость степени набухания студней от концентрации и времени набухания при 25 ^{o}С.

Представлены экспериментальные результаты реологических свойств раствора полимера в интервале температур 25–45 °С. На основании [5] было выбрано значение концентрации раствора равное 0,7 %. Раствор такой концентрации остается весьма текучим при 25 °С что позволяет измерить вязкость с помощью капиллярного вискозиметра Уббелоде ASTM. Вязкость определяли методом pH-метрии при различных значениях кислотности/щелочности раствора, что позволило определить влияние вязкости в широком интервале pH. Получена зависимость влияния температуры на вязкость раствора. Резкий перегиб указанной зависимости соответствует изменению структуры раствора полимера, обусловленное разрывом водородных связей при повышенных температурах.

В результате проведенных исследований впервые получены данные по набуханию и вязкости студней агара в воде в широком диапазоне pH, что важно для применения полимера в фармакологии, медицине и в других отраслях промышленности.

Литература

1. C. Zhuang, H. Itoh, T. Mizuno, and H. Ito «Antitumor active fucoidan from the brown seaweed, Umitoranoo (Sargassumthunbergii)», Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, vol. 59, no. 4, pp. 563–567, 1995.
2. Приходько А.А., Баранова А.Е., Осовская И.И. Получение альгиновой кислоты из бурых ламинариевых водорослей. В кн.: сборник тезисов IX Межвузовской конференции научных работ студентов имени члена корреспондента АН СССР Александра Александровича Яковкина, 18 ноября 2020 года. - СПб.: Типография «НОВБЫТХИМ», 2020. – с. 230 – 231.
3. Осовская, И.И. Морские водоросли. Применение в биотехнологии: учеб. пособие / И.И. Осовская, А.А. Приходько; М-во науки и высшего образования РФ, С.- Петерб. гос. ун-т пром. технологий и дизайна, Высш. шк. технологии и энергетики. - Санкт-Петербург: ВШТЭ СПбГУПТД, 2020.– 78 с.
4. Технология полимеров медико-биологического назначения. Полимеры природного происхождения: учебное пособие / М.И. Штильман [и др.]; под ред. М.И. Штильмана. – 2-е изд., 2016. – С. 331.
5. Шипунов Б.П., Маркин В.И., Коптев В.И. Особенности реологии растворов агар-агара // Химия растительного сырья. 2018. No1. С. 53–60.

УДК *54-432, 438; 061;023.2;022:543.631:662.237.3-381*

КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Баранова Н.В., Пашина Л.А.
Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, ул. Карла Маркса 68
E-mail: lishadaewood@mail.ru

Ключевые слова: Полимеры, поверхность, адгезионное взаимодействие, кислотно-основные центры, метод Бергер, метод РЦА

Для прогнозирования адгезионного взаимодействия на межфазных границах полимерных композиционных материалов широко используется концепция кислотно-основных взаимодействий молекулярной теории адгезии. В связи с этим возникает необходимость оценки кислотно-основных характеристик контактирующих поверхностей.

Данная задача применительно к твердым поверхностям высокомолекулярных соединений (ВМС) является достаточно сложной в виду разноплановости структуры полимера. Вид и сила активных центров, находящихся на поверхности и определяющих кислотность или основность последней, зависят не только от химического состава, но и, в значительной степени, от молекулярной и надмолекулярной структуры полимера, обеспечивающей интенсивность и характер взаимодействия внутри и между макромолекулами. Соответственно, для определения активных центров необходимо знание строения, конфигураций, конформаций, а также специфики проявления эффектов межмолекулярных, межцепных связей, определяющих возможность возникновения надмолекулярных образований.

В связи с вышеизложенным, при определении кислотно-основных характеристик поверхности ВМС предварительно необходимо определить ее структурные особенности, используя физико-химические методы структурного анализа, например, ИК и КР - спектроскопии. Это необходимо для расшифровки кислотно-основного спектра поверхности и соотнесение его особенностей со структурно-химическими параметрами центров межфазного взаимодействия, наличие которых устанавливается на следующем этапе исследований.

Непосредственное определение кислотно-основных характеристик проводится методом определения краевого угла смачивания (по методу Бергер) и адсорбционно-фотометрическим методом (индикаторный метод РЦА).

Метод Бергер позволяет определить общую характеристику кислотности или основности исследуемой поверхности, обусловленную только центрами Льюиса. Известно, что большинство композиционных материалов, полимеров и сложных органических соединений являются бифункциональными и гетеротипными по своей природе и, следовательно, могут содержать на поверхности как основные, так и кислотные центры двух типов и Льюиса, и Бренстеда. Это может привести в ряде случаев к снижению предсказательной способности метода Э. Бергер при прогнозировании адгезионного взаимодействия между такими веществами.

Индикаторный метод РЦА дает возможность получить информацию о распределении центров адсорбции по кислотно-основному типу и силе, характера его изменения в зависимости от тех или иных условий, при этом учитывается как центры Льюиса, так и центры Бренстеда. Данный метод позволяет не только определить характерные кислотно-основные центры различных типов, но и выявить функциональные группы, способные выполнять роль таких центров, которые трудно поддаются регистрации другими методами.

Однако индикаторный метод РЦА также не лишен недостатков. В основе этого метода лежит адсорбция одноосновных индикаторов на поверхности твердых веществ из водной среды. Последнее обстоятельство имеет двойственную природу, так как вода является жесткой средой, которая не только служит отправной точкой, так называемой шкалой сравнения для определения рКа центров, но и может оказывать непосредственное влияние на наиболее активные центры. Происходит своеобразная перегруппировка центров адсорбции и образование сопряженных кислотно-основных центров. Это представляет определенную сложность при интерпретации результатов.

Таким образом, для прогнозирования межфазных взаимодействий по донорно-акцепторному механизму для полимеров и сложных органических соединений − гетеротипных веществ с бифункциональной поверхностью − целесообразно использование комплексного подхода к определению кислотно-основных свойств контактирующих поверхностей. Применение адсорбционно-фотометрического индикаторного метода РЦА с дифференциацией кислотно-основных центров в сочетании со структурными методами, является приоритетным.

УДК: 691.175.842

СИНТЕЗ ПОЛИ(МЕТИЛ-3-(4-ФЕНИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛО)ПРОПИЛСИЛОКСО-СО-ДИМЕТИЛСИЛОКСАНА) ПО РЕАКЦИИ АЗИД-АЛКИНОВОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

Барановский Е., Дерябин К., Исламова Р.
Санкт-Петербургский Государственный университет,
Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7-9
E-mail:baranovskij.1985@mail.ru

Ключевые слова: полисилоксаны, люминесцентные материалы, CuAAC, клик-химия, люминесценция

Разработка полимерных функциональных материалов вызвала значительный исследовательский интерес в связи с их перспективным применением в качестве гибких сенсоров, для аддитивного производства, самовосстанавливающихся материалов, покрытий и т.д.

Полимеры являются ключевыми компонентами гибких оптоэлектронных устройств [1]. Среди полимеров особый интерес представляют силиконы с фотоактивными центрами из-за их чрезвычайно высокой гибкости, термостойкости, биосовместимости и т.д. Разработка и оптимизация новых подходов к изготовлению силиконовых функциональных материалов является актуальной задачей.

Целью настоящего исследования является синтез функционального сополисилоксана, содержащего органические люминофоры, по реакции азид-алкинового циклоприсоединения, катализируемой медью(I) (CuAAC). Дихлордиметилсилан и 3-хлорпропилметилсилан были подвергнуты циклоолигомеризации, далее проводили полимеризацию с раскрытием цикла по анионному механизму в присутствии гидроксида тетрабутиламмония, после чего атомы хлора в полученных продуктах были замещены на азидные группы [2]. Азидированный сополисилоксан был использован для получения поли(метил-3-(4-фенил-1,2,3-триазоло)пропилсилоксо-*со*-диметилсилоксана). Проведен анализ и выбор оптимального катализатора для реакции CuAAC (рис.1). Полученный сополимер проявляет люминесцентные свойства в синей области видимого диапазона (рис. 2).

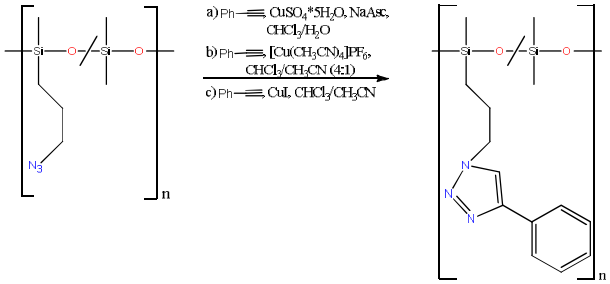


Рисунок 2. Схема реакции CuAAC.

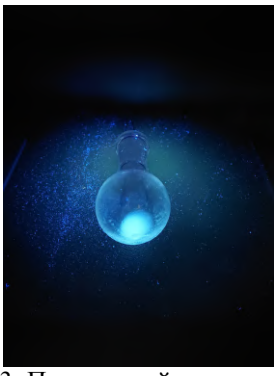


Рисунок 3. Полученный люминесцентный сополимер.

Благодарность
Измерения были проведены с использованием оборудования Ресурсных центров СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Инновационные технологии композитных материалов»

Литература

1. Neplokh V. et al. Modified silicone rubber for fabrication and contacting of flexible suspended membranes of n-/p-GaP nanowires with a single-walled carbon nanotube transparent contact // J. Mater. Chem. C. 2020.
2. Kihara Y. et al. Synthesis of alkyne-functionalized amphiphilic polysiloxane polymers and formation of nanoemulsions conjugated with bioactive molecules by click reactions // Polym. J. 2014.

УДК 678

ФОТО- И ЛАЗЕРНЫЕ МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ ТРЕХМЕРНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Бардакова К.Н.[1,2], Холхоев Б.Ч.[3], Минаев Н.В.[1], Фалетров Я.В.[4], Костюк С.В.[2,4], Бурдуковский В.Ф.[3], Тимашев П.С.[1,2]

[1]Институт фотонных технологий ФНИЦ "Кристаллография и Фотоника" РАН, 108840, Россия, Троицк, Москва, ул. Пионерская 2

[2]Институт регенеративной медицины ФГАОУ ВО Первого МГМУ им. И. М. Сеченова Минздрава России, 119991, Россия, Москва, ул. Трубецкая 8-2

[3]Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Россия, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой 6

[4]Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, 220006, Беларусь, Минск, ул. Ленинградская 14

E-mail: arie5@yandex.ru

Ключевые слова: фоточувствительные полимеры, двухфотонная полимеризация, полилактид, полиамиды, антимикробная активность, термостабильные структуры

Технологии трехмерной печати появились в конце 80-х гг. XX в. и с этого времени следуют тренду ускоренного развития. Наращивание, а не удаление материала как в случае традиционных подходов позволяет увеличить маржинальность производства и снизить нагрузку на окружающую среду.

Фото- и лазерные методы 3D-печати используют взаимодействие ультрафиолетового и лазерного излучения с фотополимером для послойного формирования трехмерных объектов. Важными направлениями дальнейшего развития этих методов являются: создание оптических элементов, способных обрабатывать большие объемы фотополимера, а также разработка новых материалов, которые бы позволили формировать трехмерный объекты с необходимыми под конкретное применение свойствами.

В представленной докладе рассмотрены новые фотополимерные материалы для формирования трехмерных структур методом микростереолитографии и методом цифровой светодиодной проекции.

В первом случае были изучены и охарактеризованы композиции на основе разветвленного тетрафункционального полилактида [1] и модифицированных конъюгатов антимикробного вещества ципрофлоксацина [2]. Сформированные из фотокомпозиций трехмерные структуры предлагается использовать в качестве альтернативного метода лечения остеомиелита – инфекционно-воспалительного заболевания костной ткани.

Другой тип трехмерных структур был получен на основе линейных ароматических полиамидов (ОПБИ и МПА [3]). Для структур показан эффект памяти формы, изучено влияние термической пост-обработки и пост-обработки в сверхкритическом диоксиде углерода на механические и термические свойства материалов.

Благодарность

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-52-04020 в части получения и характеризации микроструктур для лечения остеомиелита) и РНФ (проект № 20-73-00004 в части получения ФПК для формирования термостабильных структур).

Литература

1. P. Timashev, D. Kuznetsova, A. Koroleva, N. Prodanets, A. Deiwick, Y. Piskun, K. Bardakova, N. Dzhoyashvili, S. Kostjuk, E. Zagaynova, Y. Rochev, B. Chichkov, V. Bagratashvili, Novel biodegradable star-shaped polylactide scaffolds for bone regeneration fabricated by two-photon polymerization // Nanomedicine. (2016). doi:10.2217/nnm-2015-0022.
2. E.O. Epifanov, P.S. Timashev, Y. V. Faletrov, Y.A. Piskun, S. V. Kostjuk, N. V. Minaev, K.N. Bardakova, Three-Dimensional Printing of Tetrafunctional Polylactide Using Ciprofloxacin Derivatives as Photoinitiators // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 84 (2020) 1406–1410. doi:10.3103/S106287382011009X.
3. D.S. Dudova, K.N. Bardakova, B.C. Kholkhoev, B.D. Ochirov, E.N. Gorenskaia, I.A. Farion, V.F. Burdukovskii, P.S. Timashev, N.V. Minaev, O.S. Kupriyanova. UV-laser formation of 3D structures based on thermally stable heterochain polymers // J. Appl. Polym. Sci. 135 (2018). doi:10.1002/app.46463.

УДК 544.034 : 678-405.8

ФОРМИРОВАНИЕ МОНОЛИТНЫХ И ПОРИСТЫХ ОБЛАСТЕЙ В СЛОЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО МОНОМЕРА В СКАНИРУЮЩЕЙ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ

Батенькин М.А.[1], Менсов С.Н.[1,2], Полуштайцев Ю.В.[1]

[1]Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
[2]Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23
E-mail: mensov@rf.unn.ru

Ключевые слова: многокомпонентные фотополимеризующиеся среды, диффузия, пористые полимеры, стереолитография.

В оптической стереолитографии широкое применение получили фотополимеризующиеся композиции (ФПК) на основе полифункциональных мономеров, поскольку в ходе их отверждения формируется трёхмерная полимерная сетка. В результате молекулярная масса образующегося полимера формально становится бесконечной, а диффузионные свойства такой полимеризующейся среды меняются скачкообразно, и уже при небольших конверсиях материал становится механически стабильным и устойчивым к смыванию. Для синтеза пористого полимера в состав композиции добавляют нейтральный компонент (НК), который ограниченно совместим с формирующимся полимером, но образует истинный раствор с самим мономером. Такая многокомпонентная полимеризующаяся среда при малом содержании порообразователя может оставаться в гомофазном состоянии на протяжении всего процесса полимеризации – тогда получают однородный полимерный монолит. А при большей концентрации нейтрального компонента в ходе отверждения может происходить микрофазовое расслоение образующегося полимера и НК, что приводит к формированию пористого полимерного материала. Нейтральная добавка не участвует в химической реакции, но в ходе неоднородной полимеризации она способна эффективно перераспределяться по объёму композиции за счёт диффузии, которую можно «стимулировать» заданным распределением интенсивности воздействующего света [1]. Благодаря появлению областей как с пониженным, так и с повышенным содержанием порообразователя в одном образце можно получать участки и монолитного, и пористого полимера, соответственно.

В данной работе процесс перераспределения компонентов ФПК в области воздействия излучением был численно исследован на основании диффузионной модели массопереноса компонентов фотополимеризующейся среды [2], индуцированного нестационарным неоднородным световым распределением. Зависимость коэффициента диффузии полимера от конверсии была аппроксимирована кусочно-постоянной функцией. Такой подход позволил приблизить теоретическую модель к результатам экспериментальных наблюдений. Было установлено, что при перемещении пятна воздействия светом на слой ФПК вдоль его траектории движения образуется полимерный трек. В сформированном полимере остаточное содержание НК зависит от ширины пучка и скорости сканирования. Чем медленнее перемещается световое пятно, тем меньшее количество НК остается в создаваемом полимерном треке. Для более широких лучей эффективность вытеснения НК из области экспонирования хуже. Таким образом, путём подбора скорости сканирования световым пятном заданного диаметра можно реализовать формирование как пористого, так и монолитного полимерного трека.

Благодарность
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10173).

Литература

1. Baten’kin M.A., Mensov S.N., Morozova M.A., Polushtaytsev Yu.V. Neutral component localization in the volume of photopolymerizablemedium by the counter moving boundaries of initiating radiation action // Journal of Polymer Research. – 2015. – Vol. 22. – No 12. – Article Number 247.
2. Baten'kin M.A., Mensov S.N. Optical formation of polymeric materials with heterogeneously distributed nanopores from a photopolymerizable composite // Journal of Polymer Research. – 2015. – Vol. 22. – No 4. – Article Number 64.

УДК 544.034 : 678-405.8

СОЗДАНИЕ В ПОЛИМЕРИЗУЮЩЕМСЯ СЛОЕ ГРАНИЧАЩИХ МОНОЛИТНЫХ И ПОРИСТЫХ УЧАСТКОВ ПРИ МНОГОКРАТНОМ СКАНИРОВАНИИ ЛУЧОМ

Батенькин М.А.[1], Менсов С.Н.[1,2], Полуштайцев Ю.В.[1]

[1]Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
[2]Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского", Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23
E-mail: mensov@rf.unn.ru

Ключевые слова: многокомпонентные фотополимеризующиеся среды, диффузия, пористые полимеры, стереолитография.

Современным методом формирования полимерных 2D- и 3D-изделий сложной геометрии является стереолитография. Варьируя состав используемых фотополимеризующихся композиций (ФПК), а также добавляя в них различные наполнители, можно послойно печатать объекты с заданными свойствами. По этой технологии могут быть созданы не только монолитные изделия, но и высокоструктурированные пористые каркасы. Однако данный подход требует уникальных систем высокого разрешения, сложных компьютерных моделей и больших временных затрат для «прорисовывания» субструктуры. Получение пористых полимерных материалов осуществимо и другим способом – отверждением ФПК в присутствии нейтрального компонента (НК), который не участвует в реакции полимеризации, но может приводить к порообразованию за счёт несовместимости с образующимся полимером [1]. Из ФПК на основе полифункциональных мономеров в зависимости от исходного содержания порообразующей добавки можно создавать как пористый, так и монолитный полимер. Воздействуя на такие композиции неоднородным по интенсивности излучением [2], либо перемещая границу освещённости [3], можно формировать неоднородное распределение концентрации НК, а, следовательно, получать локально разную структуру полимера. Возможность создания изделий, сочетающих в своей структуре граничащие монолитные и пористые фрагменты, в одном технологическом процессе открывает новый потенциал для оптической печати различных каркасов тканевой инженерии, нано- и макропористых фильтров, проточных нано- и микрореакторов с высокой площадью рабочей поверхности.

В данной работе для решения задачи получения комбинированных пористо-монолитных изделий с использованием композиции одного состава исследована возможность управления процессом формирования структуры полимера за счёт различных режимов фотоинициирования полимеризации. Было установлено, что пористая структура полимера самоформируется вследствие гетерофазного расслоения ФПК в ходе полимеризации при быстрой монолитизации её на участках с исходно большой концентрацией НК. В то же время, стимулируя сканирующими световыми пучками нестационарные диффузионные процессы перераспределения компонентов ФПК и обеспечивая вытеснение НК непосредственно из области полимеризации, можно создавать гомогенные участки полимерного слоя. Эффективно это может быть достигнуто не только медленным перемещением пятна воздействия, но и неоднократным прохождением траектории сканирования. При этом общее время, затрачиваемое на формирование гомогенного полимерного трека при быстром повторяющимся сканировании, не превышает длительность формирования за один проход такого же по длине пористого полимерного участка.

Благодарность
Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема № 45.7) при частичной поддержке РФФИ (проект № 18-43-520034-р_а).

Литература

1. Батенькин М.А., Конев А.Н., Менсов С.Н., Чесноков С.А. Формирование неоднородных полимерных структур в процессе фотоотверждения олиигоэфракрилатов в присутствии неполимеризационно-способного компонента // Высокомолекулярные соед., Сер. А. – 2011. – Т. 53. – № 7. – С. 1033-1043.
2. Mensov S.N., Polushtaytsev Yu.V. Single-stage optical formation of planar light-guides in a layer of photopolymerizable composition // J. of Applied Polymer Science. – 2021. – Vol. 138, No. 15. – app50187.
3. Polushtaytsev Yu.V., Mensov S.N. Formation of gradient polymer lenses by non-stationary luminous flux // J. of Polymer Research. – 2019. – Vol.26, No.12. – Article ID 273.

УДК 502.3

АНАЛИЗ МЕТОДОВ СЕКВЕСТРАЦИИ УГЛЕРОДА

Бауров А.А.
Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет), г. Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5
E-mail: 26bas@mail.ru

Ключевые слова: биологические методы, геологические методы, физические методы, секвестрация, углерод.

Известно, что из-за активной деятельности человека, содержание углерода в почве постепенно сокращается и переходит в атмосферу. Одним из способов решения этой проблемы, является широкое внедрение методов секвестрации углерода [1-3]. Секвестрация – это процесс улавливания двуокиси углерода (CO2) из атмосферы для смягчения или обращения вспять глобального потепления, а также для очистки атмосферы от данного газа. Углекислый газ улавливается из атмосферы естественным образом, но определенными действиями человек может ускорить эти процессы.

Цель данного исследования заключается в анализе искусственных методов секвестрации углерода, основанных на биологических, физических и геологических процессах, обеспечивающих снижение антропогенного воздействия на климат.

При секвестрации углерода, улавливание происходит посредством биологических, физических или геологических процессов. Отдельную, четвертую группу представляют методы химической секвестрации, которые в настоящей работе не рассматриваются.

Секвестрация углерода посредством биологических процессов затрагивает глобальный углеродный цикл [2]. К основным биологическим процессам относятся: восстановление лесных массивов, восстановление заболоченных территорий, производство торфа и сельское хозяйство.

Существует множество методов в сельском хозяйстве для увеличения количества углерода в почве, одним из них является использование многолетних культур в посевных работах, так как такие растения имеют большую долю подземной биомассы. Еще одним методом является No-till farming или же беспахотное земледелие, которое, как понятно из названия, не требует вспахивания земли перед посевом культуры, а значит углерод остается в почве и не попадает в атмосферу [3]. Для достижения наилучших результатов, внедрение биологических методов должно осуществляться одновременно в большом количестве стран. Именно для гармонизации мировых исследований и разработок в этой области была создана глобальная сеть почвенных лабораторий (GLOSOLAN), которой ведется работа по гармонизации национальных и региональных протоколов и стандартов лабораторных анализов в этой области.

Все основные физические процессы связаны с особым обращением с биомассой, ее захоронением или хранением при специальных условиях. Среди большого количества методов секвестрации углерода, основанных на физических процессах, можно выделить захоронение и хранение в океане.

Захоронение – это наиболее простой в исполнении и легкий в понимании метод, заключающийся в подражании естественным процессам. В качестве примера можно рассмотреть захоронение биомассы (например, отмирающих деревьев), что приведет к удержанию углерода в почве, а также образованию ископаемого топлива для наших потомков. Метод хранения в океане основан на давлении толщи воды, так, если, закачивать углерод на дно океана по специальному трубопроводу, давление воды переведет CO2 в жидкую фазу, в которой двуокись углерода может оставаться на дне в виде бассейнов. Данный метод не нашел широкого применения, так как его влияние на гидросферу еще до конца не изучено.

Геологические методы связаны с улавливанием углекислого газа из атмосферы или точечного источника (которым может быть какой-либо завод) и захоронение двуокиси углерода в опустевших нефтегазовых образованиях, глубоких, неосвоенных угольных пластах или в соляных образованиях. После улавливания углекислый газ будет сжиматься до примерно 100 бар, в этом состоянии он будет представлять сверхкритическую жидкость, которую очень легко транспортировать по трубопроводу к месту захоронения. Подобная закачка обычно происходит на глубину около 1 км, где она будет беспроблемно хранится тысячи, а то и миллионы лет [2].

Таким образом на основании проведенного анализа можно сделать вывод о том, что наиболее перспективным является комплексное одновременное применение биологических, физических и геологических методов секвестрации углерода.

Литература

1. Управление углеродом. https://agbz.ru/articles/upravlenie-uglerodom/ (дата обращения 19.02.2021).
2. Связывание углерода. https://ru.qaz.wiki/wiki/Carbon_sequestration#Biological_processes (дата обращения 20.02.2021).
3. Секвестрация углерода. http://ru.knowledgr.com/02180550/УглеродистаяКонфискацияИмущества (дата обращения 20.02.2021).

УДК 541

АЗИДОПРОПИЛ-ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНЫ

Безлепкина К.А., Миленин С.А., Дроздов Ф.В., Майоров В.Ю., Музафаров А.М.
Институт Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
117393, г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 70
E-mail: ksuhenyaus@gmail.com

Ключевые слова: полидиметилсилоксаны, каталитическая перегруппировка силоксанов, азид-алкиновое циклоприсоединение, функциональные полидиметилсилоксаны, азидные полимеры, клик-химия.

Управление свойствами кремнийорганических полимеров, в первую очередь ПДМС, путем изменения структуры полимера с помощью хорошо контролируемых химических модификаций - это давняя и устоявшаяся парадигма в химии кремния. В этой работе мы впервые показали возможность синтеза полидиметилсилоксанов (ПДМС) с азидопропильными функциональными группами у атома кремния классическими методами синтеза ПДМС, т.е. полимеризацией с раскрытием цикла (ROP) и каталитической перегруппировкой силоксанов в наличие сильной кислоты (CF_3SO_3H). Предлагаемый метод был использован для получения ПДМС, содержащих азидопропильные функциональные группы на обоих концах полимерной цепи (телехелики), а также ПДМС с нерегулярной структурой, содержащих различные доли (5-50%) азидопропильных функциональных групп в основной полимерной цепи. Предложенный метод также оказался эффективным для синтеза ПДМС, содержащих одновременно азидопропильные и гидридосилильные функциональные группы. В результате были получены ПДМС с различным взаимным расположением двух типов функциональных групп вдоль полидиметилсилоксановой цепи. Использованный нами метод каталитической перегруппировки низкомолекулярных силоксанов позволил получить полидиметилсилоксаны с азидопропил-функциональными группами в широком диапазоне молекулярных масс от 2000 до 88000 по данным гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Продемонстрирована возможность дальнейшей модификации полученных ПДМС с азидопропиловыми функциональными группами, а также многофункциональных ПДМС, содержащих азидопропильные и гидридосилильные функциональные группы одновременно, реакциями азид-алкинового циклоприсоединения. Полученные полимеры охарактеризованы методами ЯМР ^{1}H и ^{29}Si, а также ГПХ [1].

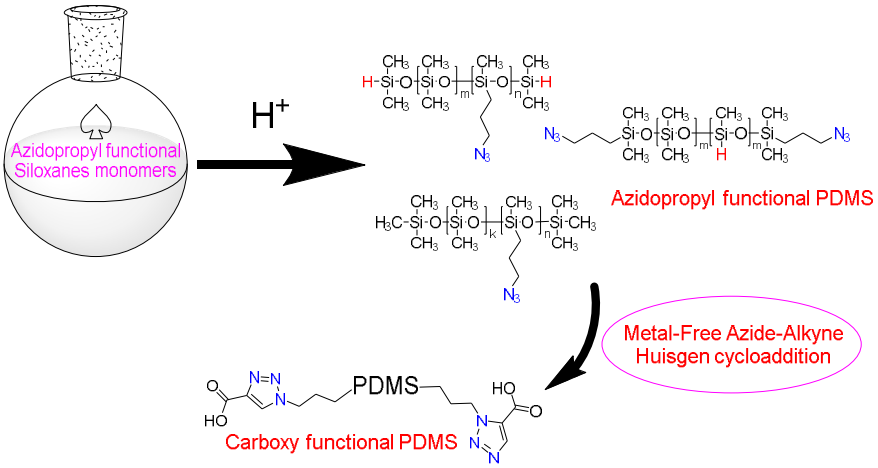


Рисунок 1. Получение и модификация азидопропил-функциональных ПДМС

Литература

1. Milenin S. A. et al. Acid-Catalyzed Rearrangement of Azidopropyl-Siloxane Monomers for the Synthesis of Azidopropyl-Polydimethylsiloxane and Their Carboxylic Acid Derivatives //Macromolecules. – 2021. – Т. 54. – №. 6. – С. 2921-2935.

УДК 54.057

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ МУЛЬТИХРОМОФОРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЛИНЕЙНЫХ СИЛОКСАНОВЫХ МАТРИЦ И ОРГАНИЧЕСКИХ ФЛУОРОФОРОВ С МОНОМЕР-ЭКСИМЕРНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЕЙ

Белова А.С.[1], Кононевич Ю.Н.[1], Ионов Д.С.[2], Ханин Д.А.[1], Сажников В.А.[2], Музафаров А.М.[1,3]
[1]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, 28
[2]Центр фотохимии РАН, Москва, ул. Новаторов, 7А
[3]Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, ул. Профсоюзная, 70
E-mail: belova.asya@gmail.com

Ключевые слова: силоксан, полимер, флуоресценция, эксимер.

Соединения, обладающие эксимерной флуоресценцией, являются перспективными объектами для создания различных материалов на их основе. Они могут быть использованы в различных областях науки и материаловедения в качестве селективных сенсоров для ионов металлов, в биовизуализации в качестве флуоресцентных зондов, а в области органической электроники эксимеробразующие соединения являются многообещающими объектами для создания светодиодов (OLEDs).

Удобными матрицами для фиксации флуорофоров с целью получения эксимеров являются линейные силоксаны различного строения, которые позволяют расположить несколько флуорофоров на близком расстоянии, способствуя межфлуорофорному π-π взаимодействию и образованию эксимеров в возбужденном состоянии.

В данной работе нами были получены мультихромофорные системы с мономер-эксимерной флуоресценцией на основе силоксановых матриц линейного строения с распределёнными по цепи и терминальными органическими флуорофорами – производными нафталина, дибензоилметаната дифторида бора и перилен диимида [1] (Рис. 1). Строение полученных соединений подтверждено данными ^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si ЯМР–, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI), а также были изучены их термические и фотофизические свойства.

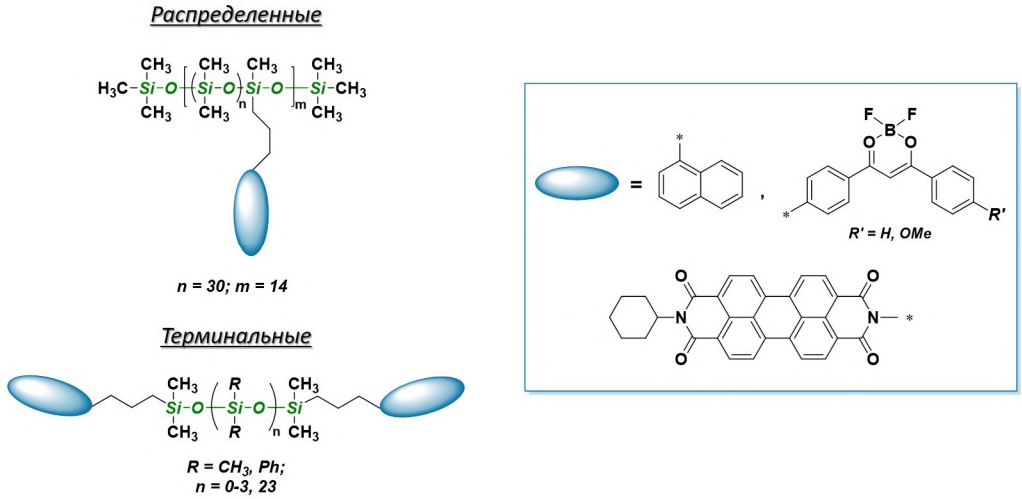


Рисунок 1. Мультихромофорные системы на основе линейных силоксановых матриц и органических флуорофоров с мономер-эксимерной флуоресценцией.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Министерства Науки и Высшего Образования Российской Федерации (Грант Правительства Российской Федерации № 14.W03.31.0018)

Литература

1. Y.N. Kononevich, A.S. Belova, V.A. Sazhnikov et al. Synthesis and properties of new dibenzoylmethanatoboron difluoride dyads connected by flexible siloxane linkers // Tetrahedron Letters. - 2020. - P. 152176.

УДК 691.175.5/8

СОЗДАНИЕ МУЛЬТИСТИМУЛЬНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ

Беляева А.А.[1,2], Морозова С.М.[2]
[1]Университет ИТМО, 191002, Санкт-Петербург, Ломоносова 9
[2]Московский государственный технический университет им. Баумана, Москва, 2-я Бауманская ул. 5/1
E-mail:belanastal_a@mail.ru

Ключевые слова: термочувствительные материалы, полимерные актюаторы,N-изопропилакриламид, гидрогель.

Гидрогели, которые реагируют на внешние стимулы, например свет, температура, магнитное поле, находят применение в биомедицине и мягкой робототехнике в качестве имплантов, контейнеров для доставки лекарств, биосовместимых манипуляторов и др. [1]. Большинство существующих подходов используют материалы, которые могут реагировать на единичный отклик, в то время как создание мультистимульных систем расширит функционал их применения. Целью данной работы является создание материала, который будет по-разному реагировать одновременно на два внешних стимула (температуру и pH).

Мультистимульный материал был синтезирован на основе N-изопропилакриламида (8.3 масс.%) и полидиаллилдиметиламмоний хлорида (8.3 масс.%) с добавкой сшивающего агента (N,N'-метилен-бис-акриламид (BIS)) (0.17 масс.%) и фотоинициатора (1-гидроксициклогексил фенил кетон) (0.017 масс.%) фотополимеризацией (УФ-лампа 1760 Лм) в течение 30 минут (рис. 1а).

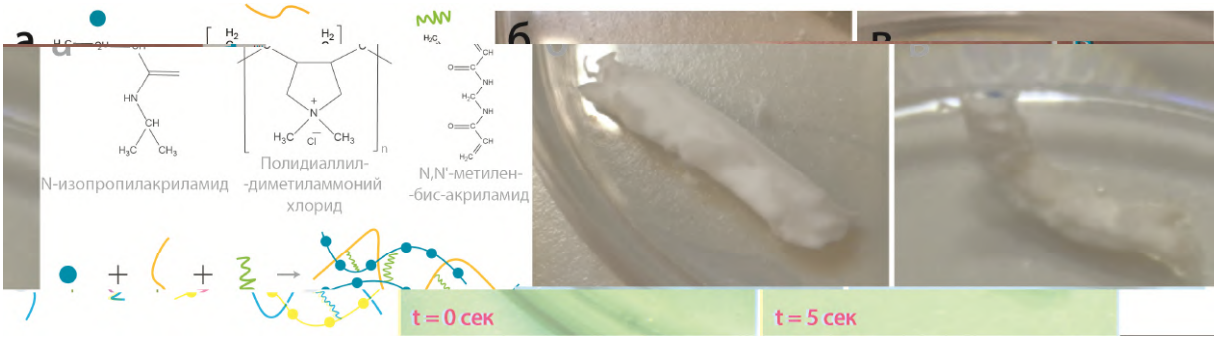


Рисунок 1. а) схема синтеза мультистимульного гидрогеля. Термоактюация полученного гидрогеля: б) фото при температуре 20°C в) фото при температуре 55 °C

Включение в структуру гидрогеля N-изопропилакриламида, приводит к появлению термоактюации, благодаря температурной чувствительности водородных связей, которые придают полимеру способность менять свою растворимость под воздействием температуры (температура перехода 32°C). Поли(диаллилдиметиламмоний хлорид) за счет изменения своей конформации при различных pH обеспечивает чувствительность материала к кислотности среды. N,N'-метилен-бис-акриламид был использован в качестве кросслинкера для формирования непосредственно гидрогеля. Полученный материал представляет собой белый гидрогель со слоистым строением вследствие самоорганизации полимерных компонентов. Актюация происходила в водной среде при изменении температуры: при 20°C гидрогель представлял собой ровную полоску/пленку (рис. 1б), а при повышении температуры до 55°C наблюдалось сгибание образца (рис. 1в). Время отклика зависело от толщины полученной пленки. Реакция образца на кислотность среды была исследована для трех буферных растворов с pH=3, 7 и 10.

Таким образом, был получен и охарактеризован новый гидрогель, способный к актюации под воздействием pH и температуры. Дальнейшее развитие работы будет связано с созданием чернил для 4D печати на основе полученной системы, что позволит изготавливать изделия и формировать более сложные типы движения.

Благодарность
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-79-20113).

Литература

1. Cabane, E., Zhang, X., Langowska, K., Palivan, C. G., Meier, W. Stimuli-responsive polymers and their applications in nanomedicine // Biointerphases. – 2012. – Vol. 7. – No. 1-4. – P. 9.

УДК 621.9.06

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОКАМЕРЫ НА 3D ПЕЧАТЬ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМИ ТУГОПЛАВКИМИ ФИЛАМЕНТАМИ

Бойцов Е.П.[1], Благинин С.И.[1], Синьков А.В.[2]
[1]ООО ВОЛТЕХНО, г. Волжский Волгоградской обл., пр-т. Ленина, 308к
[2]Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ,
404121, г. Волжский Волгоградской обл., ул. Энгельса, 42а
E-mail:demilano@mail.ru

Ключевые слова: высокотемпературные полимеры, 3D принтер, температура стеклования, термокамера, PEEK.

Применение термокамеры в процессе печати методом послойного наплавления нитью, позволяет изменять температуру окружающей среды, в которой происходит охлаждение полимера. То есть, в термокамере создаются благоприятные условия для нужной скорости охлаждения в зависимости от свойств полимера, которым производится печать. Обеспечение контролируемого процесса полимеризации, позволяет управлять степенью усадки полимера, приводит к снижению межслойных напряжений и устранению эффектов коробления и расслоения. При этом процесс кристаллизации полимера происходит с образованием правильных кристаллических решеток, что обеспечивает более однородную структуру материала и изделие не требует дальнейшего термического отжига.

При сравнении результатов печати изделий из тугоплавких полимеров, изготовленных без использования термокамеры и с термокамерой, наблюдается, что у изделия, изготовленного в термокамере, минимизируются отклонения геометрических размеров от заданной формы, снижается шероховатость поверхности, изделия обладают улучшенными термическими и механическими свойствами.

Для решения задач, связанных с негативными эффектами от высокой степени усадки тугоплавких полимеров, компания «ВОЛТЕХНО» разработала термокамеру (рис. 1), которая применяется в конструкции принтеров 3DLIFE THERMO. Изолированная термокамера позволяет поддерживать постоянную температуру воздуха до 250 ^{0}С. Это позволяет обеспечивать контролируемый процесс 3D печати высокотемпературными полимерами типа PEEK, Carbon PEEK и др. с хорошей повторяемостью геометрических форм готовых изделий. Нагрев воздуха до необходимой температуры производится нагревателями, расположенными внутри камеры. Равномерный нагрев всего объёма камеры осуществляется с помощью встроенного в камеру вентилятора, обеспечивающего конвективный теплообмен между нагревательными элементами и воздухом камеры.

Рис. 1. Термостатичная камера принтера 3DLIFE THERMO

Установлено, что оптимальной температурой окружающей среды, поддерживаемой в термокамере, является температура стеклования (Tg) используемого полимера. Параметр Tg является важнейшим теплофизическим свойством аморфных полимеров. При этой температуре полимерные цепи ориентированы случайным образом и могут свободно перемещаться, а полимер находится в структурной релаксации и охлаждается плавно и равномерно. Таким образом, достигается прочность и точность размеров деталей из тугоплавких полимеров, изготовленных на 3D принтере [1-3].

Литература

1. https://www.roboze.com/en/resources/peek-3d-printing-what-does-a-3d-printer-need-to-print-peek.html
2. https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/GlassTransition.html
3. Polyketone: Compounds to meet mechanical, tribological and chemical demands. https://www.ensingerplastics.com/en/press-and-news/press-releases/polyketone-compounds-to-meet-mechanical-tribological-and-chemical-demands

УДК 541.64;547.78

ЗВЕЗДООБРАЗНЫЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИ(2-АЛКИЛ-2-ОКСАЗОЛИН)Ы НОВОГО ТИПА НА ОСНОВЕ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОХЛОРИРОВАННЫХ КАЛИКСАРЕНОВ

Блохин А.Н., Разина А.Б., Бурсиан А.Э., Теньковцев А.В.
Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, В. О. Большой пр., 31
E-mail: 44stuff44@gmail.com

Ключевые слова: катионная полимеризация с раскрытием цикла, полиоксазолины, каликсарены, сульфонилхлориды, термочувствительность.

Поли(2-алкил-2-оксазолин)ы представляют собой перспективный класс биосовместимых термочувствительных полимеров, которые могут быть использованы в различных биомедицинских приложениях, включая системы доставки лекарственных препаратов [1]. Живая катионная полимеризация 2-алкил-2-оксазолинов позволяет получать блок-сополимеры и разветвлённые полимеры сложной архитектуры.

В настоящей работе рассмотрен новый метод синтеза звездообразных термочувствительных поли(2-алкил-2-оксазолин)ов с макроциклическим каликсареновым центром ветвления по схеме “прививка от” (Рис. 1). В качестве полифункциональных инициаторов катионной полимеризации 2-алкил-2-оксазолинов предложено использовать сульфонилхлоридные производные каликс[4]- и каликс[8]аренов. Тетра- и октафункциональные инициаторы были получены введением сульфонилхлоридных групп в нижний обод каликсареновых макроциклов в соответствии с неописанной ранее методикой. Возможность использования сульфонилхлоридов для инициирования катионной полимеризации 2-оксазолинов была установлена в предварительном исследовании [2]. Исследована кинетика полимеризации 2-этил-2-оксазолина на синтезированных инициаторах. Определены константы скорости роста цепей: 1.20×10^{-3} л/моль×с и 1.47×10^{-3} л/моль×с для инициаторов на основе каликс[4]арена и каликс[8]арена соответственно. Синтезированы четырёх- и восьмилучевые звездообразные поли(2-алкил-2-оксазолин)ы с каликсареновыми центрами ветвления на основе 2-этил- и 2-изопропил-2-оксазолинов. Структура полимеров подтверждалась методами ^{1}H ЯМР и УФ-спектроскопии. В целях определения молекулярно-массовых характеристик, образцы звездообразных полимеров были подвергнуты щелочному гидролизу, после чего поли(2-оксазолин)овые лучи были исследованы методом гель-проникающей хроматографии. Исследована термочувствительность синтезированных полимеров в водных растворах концентрацией 0,5%. Точки помутнения наблюдались в диапазоне температур 36-60°C в зависимости от структуры полимера. Показана возможность образования водорастворимых полимерных комплексов с гидрофобными соединениями.

Рисунок 1.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90002.

Литература

1. Sedlacek, O. Poly(2-oxazoline)s – are they more advantageous for biomedical applications than other polymers? / O. Sedlacek, B.D. Monnery, S.K. Filippov, R. Hoogenboom, M. Hruby // Macromol. Rapid Commun. – 2012. – Vol. 33. – P.1648-1662.
2. Блохин А.Н., Курлыкин М.П., Разина А.Б., Дудкина М.М., Теньковцев А.В. Алкилсульфонилгалогениды как инициаторы катионной полимеризации оксазолинов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2018. – Т. 60. – № 4. – С. 269-274.

УДК 532.614: 539.612: 616.13: 616.77: 615.28

ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТЕЙ И МАТРИКСНЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОСУДИСТЫХ ИМПЛАНТОВ

Богданова Ю.Г.[1], Антонова Л.В.[2]

[1]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва, 119991, Ленинские горы, д.1, стр.3

[2]Научно-исследовательский институт комплексных проблем сердечно-сосудистых заболеваний, г. Кемерово, 650002, Сосновый бульвар, д.6 Россия

E-mail:yulibogd@yandex.ru

Ключевые слова: тканевая инженерия, сосудистый протез, поверхностная энергия, адгезия клеток

Энергетические характеристики поверхностей во многом определяют стабильность механических свойств и функций полимерных материалов, контактирующих с биологическими средами. Одной из таких функций являются матриксные свойства, то есть способность материала выступать в качестве биодеградируемого протеза, который является основой тканеинженерного импланта. Это подразумевает биосовместимую конструкцию, которая обеспечивает полноценную миграцию в её толщу аутологичных клеток (клеток пациента) из кровотока и окружающих тканей с формированием новообразованной сосудистой ткани в зоне локации временного биодеградируемого каркаса. Ключевым фактором, влияющим на успешное образование новой ткани, является хорошая адгезия клеток на поверхности протеза, которая определяется интенсивностью межмолекулярных взаимодействий на поверхности «материал-биологическая среда», откликом которых и являются величины межфазной энергии границ раздела в этой системе. К настоящему моменту общепризнаным является факт, что для хорошей адгезии клеток поверхность матрикса должна быть гидрофильной и характеризоваться достаточно большой величиной полярной составляющей удельной свободной поверхностной энергии. Тем не менее, на основании таких параметров прогноза существует проблема выбора оптимальных вариантов из серий образцов гидрофильных матриксов в связи с отсутствием значимых различий в величинах компонент удельной свободной поверхностной энергии при заметном различии клеточной адгезии.

Одной из проблем современной тканевой инженерии является поиск подходов к созданию протезов кровеносных сосудов. Помимо указанных матриксных характеристик, материалы для сосудистых протезов должны характеризоваться высокой антибактериальной активностью на фоне низкой вероятности индуцирования лекарственной устойчивости, а также атромбогенными свойствами, что особенно актуально при низких скоростях кровотока, характерных для сосудов малого диаметра. К настоящему времени решение проблемы обеспечения этих свойств для сосудистых протезов диаметром менее 3 мм находится в состоянии поисковых экспериментальных работ, а на рынке изделий для нужд сердечно-сосудистой хирургии такие протезы отсутствуют.

В данной работе созданы новые тканеинженерные сосудистые протезы на основе биоразлагаемого полимерного каркаса - поли (ε-капролактона) (PCL) и его композиции с поли (3-гидроксибутират-со-3-гидроксивалератом) (PHBV / PCL). Полный цикл модифицирования поверхности каркаса поливинилпирролидоном и лекарственными средствами позволил значительно повысить атромбогенные и антибактериальные свойства протезов и обеспечить их эффективные матриксные свойства. Оба типа разработанных конструкций подходят для тестирования *in vivo*.

Определены энергетические характеристики поверхностей новых протезов на различных границах раздела. Установлено, что величина межфазной энергии границы «полимер, насыщенный октаном / вода» может быть использована в качестве параметра прогноза адгезии клеток в случае, когда такой прогноз на основании величин полярной и дисперсионной составляющих удельной свободной поверхностной энергии затруднён.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 20-15-00075.

УДК 66-9

РАЗРАБОТКА СТЕНДА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕЖИМОВ 3D-ПЕЧАТИ ГРАНУЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Богодухова Е.С., Петров П.А.
Московский политехнический университет, г. Москва, Б. Семеновская ул., д. 38
E-mail: bogodukhova_katerina@mail.ru, petrov_p@mail.ru

Ключевые слова: микрошнековая 3D-печатающая головка, аддитивные технологии, термопластичные полимерные материалы, .

Актуальность данной работы связана с возрастающей потребностью рынка аддитивного производства в доступных технических решениях для 3D-печати высокотемпературными материалами, в том числе высокотемпературным полимером PEEK [1-2]. При этом уделяется огромное внимание выбору исходного состоянию пластика: гранулы, нить, паста.

Применение гранул позволяет перейти к производству изделий с функциональными свойствами. Выбор в качестве исходного материала для 3D-печати гранульного пластика приводит разработчиков оборудования для 3D-печати к переоценке существующих технических решений, например, основанных на технологии экструзии материала (FDM/FFF), а также решению исследовательской задачи, направленной на поиск режима обработки пластика с учетом комплекса свойств исходного гранульного материала и свойств получаемого изделия, в том числе механических, тепловых, электрических и других свойств.

Основным узлом конструкции типового 3D-принтера реализующего технологию экструзии материала является печатающая головка и связанный с ней механизм подачи материала [3-5]. При переходе от нити (филамента) к гранульному пластику конструкция этого узла претерпевает существенные изменения.

В данной работе рассматривается вариант конструкции 3D-печатающей головки основанной на микрошнековом механизме. Функциональный прототип головки является основой конструкции лабораторного стенда для исследования режимов экструзии материала.

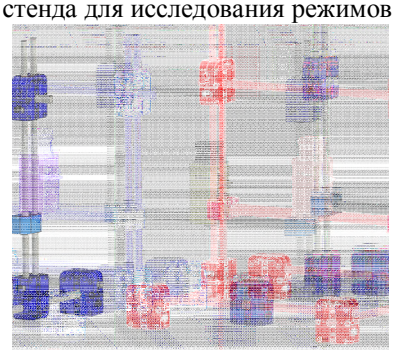


Рисунок 1. Общий вид конструкции микрошнековой головки для стенда

Лабораторный стенд имеет две степени свободы (по X-оси и Z-оси) и позволяет исследовать течение материала в зависимости от композиционного состава исходного материала, температуры нагрева материала, скорости подачи материала, диаметра сопла. По результатам работы на стенде фиксируется оптимальный режим 3D-печати исследуемого исходного материала. В последующем планируется формирование базы данных режимов обработки материалов по технологии экструзии с применением 3D-печатающей головки основанной на микрошнековом механизме.

Литература

1. J.M.Jafferson, Debdutta Chatterjee. A review on polymeric materials in additive manufacturing. // Materials Today: Proceedings. – 2021. - https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.485
2. High-temperature FDM-plastics [Electronic resource] - Access mode: https://3dtoday.ru/blogs/top3dshop/overview-of-high-temperature-fdm-plastics-for-industrial-3d-printing/ (accessed date 05/25/2020)
3. 3D-print head for printing [Electronic resource] – Access mode: https://habr.com/en/post/225485/ (accessed date 05/25/2020)
4. Dyze Design introduced new extruders for 3D printing [Electronic resource] – Access mode: https://cnc3d-printer.com/index.php?TM_TC=1&TM_TX=Kanadskaya_kompaniya_Dyze_Design_predstavila_novyie_ekstruderyi_dlya_3D (accessed date 05/26/2020).
5. Богодухова Е.С., Петров П.А. 3D-печатающие головки для высокотемпературных и инженерных пластиков: обзор конструкций. // Машиностроение и инженерное образование. – 2020. – № 3. – С.3-13.

УДК 547.737

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НАПОЛНИТЕЛЯ НА МОРФОЛОГИЮ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИТИОФЕНЫ/АСФАЛЬТЕНЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ

Борздун Н.И., Рамазанов Р.Р., Глова А.Д., Ларин С.В., Люлин С.В.
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., 31
E-mail: natalia.borzdun@gmail.com

Ключевые слова: полимерные нанокомпозиты, политиофены, асфальтены, компьютерное моделирование, молекулярная динамика, органическая электроника

В настоящее время ведется активный поиск новых донорных и акцепторных материалов для создания органических фотоэлементов с объемным гетеропереходом с улучшенными свойствами. Значительный интерес для применения в качестве акцепторов представляют графеноподобные частицы, способные формировать протяженные стопочные структуры за счет π-π-взаимодействий. Асфальтены являются природными аналогами небольших модифицированных частиц графена, архитектура которых характеризуется наличием полициклического ароматического ядра, боковых алифатических групп и гетероатомов. Поскольку асфальтены являются побочными продуктами глубокой переработки нефти, они стоят на порядки дешевле аналогичных синтетических углеродных наночастиц. Как было продемонстрировано ранее [1], карбоксилсодержащие асфальтены могут представлять интерес в качестве нового недорогого акцепторного материала для органических фотоэлементов на основе поли(3-гексилтиофена) (P3HT). Поскольку на эффективность фотоэлементов существенное влияние оказывает не только химическая структура выбранных органических соединений, но также методика производства и состав смеси, в данной работе методом компьютерного моделирования исследуется влияние изменения концентрации асфальтенов на морфологию смеси P3HT:асфальтены, а также на структуру полимерной фазы и агрегатов асфальтенов в отдельности.

Компьютерное моделирование методом молекулярной динамики проводилось с использованием программного пакета GROMACS и силового поля GAFF. Были исследованы смеси, содержащие карбоксилсодержащие асфальтены и P3HT в массовых соотношениях 1:3, 2:3 и 1:1. Моделирование длительностью ~3.7 мкс проводилось при температуре 600 К. Оценка параметров асферичности и асимметричности цепей P3HT демонстрирует, что при меньшей концентрации асфальтенов в смеси (1:3) форма цепей P3HT близка к клубку, в то время как при максимальной исследованной концентрации (1:1) цепи вытянуты. Поскольку за проводимость в полимер-донорной фазе активного слоя солнечных батарей отвечают упорядоченные домены полимера, для создания эффективных устройств может быть более выгодно применять смеси с более высокой концентрацией асфальтенов. Анализ мгновенных снимков и парных функций распределения между асфальтенами показывает, что независимо от концентрации асфальтенов в смеси сохраняется стопочная структура внутри их агрегатов, что необходимо для осуществления проводимости в акцепторной фазе. Кроме того, обнаружено, что асфальтены при максимальной исследованной концентрации (1:1) формируют «трехмерную сетку», а при более низких концентрациях – одномерные протяженные структуры. С точки зрения формирования непрерывных взаимопроникающих фаз донорного и акцепторного материалов, необходимых для эффективности объемного гетероперехода, выгоднее применять смеси с большей концентрацией асфальтенов. Таким образом, результаты работы демонстрируют, что для создания эффективных органических фотоэлементов с объемным гетеропереходом на основе смесей P3HT:карбоксилсодержащие асфальтены лучше применять смеси с массовой концентрацией асфальтенов порядка 50%.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90259). Компьютерное моделирование проведено с использованием вычислительных ресурсов Института высокомолекулярных соединений Российской академии наук и оборудования центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова, а также ресурсов Федерального центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса» в НИЦ «Курчатовский институт» (в рамках соглашения RFMEFI62117X0016), http://ckp.nrcki.ru/.

Литература

1. Borzdun, N.I. Model Carboxyl-Containing Asphaltenes as Potential Acceptor Materials for Bulk Heterojunction Solar Cells / N.I. Borzdun, R.R. Ramazanov, A.D. Glova, S.V. Larin, S.V. Lyulin // Energy Fuels. – 2021. – Vol. 35, No. 9. – P. 8423–8429.

УДК 66.081.6-278

ПОЛОВОЛОКОННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАЛКИЛСИЛОКСАНОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Борисов И.Л., Грушевенко Е.А., Буйнова Е.В., Матвеев Д.Н., Волков В.В.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991, Ленинский пр., 29
E-mail: boril@ips.ac.ru

Ключевые слова: Композиционная мембрана, полидецилметилсилоксан, ПДецМС, полисульфон, газоразделение, выделение углеводородов C_{3+}

Мембранное разделение углеводородов C1-C4 требует от мембранного материала не только высокой проницаемости, но и высокой селективности. Полисилоксаны представляют больший практический интерес, поскольку благодаря наличию динамического свободного объема для них не характерно физическое старение (снижение транспортных характеристик во времени). В ряду полисилоксанов наибольшую селективность при разделении углеводородов демонстрирует полидецилметилсилоксан (ПДецМС) [1]. Существующие композиционные мембраны с селективным слоем из высокоселективного полисилоксана ПДецМС были выполнены на плоских пористых подложках. Однако, половолоконное исполнение предпочтительнее для газоразделительной мембраны, поскольку позволяет достичь большей плотности упаковки мембраны в модуле, и большей производительности при сопоставимой с рулонным модулем занимаемой площади. Поэтому данная работа направлена на разработку методики получения половолоконных мембран с селективным слоем из ПДецМС на ПСФ подложке.

В работе представлено сравнение методов нанесения селективного слоя полидецилметилсилоксана на половолоконные подложки из полисульфона. Полученная мембрана охарактеризована при разделении модельной смеси углеводородов и показана высокая селективность 12.4 по паре газов н-бутан/метан.

Благодарность
Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект №19-19-00647).

Литература (10 пт, полужирный)

1. Grushevenko E.A., Borisov I.L., Knyazeva A.A., Volkov V.V., Volkov A.V. Polyalkylmethylsiloxanes composite membranes for hydrocarbon/methane separation: Eight component mixed-gas permeation properties // Separation and Purification Technology. – 2020. – Vol. 241. P. 116696.

УДК

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЛОБУЛЯРНЫХ БЕЛКОВ С ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫМИ ЩЕТКАМИ

Борисов О.В.[1,2], Лактионов М.Ю.[2], Жулина Е.Б.[1,2]
[1]Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Большой пр. 31
[2]Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики ИТМО, Санкт-Петербург, Кронверкский пр. 29
E-mail: oleg.vlad.borisov@gmail.com

Ключевые слова: полимерные щетки, полиэлектролиты, полиамфолиты, глобулярные белки, абсорбция, теория.

pH-чувствительные («слабые») полиамфолиты и глобулярные белки в том числе могут эффективно абсорбироваться из раствора полиэлектролитными щетками или микрогелями даже в случае, когда суммарный заряд молекулы полиамфолита/белка имеет тот же знак, что и полиэлектролитная щетка (микрогель). В работе развита среднеполевая теория, позволяющая определить изменение свободной эрнергии при погружении пробной белковой глобулы (полиамфолитной молекулы) в полиэлектролитную щетку. Данный расчет подтверждает, что соответствующее изменение свободной энергии может быть отрицательным, что свидетельствует о термодинамической выгодности абсорбции белка щеткой даже в условиях совпаданеия знаков заряда белковой глобулы и образующих щетку полиэлектролитых цепей. Существенно, что перезарядка (изменение суммарного знака заряда белковой глобулы или молекулы полиамфолита) при переходе из раствора в щетку не является достаточным условием для отрицательного баланса свободной энергии и появления движущей силы для абсорбции белковой глобулы щеткой. Предсказания теории сопоставлены с имеющимися в литературе экспериментальными данными и продемонстрировано хорошее согласие теории с экспериментом.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 21-53-10005\21

Литература

1. Laktionov M.Y. Proteins and Polyampholytes Interacting with Polyelectrolyte Brushes and Microgels: the Charge Reversal Concept Revised / M.Y. Laktionov, E.B. Zhulina, O.V.Borisov // Langmuir. – 2021. – Vol. 37, No. 9. – P. 2865-2873.

УДК 665.941.1

МОДИФИКАЦИЯ КСАНТАНОВОЙ КАМЕДИ

Бородина А.М., Осовская И.И.
Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4
E-mail: anastasi2998@gmail.com

Ключевые слова: ксантановая камедь, модификация, поверхностное натяжение, вязкость.

Ксантановая камедь (ксантан) представляет собой полисахарид, главная цепь которого состоит из остатков β-D-глюкопиранозы, соединенных между собой 1,4-гликозидной связью. Боковая цепь состоит из остатков маннозы, глюкуроновой и катализированной пировиноградной кислот (рис. 1). Ксантановую камедь получают ферментацией глюкозы, сахарозы или лактозы с использованием бактерий Xanthomonas campestris. Число пируватных групп определяет вязкость водных растворов ксантана [1]. Камедь применяется в качестве стабилизатора, загустителя и гелеобразователя в пищевой, косметической, фармакологической и других видах промышленности [2-3]. Ксантан является природным гидрофильным полимером.

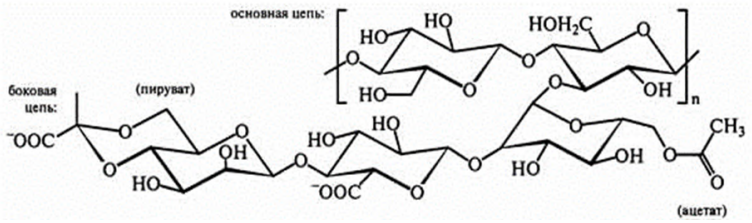


Рисунок 1. Структурная формула ксантановой камеди

Для характеристики физико-химических и коллоидно-химических свойств использовали методы ИК-спектроскопии, вискозиметрии, равновесной сорбции паров воды, pH-метрии, тензиометрии методом Дю-Нуи, потенциометрии. Определение кинематической вязкости ν проводили с помощью вискозиметра ВПЖ-2 (диаметр капилляра 0,73 мм, константа вискозиметра 0,03 мм^2/с^2). Удельную вязкость $\eta_{уд}$ рассчитывали как относительный прирост вязкости из-за введения в растворитель полимера при условии, что разницей в плотности разбавленного раствора и растворителя можно пренебречь. Исследование коллоидно-химических свойств растворов ксантановой камеди показало отсутствие ее поверхностной активности. Это ограничивает применение камеди в качестве связующего для композиционных материалов разного рода и в таких областях применения, как создание водонепроницаемых и паронепроницаемых материалов.

Целью данной работы является гидрофобизация ксантановой камеди путем ее химической модификации, посредством замены гидрофильных групп полимеров введением гидрофобных. Модификацию проводили уксусным ангидридом при соотношении камеди к модификатору 1:0,5 и 1:1. Немодифицированную ксантановую камедь выдерживали в ангидириде в течение суток для улучшения диффузии молекул ангидрида в полимер. По истечении заданного времени смесь для ускорения процесса нагревали в колбе с дефлегматором в течение 3 часов при температуре не выше 80 ºС, чтобы не допустить разложения ксантановой камеди, которая подвергается разложению при температуре 90–95 ºС. С целью промывки от остатков ангидрида смесь растворяли в диэтиловом эфире. Раствор отфильтровывали на бумажных фильтрах и сушили на воздухе до полного испарения эфира.

Менее глубокая модификация камеди понижает поверхностное натяжение (σ) на 12,1 мН/м, при глубокой модификации σ снизилось на 16,3 мН/м. Экранирование большего количества ОН-групп придает высокую поверхностную активность растворов ксантановой камеди, что позволяет использовать ее в качестве связующего для получения различных композиционных материалов [4]. Малая растворимость модифицированной камеди в воде, отсутствие сорбции паров воды свидетельствуют о гидрофобизации полимера.

Литература

1. Донченко Л.В., Сокол Н.В., Красноселова Е.А. Пищевая химия. Гидроколлоиды // учеб. пособие для вузов – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Издательство «Юрайт», 2018. – 180 с.
2. Верниковский В.В., Третьякова Е.В. Вспомогательные вещества в пероральных суспензиях // Разработка и регистрация лекарственных средств. – 2017. – №.2. – С. 116–123.
3. Saha D. Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food: a critical review / Saha D., Bhattacharya S. // Journal of Food Science and Technology. – 2010. – Vol. 47. – P. 587-597.
4. Патент 2707072. РФ. Композиция для получения твердого древесного топлива / Осовская И.И., Демьянцева Е.Ю., Бородина А.М., Васильева А.П. // БИ. 2019. № 33.

УДК 541.6

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНОГО ОЛИГОЭФИРА НА ОСНОВЕ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ, ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И БУТАНДИОЛА-1,4 С ЗАДАННОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ

Борукаев Т.А., Маламатов А.Х.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
г. Нальчик, 360004, КБР, ул. Чернышевского, 173
E-mail: boruk-chemical@mai.ru, ahmed_malamatov@mail.ru

Ключевые слова: сложные олигоэфиры, синтез, свойства, кислотное и гидроксильное число, органомодифицированный монтмориллонит.

Синтез сложных олигоэфиров с концевыми гидроксильными группами и молекулярной массой до 2000, осложнено длительным процессом и низкой технологичностью. В свою очередь сложные олигоэфиры с молекулярной массой 1800-2000 широко используются при получении различных полимерных материалов. Одним из направлений использования сложных олигоэфиров – получение полиуретанов, применяемых при производстве низа обуви. При этом сложные олигоэфиры чаще всего синтезируют методом равновесной поликонденсации в расплаве. Процесс проводят достаточно в жестких условиях и с использованием дорогостоящих катализаторов – титансодержащие органические соединения. Однако использование в реакциях металлорганических катализаторов приводит к некоторым проблемам. В частности, получаемый сложный олигоэфир необходимо дополнительно очистить от различных примесей и остатков катализаторов. В связи с этим поиск эффективных способов, технологических решений, позволяющие синтезировать сложные олигоэфиры с концевыми гидроксильными группами и требуемыми характеристиками является весьма актуальной.

Настоящая работа посвящена получению жидких сложных олигоэфиров с концевыми гидроксильными группами и заданной молекулярной массой на основе адипиновой кислоты, этиленгликоля и бутандиола-1,4, а также исследованию влияния органомодифицированного монтмориллонита на процесс сополиконденсации исходных мономеров.

В работе конденсацией 1,1 моль адипиновой кислоты, 0,8 моль этиленгликоля и 0,4 моль бутандиола-1,4 получили сложный олигоэфир. Процесс проводили при температуре 160-200 °С в две стадии: первую стадию - при атмосферном давлении в течение 18-20 ч; вторую стадию - в течение 10-12 ч и под вакуумом. В качестве катализатора использовали тетрабутокститан или систему тетрабутокститан/органомодифицированный монтмориллонит в количестве 0,05 % от суммарного веса мономеров. Расчетное количество катализатора вводили в реакционную систему на вакуумной стадии при кислотном числе 35-42мг КОН/г.

При этом изменяя соотношение спиртов – этиленгликоля и 1,4-бутандиола, удалось получить сложный олигоэфир с концевыми гидроксильными группами и требуемыми характеристиками: кислотное число – 1,7-2 мг КОН/г; гидроксильное число – 60-63 мг КОН/г; молекулярная масса – 1700-2200. В свою очередь, полученный с такими характеристиками сложный олигоэфир, представлял собой вязкую прозрачную массу светло-желтого цвета. При увеличении молекулярной массы сложного олигоэфира, продукт образуется в виде парафинообразного твердого вещества. Строение полученного сложного олигоэфира подтверждали спектральным методом - ИК спектроскопией, где были обнаружены характерные пики соответствующих групп. Выход сложного олигоэфира составлял 85-95 % от суммы загружаемых компонентов.

Продолжительность процесса получения сложного олигоэфира составляла около 30 ч. В связи с этим в работе проведено исследование по сокращению продолжительности данного процесса. Как показали результаты исследований, использование в процессе синтеза олигоэфира в качестве катализатора системы тетрабутокститан/органо-модифицированный монтмориллонит, приводило к заметному уменьшению продолжительности реакции. В частности, результаты исследований кинетики и глубины процесса этерификации адипиновой кислоты, этиленгликоля и 1,4-бутандиола показали, что в присутствии системы тетрабутокститан/органо-модифицированный монтмориллонит продолжительность процесса получения сложного олигоэфира сокращалась на 6-9 ч., т.е. необходимое значение кислотного числа и молекулярной массы олигоэфира достигается за менее короткое время. Это показывает каталитическую эффективность системы тетрабутокститан/органомодифицированный монтмориллонит в процессе получения сложного олигоэфира с требуемыми характеристиками.

УДК 621.316:678

ВЛИЯНИЕ $MgO{\bullet}Sb_2O_5$ НА ОГНЕСТОЙКОСТЬ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАБЕЛЬНОГО ПВХ-ПЛАСТИКАТА

Борукаев Т.А.[1], Китиева Л.И.[2], Шаов А.Х.[1], Кяров А.А.[1]
[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
г. Нальчик, 360004, КБР, ул. Чернышевского, 173
[2]Ингушский государственный университет,
г. Магас, 386001, Республика Ингушетия, ул. И.Б. Зязикова, 7
E-mail: boruk-chemical@mai.ru, luiza2070@mail.ru, ah_shaov@mail.ru,

Ключевые слова: соль магния, получение, поливинилхлорид, пластикат, состав, свойства.

Основным изоляционным материалом в кабельной промышленности являются компаунды на основе пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ). При этом к ПВХ-пластикатам предъявляют жесткие требования. В частности, при горении и тление ПВХ-пластикатов происходит выброс токсичных веществ в окружающую среду. Одним из основных источников образования токсичных веществ при горении ПВХ-пластикатов является триоксид сурьмы, который используют в компаундах в качестве антипирена. Поэтому актуальной является полная или частичная замена триоксида сурьмы в огнестойких полимерных материалах на менее безвредное и безопасное соединение минерального происхождения. В связи с этим целью настоящей работы является поиск эффективной добавки для замены триоксида сурьмы в рецептуре кабельного ПВХ-пластиката, сохранив при этом основные огнестойкие, термические и физико-механические характеристики кабельного компаунда.

В работе для оценки антипирирующих свойств $MgO{\bullet}Sb_2O_5$ в качестве исходного компаунда использовали кабельный ПВХ-пластикат, имеющий следующий состав: ПВХ сусп. 47,35; Диоктилфталат 22,50; Свинец сернистокислый трехосновный, 2,04; Дифинилолпропан , 0,047; Мел природный тонкодисперсный 23,69; Кислота стеариновая 0,047; Кальция стеарат 0,966; Борат цинка 1,52; Стибат магния 1,52; Эпоксидированное соевое масло 0,28.

В свою очередь, в рецептуре кабельного ПВХ-пластиката оксид сурьмы (III) заменили на систему $MgO{\bullet}Sb_2O_5$, которая была получена взаимодействием карбоната магния и оксида сурьмы (V) при температуре 860 ℃. Поученный продукт состава $MgO{\bullet}Sb_2O_5$ (белый порошок, размер частиц 2-5 мкм) вводили в ПВХ-пластикат вместо оксида сурьмы (III) в процессе получения пластиката. Затем на основе полученного пластиката были изготовлены соответствующие образцы и исследованы их свойства: термостабильность, огнестойкость и физико-механические свойства (таблица).

Таблица. Физико-механические характеристики огнестойкого ПВХ пластиката

Параметры	ПВХ-пластикат (исходный)	ПВХ-пластикат с $MgO{\bullet}Sb_2O_5$
Кислородный индекс (КИ), %	32	32
Коксовый остаток (КО), %	10	11
Скорость горения, мм/мин	гаснет через 15 сек	гаснет через 15 сек
Термостабильность при 200 °С, мин, не менее	100	100
Плотность, г/см^3	1,478	1,482
Модуль упругости при изгибе *(E_u)*, МПа	31,0	31,0
Термическая усадка, %	2,3	2,2
Модуль упругости при растяжении *(E_p)*, МПа, скорость растяжения 1мм/мин	33	33
Модуль упругости при растяжении *(E_p)*, МПа, скорость растяжения 10 мм/мин	33,8	34,6
Прочность при разрыве (σ_p), МПа	11,8	11,9
Прочность при растяжении (σ_p), МПа	12,1	12,0
Деформация при разрыве (ε_p), %	220	216

Как видно из таблицы замена токсичного Sb_2O_3 в рецептуре ПВХ-пластиката на $MgO{\bullet}Sb_2O_5$ не приводит к ухудшению огнестойкости, термостабильности и физико-механические свойства компаунда. Практически все основные показатели ПВХ-пластиката остаются на уровне исходного компаунда.

УДК 541.6

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИСОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ БЕНЗИЛИДЕН-М-ФЕНИЛЕНДИАМИНОВ

Борукаев Т.А.[1], Отарова Р.М.[1], Саламов А.Х.[2], Орлов А.В.[3]

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, 360004, КБР, ул. Чернышевского, 173

[2]Ингушский государственный унивепситет, г. Магас, 386001, Республика Ингушетия, ул. И.Б. Зязикова, 7

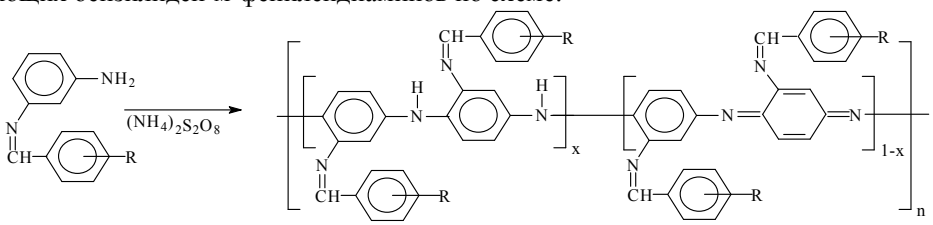
[3]Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, РАН, г. Москва, 117071, Ленинский пр. 29

E-mail: boruk-chemical@mai.ru, raushka18@mail.ru, a.salamov@mail.ru, avorlov@mail.ru

Ключевые слова: полибензилиден-м-фенилендиамины, морфология и размер частиц, термостойкость, электропроводность.

Полимеры с сопряженными системами обладают комплексом физико-химических и специфических свойств. Такие полимерные материалы эффективно используются в устройствах различного рода: индикаторы, дисплеи, управление оптическим излучением и т.д. Однако во всех случаях основным недостатком таких полимерных материалов является их трудная перерерабатываемость. Поэтому исследователями проводятся исследования по созданию полимерных материалов, сохраняющих комплекс свойств полисопряженных полимеров, но лишенных их реологических недостатков. Одним из возможных путей решения данной проблемы является направленный дизайн химической структуры макромолекул полисопряженных полимеров с целью улучшения их технологичности с сохранением основных физико-химических свойств. В связи с этим настоящая работа посвящена исследованию морфологии, размера частиц и их распределение, термических и электрических свойств полисопряженных полимеров, полученных окислительной полимеризацией бензилиден-м-фенилендиаминов.

Полисопряженные полимеры синтезировали методом окислительной полимеризацией соответствующих бензилиден-м-фенилендиаминов по схеме:



где, R= H; *м*-NO_2; *о*- NO_2; *п*-$N(C_2H_5)_2$; п-OH-3,5-$C(CH_3)_3$.

Исследования полученных полибензилиден-м-фенилендиаминов показали, что полимеры обладают рыхлой глобулярной структурой с различными размерами частиц. При этом размеры частиц полимеров меняются в интервале 5-700 мкм, которые зависят от химического строения макромолекул.

Термические исследования полибензилиден-м-фенилендиаминов показали, что термостойкость полученных полисопряженных полимеров невысокая и зависит от того, полимер допированный или дедопированный. При этом процесс разложения полибензилиден-м-фенилендиаминов протекает в несколько стадий. , характеризующие начало изменения (снижения) массы образца полимеров. Разложение для данных полимеров наиболее интенсивно проходит в области температур от 420 °С и выше. При повышении температуры до 580 °С происходит практически полное разложение полимеров. Интенсивное разложение полимеров при высоких температурах (430 °С и выше) связано с разрывом основной цепи макромолекул.

Синтезированные полисопряженные полимеры обладают электропроводящими свойствами. При этом значение электропроводности полибензилиден-м-фенилендиаминов, полученных непосредственно в ходе синтеза и допированного 4М H_2SO_4, при комнатной температуре составляет 10^{-2} – 10^{-1} См/см. Исследование вольт-амперометрических характеристик полбензилиден-м-фенилендиаминов при разных концентрациях кислоты показал, что электрохимический отклик полимеров значительно зависит от значений pH среды. При этом уменьшение кислотности приводит к падению редокс-активности полимера. Дальнейшее снижение кислотности приводит к значительному уменьшению электропроводности полимеров. Очевидно, это связано с процессом дедопирования полимера, что в конечном итоге приводит к потере электроактивности полибензилиден-м-фенилендиаминами. Такое поведение, полибензилиден-м-фенилендиаминов, очевидно, можно объяснить низкой основностью атома азота, который находится между замещенными электронодонорными заместителями, бензольными кольцами.

УДК 544.162, 544.032.76, 544.032.53

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ НА ОСНОВЕ СЕГМЕНТНЫХ ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИН И НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТОВ

Бугров А.Н.[1,2], Васильев Б.В.[1,2], Павлова А.А.[3], Смыслов Р.Ю.[2], Ваганов Г.В.[2], Смирнова В.Е.[2], Попова Е.Н.[2]

[1]Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, 197376, ул. Профессора Попова д. 5

[2]Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, 199004, В.О. Большой пр. д. 31

[3]Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034, Университетская наб. д. 7–9

E-mail: alexander.n.bugrov@gmail.com, anbugrov@etu.ru

Ключевые слова: микрофазовое разделение, доменная структура, термоэластопласты, память формы, интеллектуальные материалы

Синтез, исследование структуры и свойств новых магниточувствительных полимер-неорганических материалов на основе сегментных полиуретанмочевин (ПУМ), модифицированных наночастицами ферритов, является актуальной задачей и представляет несомненный интерес как с фундаментальной точки зрения – выявление влияния длины жестких ароматических и гибких алифатических блоков, а также типа и концентрации магнитных наночастиц на надмолекулярную организацию, термомеханические и магнитные свойства композитов, так и с практической – получение термоэластопластов нового поколения с эффектом магнитострикции. Целью данной работы было синтезировать мультиблочные ПУМ разного химического строения и магнитоактивные эластомеры на их основе, исследовать влияние особенностей структуры гибких алифатических и жестких ароматических сегментов, а также наночастиц ферритов на термические, механические свойства и процессы микрофазового разделения в таких системах.

Для формирования жестких ароматических блоков ПУМ использовались комбинации 4,4'-метилендифенилдиизоцианата (МДИ) и 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) с бескислородными одно, двух и трехядерными диаминами (м-фенилендиамин (мФДА), п-фенилендиамин (пФДА), бензидин, 4,4'-диаминотерфенил), а также их аналогами содержащими кислородные шарнирные группировки, либо сульфогруппу (4,4'-диаминодифениловый эфир, 4,4'-бис-(4-аминофенокси)дифенил, 4,4'-бис-(4-аминофенокси) дифенилсульфон (СОД)). В качестве гибких сегментов выбраны поликапролактон диолы (ПКЛ) с молекулярной массой (ММ) ~ 530, 2000 г/моль.

Варьирование химической структуры сегментных ПУМ, позволило выявить некоторые корреляции между их надмолекулярной организацией и эксплуатационными свойствами. Было показано, что четырехкратное увеличение длины гибкого алифатического блока приводит к снижению модуля упругости, росту относительного удлинения при разрыве и исчезновению пластической деформации для синтезированных мультиблок-сополимеров. Причем одноядерные диамины, используемые в качестве удлинителя цепи, вне зависимости от положения аминогрупп в бензольном кольце обеспечивают получение ПУМ относящихся к классу эластомеров. Отмечено, что в отличие от пФДА использование его мета-изомера способствует упорядочению гибких алифатических сегментов и появлению кристалличности в них.

Согласно данным ДСК, температуры релаксационных и фазовых переходов сильно зависят от протяженности гибких и жестких блоков в сегментных ПУМ. Так для составов мультиблок-сополимеров на основе ПКЛ с ММ = 530 г/моль переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние происходит в диапазоне температур от -5 до 75°С, что отвечает размораживанию сегментальной подвижности смешанной фазы. Включение в структуру ПУМ гибких блоков с большей ММ способствует смещению релаксационного перехода в низкотемпературную область -45÷-33°С. По результатам динамического механического анализа (ДМА) были отобраны составы (МДИ-2000ПКЛ-МДИ)СОД и (ТДИ-2000ПКЛ-ТДИ)мФДА), обладающие свойствами термоэластопластов с целью получения магнитоактивных эластомеров на их основе. Введение наночастиц ферритов функционализированных NH_2-группами в матрицу сегментных ПУМ осуществлялось в процессе сополиконденсации in-situ.

Механические испытания в режиме одноосного растяжения и ДМА показали, что частицы ферритов с максимальным количеством NH_2 групп на поверхности играют роль поперечных сшивок полимерных цепей ПУМ в результате чего образуется сшитая структура, характерная для реактопластов. В случае же когда количество аминогрупп на поверхности магнитных наночастиц было минимальным, они выступали в качестве удлинителя цепи, оказывая пластифицирующий эффект на матрицу. Для такой системы значение удлинения при разрыве составило 1300 %, а плато каучукоподобной эластичности наблюдалось в широком интервале температур от –20 до 270°С.

УДК 537.226.4, 621.3.082.73

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ЛОКАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВУХСЛОЙНОГО КОМПОЗИТА ПОЛИАНИЛИН-ПОЛИСТИРОЛ/P(VDF-TRFE)

Будаев А.В., Мельникович И.Н., Мельниченко В.Э., Емельянов Н.А.
Курский государственный университет, Курск, улица Радищева, 33
E-mail: budartem@mail.ru, ivannamelnikovic6@gmail.com, vasiliyerikovich@gmail.com, emelianov@kursksu.ru

Ключевые слова: полианилин, P(VDF-TrFE), микроскопия сопротивления растекания, вольт-амперные характеристики, силовая микроскопия пьезоотклика, доменная структура.

Силовая микроскопия пьезоотклика широко используется для изучения сегнетоэлектрических материалов. Одно из первых её применений было продемонстрировано в работе [1] для определения доменной структуры винилиденфторид-трифторэтилена (VDF-TrFE), заранее записанной с помощью зонда СЗМ. В дальнейшем процессы доменного образования, искусственной записи доменных структур в поли(винилиденфторид-трифторэтилене) (P(VDF-TrFE)) и их визуализация были исследованы в ряде работ [2-4].

Ранее авторами был предложен мемристор на основе двухслойной структуры полианилин-полистирол/P(VDF-TrFE) с контролем проводимости через сегнетоэлектрическую поляризацию слоя P(VDF-TrFE) [5]. Влияние локальной сегнетоэлектрической поляризации нанокристаллов P(VDF-TrFE) на вольт-амперные характеристики фазовых границ полианилина/P(VDF-TrFE) было показано методом проводящей АСМ [6]. Таким образом, возможность управления локальной проводимостью областей исследуемого композита за счет управления доменной структурой слоя P(VDF-TrFE) представляет значительный практический интерес для создания массивов органических мемристоров.

Исследования локальных электрофизических свойств полученного нанокомпозита были выполнены на сканирующем зондовом микроскопе Solver Next (NT-MDT) при комнатных условиях. Для исследования локальных электрофизических свойств слоя полианилина был использован кантилевер DCP-10, а для визуализации сегнетоэлектрической доменной структуры слоя P(VDF-TrFE) – кантилевер FMG01/Pt.

Вольт-амперные характеристики исследуемых двуслойных композитов представляют собой петли гистерезиса, что подтверждает их мемристивные свойства. Их форма обусловлена показанным ранее [6] влиянием сегнетоэлектрической поляризации отдельных наноразмерных включений в аморфной матрице слоя P(VDF-TrFE). Насыщение петли гистерезиса при увеличении числа измерительных циклов может быть связано с захватом носителей заряда из ловушек, локализованных на границах раздела полимеров [5]. Сегнетоэлектрические свойства слоя композита P(VDF-TrFE) подтверждаются прямым наблюдением доменной структуры с помощью силовой микроскопии пьезоотклика на предварительно поляризованных сканируемых участках в режиме сопротивления растекания при смещающем напряжении +1 В. Наблюдаемые размеры доменов согласуются с данными, представленными в [1] (около 200-600 нм). Следует отметить, что полученная структура не имеет четких доменных границ, так как граничит с аморфной фазой. Полученные результаты представляют возможность реализации массива органических мемристоров на основе рассматриваемого композита.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90126.

Литература

1. Güthner P., Dransfeld K. Local poling of ferroelectric polymers by scanning force microscopy //Applied Physics Letters. – 1992. – Т. 61. – №. 9. – С. 1137-1139.
2. Sharma P. et al. High-resolution studies of domain switching behavior in nanostructured ferroelectric polymers //Nano Letters. – 2011. – Т. 11. – №. 5. – С. 1970-1975.
3. Ahn Y., Son J. Y. Enhanced ferroelectric properties of P (VDF-TrFE) thin films from Nb nanopin electrodes //Polymer. – 2019. – Т. 180. – С. 121696.
4. Sharma P. et al. Nanoscale domain patterns in ultrathin polymer ferroelectric films //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – Т. 21. – №. 48. – С. 485902.
5. Budaev A. V., Belenkov R. N., Emelianov N. A. Memristive Properties of PANI-Polysterene/PVDF-TrFE Interface //Condensed Matter. – 2019. – Т. 4. – №. 2. – С. 56.
6. Budaev A. V. et al. Current-voltage characteristics of phase boundaries PVDF-TrFE (70/30)/PANI nanocomposite //IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. – 2020. – Т. 27. – №. 5. – С. 1395-1399.

УДК 541.64:537.311:547.995.1

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ БИОСОВМЕСТИМЫЕ ХИТОЗАН/ГРАФЕНОВЫЕ КОМПОЗИТЫ

Буинов А.С.[1], Гафарова Э.Р.[2], Холхоев Б.Ч.[1], Бурдуковский В.Ф.[1], Гребеник Е.А.[2], Бардакова К.Н.[2,3], Верясова Н.Н.[2], Кошелева Н.В.[2], Шавкута Б.С.[2], Курьянова А.С.[2,4], Тимашев П.С.[2,4]

[1]Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой 6
[2]Институт регенеративной медицины ФГАОУ ВО «Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова», Москва, ул.Трубецкая 8-2
[3]Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Троицк, ул. Пионерская 2
[4]Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва, ул. Косыгина 4
E-mail:buinov.aleksandr.96@mail.ru

Ключевые слова: тканевая инженерия, композиционные материалы, хитозан, графен.

Композиционные материалы на основе хитозана (ХЗ) в последние годы вызывают особенный интерес среди исследователей. Такое повышенное внимание вызвано исключительным набором свойств ХЗ, которые определяют необходимость создания материалов на его основе, востребованных для нужд регенеративной медицины и тканевой инженерии. Однако, наряду с положительными характеристиками, такими как биосовместимость, биорезорбируемость, бактерицидность, возможность проведения химических модификаций и др. у материалов на основе ХЗ имеются и недостатки, ограничивающие его широкое применение [1]. Для их преодоления зачастую прибегают к добавлению различных наполнителей, среди которых одним из наиболее перспективных является графен. Добавление графена к полимерной матрице позволяет не только улучшить низкие механические свойства полимера, но и придать электропроводность, не свойственную биополимерам. Тем не менее, совместить гидрофобный графен с гидрофильным ХЗ в водном растворе требует особых условий. Для этого в работе использовали амфифильные стабилизаторы поливинилпирролидон (ПВП) и Pluronic F108 (ПЛУ), которые препятствуют агломерации графена в воде, а также обеспечивают совмещение наполнителя и полимерной матрицы. Таким образом, целью данной работы являлось получение и изучение свойств нанокомпозитов на основе ХЗ и графена.

Для получения стабильных графеновых дисперсий использовали мультислойный графен. Дисперсии были приготовлены в водном растворе ПЛУ/ПВП с концентрацией 10 мг/мл при использовании ультразвуковой обработки. Для получения композитного раствора к дисперсиям добавляли ХЗ и молочную кислоту, при этом массовое отношение ХЗ к стабилизатору составляло 2:1. Конечные образцы представляли собой эластичные пленки черного цвета с содержанием 1–5% графена [2-3]. Испытания механической прочности материалов показали, что введение графена в полимерную матрицу приводит к увеличению механической прочности по сравнению с материалами без наполнителя. Для определения цитотоксичности проводили МТТ-тест и конфокальную микроскопию, которые показали, что полученные композиты являются биосовместимыми.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90189

Литература

1. Ahmad S.I. Chitin and its derivatives: Structural properties and biomedical applications / S.I. Ahmad, R. Ahmad, M.S. Khan et al. // International Journal of Biological Macromolecules. – 2020. – Vol. 164. – P. 526-539.
2. Kholkhoev B.C. Electrically Conductive Composites Based on Chitosan and Craphene Stabilized by Pluronic F-108 / B.C. Kholkhoev, A.S. Buinov, S.A. Bal'zhinov et al. // Polymer Science, Series A. – 2018. – Vol. 60, № 5. – P. 678-682.
3. Kholkhoev B.C. Conductive Composites Based on Chitosan and Polyvinylpyrrolidone-Stabilized Graphene / B.C. Kholkhoev, A.S. Buinov, S.A. Bal'zhinov et al. // Polymer Science, Series A. – 2017. – Vol. 59, № 2 – P. 223-227.

УДК 542.64; 678; 621.382

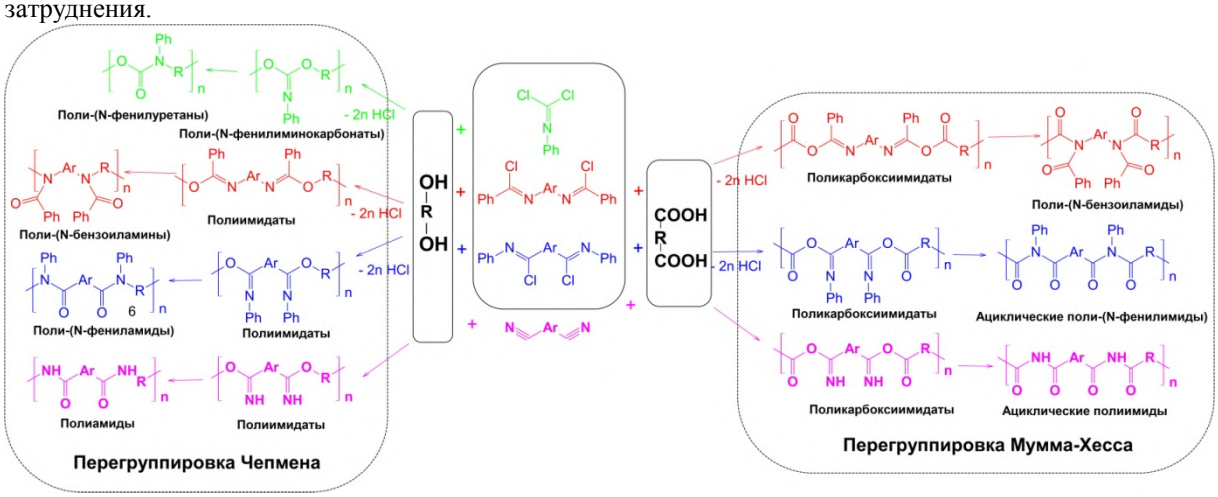
ПЕРЕГРУППИРОВКИ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ С АЗОМЕТИНОВОЙ СВЯЗЬЮ

Бурдуковский В.Ф.
Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: burdvit@mail.ru

Ключевые слова: азометиновая связь, перегруппировка Чепмена и Мумма-Хесса, полиамиды, полиуретаны, ациклические полиимиды, полиимидаты.

Несмотря на значительные успехи в развитии поликонденсационных и полимеризационных методов синтеза разнообразных высокомолекулярных соединений, проблемы в получении отдельных полимеров даже не самого сложного строения остаются нерешенными. В связи с этим огромные возможности открывает способность полимеров, содержащих реакционноспособные группы, вступать в различные химические взаимодействия, позволяющие в широких пределах изменять строение, свойства и области применения высокомолекулярных соединений. Этот подход успешно был применен в ряде случаев, где целевой полимер может быть получен только модификацией боковых функциональных групп другого полимера предшественника (синтез поливинилового спирта гидролизом поливинилацетата). Другой разновидностью химических превращений полимеров, являются перегруппировки в макромолекулярных цепях, которые на данный момент крайне мало изучены, а возможности, которые они открываю как для фундаментальных, так и для прикладных приложений чрезвычайно колоссальные.

Так в настоящей работе представлены результаты исследований по изучению перегруппировок полимеров, содержащих азометиновую связь (C=N). Первоначально разрабатывали методы получения таких полимеров в результате взаимодействия бис-фенолов и дикарбоновых кислот с динитрилами или с имидоилхлоридами различного строения в апротонных полярных растворителях или ионных жидкостях Далее установлено, что перегруппировки, полученных таким образом полимеров, могут осуществляться в результате термолиза при температурах, обеспечивающих достаточную гибкость полимерной цепи, а в некоторых случаях и в момент получения промежуточных полимеров. Термолиз можно осуществлять как при непосредственном воздействии на расплав полимера, так и на его раствор в «плохих» растворителях (нитробензол) в инертной атмосфере с выходами близкими к количественным. Механизмы таких реакций для модельных соединений и полимеров во многом схожие и известны в химии как перегруппировки Чепмена и Мумма-Хесса. В зависимости от химического окружения азометиновой связи и ее расположения в макромолекуле, как представлено на схеме, удается синтезировать разнообразные гетероцепные полимеры - полиамиды, полиуретаны, ациклические полиимиды и др. с ценным набором эксплуатационных свойств. Причем получение некоторых из них (ациклические полиамиды, N-фенилзамещенные полиамиды и полиуретаны) другими способами невозможно или имеет значительные затруднения.



УДК 691.175.2

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ

Ваганов Г.В., Иванькова Е.М., Диденко А.Л., Попова Е.Н., Елоховский В.Ю., Юдин В.Е.
Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, Санкт-Петербург, В.О., Большой пр., Россия
E-mail: glebvaganov@mail.ru

Ключевые слова: термостойкие термопластичные связующие, частично кристаллический полиимид, углепластик, механические свойства, электростатическое распыление

В течение последних трех десятилетий, увеличенная потребность в высокотехнологичных отраслях промышленности (авиационная, аэрокосмическая, судо- и автомобилестроение, микро- и наноэлектроника и приборостроение) является движущей силой для развития новых полимерных систем и материалов, сочетающих в себе тепло- и термостойкость с высокими механическими характеристиками. Наиболее привлекательным среди термостойких полимеров является частично-кристалические полиимиды. Характерной особенностью данных полиимидов является их способность кристаллизоваться из расплава тем самым позволяет значительно увеличить реальную область рабочих температур, по сравнению с аморфными аналогами [1, 2, 3].

В представленной работе были получены и исследованы свойства молдингов и углепластиков на основе ряда термостойких термопластичных полимеров: 1) частично-кристаллический полиимид (РОДФО)ФИ (поли-{[4,4’-бис(4’’-N-фенокси)дифенил]имид 1,3-бис (3′,4-дикарбоксифенокси)бензол}) ситнтезированный в ИВС РАН; 2) Аморфный полуэфиримид Ultem-1000 (SABIC Innovative Plastics); 3) Частично-кристаллический поэфирэфиркетон ПЭЭК (Victrex USA Inc.).

Для получения молдингов использовали двухшнековый микроэкструдер DSM Xplore (Нидерланды) с Micro Injection Moulding Machine. Углепластики были получены методом электростатического распыления порошковых композиции на однонаправленную углеродную ткань Элур П 0,08 (Россия) с последующим каландрированием и прессованием при температуре 360°С.

Исследования термомеханических свойств углепластиков показало, что из всех исследованных термостойких полимеров наивысшей теплостойкостью обладают углепластики на основе (Р-ОДФО)ФТ и ПЭЭК. (резкое снижение модуля упругости наблюдается лишь при температуре выше 300°С)

Литература

1. Bessonov M.I., Koton M.M., Kudryavtsev V.V., Laius L.A.// Polyimides-Thermally Stable Polymers, Plenum, New York ,1987.
2. В.М. Светличный, В.В. Кудрявцев. Полиимиды и проблема создания современных конструкционных композиционных материалов (Обзор) // Высокомолекулярные соединения Б. – 2003. – Т. 45, – №6, – С. 984-1036
3. Development of new polyimide powder for selective laser sintering / G. Vaganov, A. Didenko, E. Ivan’kova, E. Popova1, V. Yudin, V. Elokhovskii, I. Lasota // Journal of Materials Research. – 2019. – V. 34, №. 16, pp. 2895-2902.

УДК 677.4

ВЛИЯНИЕ ТИПА УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРИМИДНЫХ ВОЛОКОН

Ваганов Г.В., Иванькова Е.М., Юдин В.Е. Ваганов В.В.
[1]*Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, Санкт-Петербург, В.О., Большой пр. 31*
[2]*Санкт-Петербургский политехнический университет, 195251, Санкт-Петербург, Политехническая 29*
E-mail: glebvaganov@mail.ru

Ключевые слова: полиэфиримидные волокна, углеродные наночастицы, высокотемпературная вытяжка, термические свойства, механические свойства.

Ароматические полиимиды волокна известны своей химической стойкостью, превосходными механическими и выдающейся термической стабильностью. В настоящее время известно три способа для изготовления полиимидных волокон, включая формование из раствора, электроспининг и формование из [1–4]. Однако практически все полиимидные волокна получаются формованием из раствора в высококипящих растворителях с дальнейшей обработкой при температуре или действию химических реагентов. Данное обстоятельство приводит к значительным сложностям их производства технологического и экологического характера. В то же самое время, исследования, посвященные изучению полученных из расплава волокнистых полимерных композиционных материалов на основе полиимидной матрицы, практически отсутствуют. Таким образом, целью настоящей работы было получение термостойких нанокомпозитных волокон на основе полиимидной матрицы, модифицированной углеродными нановолокнами, а также изучение их структуры и свойств.

В данной работе были использованы гранулы полиимида Ultem-1000 от SABIC Innovative Plastics. В качестве углеродных наночастиц для модификации матрицы полиимида использовали углеродные нановолокна (VGCF) диаметром ~ 150 нм, длиной ~ 10-20 мкм (Showa Denko, Япония) и одностенные углеродные нанотрубки (ОСУНТ) диаметром ~ 1,5 нм, длиной 1,5 мкм (ООО «Карбон ЧГ»). При этом концентрация углеродных нановолокон и углеродных нанотрубок составляла 1 мас. % и 0,1 мас. % соответственно. С целью повышения механических свойств полиимидных нанокомпозицинных волокон проводилась дополнительная высокотемпературная вытяжка при температуре 230 °С.

Исследование методами ротационной вискозиметрии и сканирующей электронной микроскопии показало, что использованные углеродные наночастицы (ОСУНТ и VGCF) в процессе экструзии были равномерно распределены по объему полиимидного волокна и диспергированы в основном в отдельные наночастицы нанометрового размера. Термические свойства полимерной матрицы не меняются при ее модификации углеродными наночастицами. За счет совместной ориентации макромолекул и модификации углеродными наночастицами можно увеличить прочность на разрыв полиимидного волокна в 2,3 раза, а модуль - на 60%.

Литература

1. Zhang Q.H., Dong J., Wu D.Z. Advanced polyimide fibers // Advanced Polyimide Materials: Synthesis, Characterization, and Applications. Elsevier, 2018. P. 67–92.
2. Dong J. et al. Synthesis of organ-soluble copolyimides by one-step polymerization and fabrication of high performance fibers // J. Mater. Sci. 2013. Vol. 48, № 21. P. 7594–7602.
3. Dong J. et al. High strength polyimide fibers with functionalized graphene // Polymer (Guildf). Elsevier Ltd, 2013. Vol. 54, № 23. P. 6415–6424.
4. Vaganov G. V. et al. Preparation and Properties of a Thermoplastic Partially Crystalline Polyimide in the Oriented State // Russ. J. Appl. Chem. Pleiades Publishing, 2020. Vol. 93, № 1. P. 72–79.

УДК 665.941.1

ПЛЕНКООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ГУАРОВОЙ КАМЕДИ

Васильева А.П., Осовская И.И.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
Высшая школа технологии и энергетики, 198095, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д. 4
E-mail: anastasia.vasilieva1998@yandex.ru

Ключевые слова: модификация, пропионовый ангидрид, ИК-спектры, древесина, капсулы

Гуаровая камедь относится к гидрофильным растительным полимерам, широко используемых в качестве стабилизаторов, загустителей, гелеобразователей, пленочных покрытий в различных областях промышленности [1-3]. Получают в виде порошка из семян растения - гуар. Химически камедь представляет собой полисахарид, состоящий из маннозы и галактозы. Существует несколько методов превращения природных гидрофильных полимеров в гидрофобные: физические и химические. Целью данной работы является повышение связеобразующей способности гуаровой камеди путем ее химической модификации, осуществляемой введением гидрофобных групп для повышения адгезионной способности. Отсутствие поверхностной активности исследуемой гуаровой камеди является ограничением ее использования для получения пленок с различными специфическими функциями для покрытий древесины и строительных материалов. В работе использована очищенная гуаровая камедь, чистота которой подтверждена методом ИК-Фурье-спектроскопия.

В ранее опубликованной работе [4] показано, что модификация гуаровой камеди уксусным ангидридом при массовом соотношении камеди к ангидриду 1:0,5 недостаточно влияет на адсорбционные свойства полимера.

В представленном исследовании для большей гидрофобизации модификацию камеди осуществляли пропионовым ангидридом при массовом соотношении камеди к ангидриду 1:2. Образование модифицированных форм камедей и глубину реакции контролировали методом ИК-Фурье-спектроскопии. Понижение количества –ОН групп связано с реакцией взаимодействия камеди с пропионовым ангидридом. В работе представлено влияние модификации на адгезионную способность гуаровой камеди, которую оценивали методом тензиометрии при температуре 25 °С. Показано уменьшение поверхностного натяжения с ростом концентрации раствора, которое при определенной концентрации практически не изменяется. Определена критическая концентрация мицеллообразования после модификации камеди, которая при pH=6,5 составила 0,2 %.

Установлена температура расслоения гуаровой камеди до и после модификации, которая в нейтральной и щелочной среде происходит при 60 °С при pH 6-9 и исчезает при охлаждении раствора. Исследования показали хорошую плёнкообразующую способность модифицированной гуаровой камеди, полученной из 2 % раствора полимера, что позволяет получать тонкие и гибкие полимерные пленки, нерастворимые в воде при температуре ниже 70 °С в кислой/щелочной среде в течение 90 и 60 минут соответственно. На приборе Impact Tester 807 определена прочность пленок, которая значительно выше для модифицированной камеди.

Получены изотермы сорбции паров воды при различных значениях относительных давлений паров воды (P/P_0). Экспериментальные данные показали незначительную сорбцию паров воды при P/P_0-0,975. Исследовано влияние гуаровой камеди в качестве полимерного покрытия, которое показало защиту древесных материалов в условиях конденсационного и гигроскопического увлажнения.

Рекомендовано использовать химически модифицированную камедь в медицине для инкапсулирования лекарственных средств и в композиционных материалах в качестве защитного покрытия древесины для борьбы с гниением при неблагоприятных климатических условиях данной местности.

Литература

1. Mudgil, D. Guar gum: processing, properties and food applications / Barak S., Khatkar B.S. // Food Science and Technology. – 2014. – No. 3. – P. 409-418.
2. Дзюбенко Н.И., Дзюбенко Е.А., Потокина Е.К. Гуар Cyamopsis tetragonoloba (L.) Taub.: характеристика, применение, генетические ресурсы и возможность интродукции в России // Сельскохозяйственная биология. – 2017. – № 6. – С. 1116-1128.
3. Тычино И.А Огнезащита и биозащита строительной древесины посредством капиллярной пропитки. М.: ООО «Пожнаука», 2004. – С. 107.
4. Модификация гуаровой камеди для получения препаратов с различными специфическими функциями. Васильева А.П., Осовская И.И. / Сборник тезисов VIII Международного конкурса имени А.А. Яковкина – конференции научных работ студентов. – СПб.: издано в типографии «НОВБЫТХИМ», 2019. – С. 35-36.

УДК 547.99

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХИТОЗАНА С АЦЕТОНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫМИ

Веретенникова Е.А., Пестов А.В.
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия
E-mail: lizaveret@yandex.ru

Ключевые слова: хитозан, ацетондикарбоновая кислота, модифицирование, степень функционализации, N-(дикарбоксиизопропилиден)хитозан

Природный полимер хитозан обладает широким спектром направлений использования за счет его комплексообразующих свойств к d- и f-металлам. Очень важной особенностью хитозана является его неоднородность в структуре, что позволяет проводить реакции модифицирования по нескольким функциональным группам. Данные превращения позволяют повысить селективность производных хитозана и придать полимеру новые свойства, например, в качестве сорбентов, избирательных к определенным металлам [1]. А также данные соединения являются биологически активными веществами [2].

В настоящей работе предпринята попытка модифицирования хитозана с помощью ацетондикарбоновой кислоты и её производных.

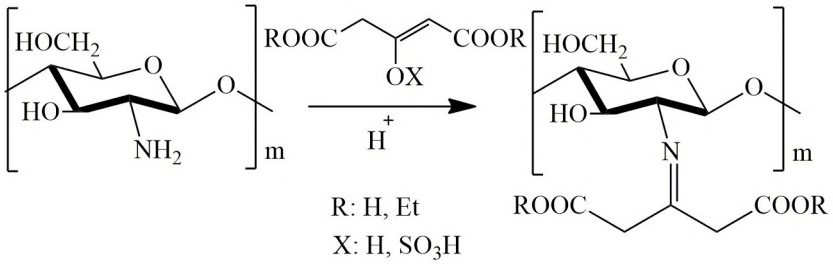


Рисунок 1. Схема синтеза N-(дикарбоксиизопропилиден)хитозана

Синтез N-(дикарбоксиизопропилиден)хитозана осуществляли по реакции нуклеофильного присоединения-отщепления хитозана к ацетондикарбоновой кислоте, диэтиловому эфиру ацетондикарбоновой кислоты.

Экспериментально установлено влияние температуры, мольного соотношения реагентов и концентрации полимера на степень функционализации. При функционализации хитозана температура практически не влияет на степени функционализации, поэтому получение производных достаточно проводить при комнатной температуре. Использование полумольного и мольного количества соляной кислоты при модифицировании хитозана не приводит к увеличению степени функционализации. При замене соляной кислоты на уксусную в мольном количестве степень функционализации значительно увеличивается. Увеличение мольного объема кетокислоты по отношению к хитозану и уменьшение концентрации раствора хитозана увеличивает степени функционализации. При мольном соотношении хитозан : диэтиловый эфир ацетондикарбоновой кислоты 1 : 1 степень функционализации варьируется в диапазоне от 15 до 34 % в присутствии уксусной кислоты. При соотношении 1 : 2 степень функционализации повышается до 43 %. Использование самой ацетондикарбоновой кислоты не привело к высокой степени функционализации вследствие её химической нестойкости.

Литература

1. Братская С. Ю., Пестов А. В. Хелатирующие производные хитозана. Владивосток: Дальнаука. 2016. – 232 с.
2. Kurakula M., Raghavendra N. N. Prospection of recent chitosan biomedical trends: Evidence from patent analysis (2009-2020) // Int. J. Biol. Macromol. – 2020. – Vol. 165. – P. 1924-1938.

УДК 665.939.57

ИССЛЕДОВАНИЕ АНИЗОТРОПИИ СВОЙСТВ ТЕСТОВЫХ ОБРАЗЦОВ НА ОСНОВЕ PETG, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ 3D ПЕЧАТИ

Власов В.В., Трутнев П.А.
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Московский проспект 88
E-mail: vlasovvv@ystu.ru

Ключевые слова: аддитивные технологии; полимерный материал; филамент; 3D-печать; слайсер; PETG; экструзия

Аддитивные технологии все больше внедряются в нашу повседневную жизнь благодаря удешевлению устройств для 3D печати и расходных материалов. Наиболее распространена печать методом FDM - послойное наплавление расплава полимерного материала методом экструзии. Этот метод позволяет достичь высоких результатов при изготовлении практически любых изделий из широкого спектра термопластичных материалов - от широкого распространенных ABS, PLA, PETG и др. до суперконструкционных - PEEK, PPSF и др.

Однако, у данной технологии есть недостатки. Одной из главных является анизотропия прочностных свойств получаемых изделий в зависимости от направления и температуры печати [1]. Если оптимальную температуру для конкретного материала печати можно определить путем печати тестовой модели [2], то от направления печати и коэффициента заполнения изделия будет напрямую зависеть его прочность. Кроме этого, отсутствует единый стандарт на изготовление и испытания тестовых образцов, полученных методом 3D печати, позволяющий оценить или спрогнозировать прочностные характеристики получаемого изделия. Таким образом, для получения изделия с высокими характеристиками, определение оптимальных параметров модели и процесса 3D печати является важной технической задачей.

В работе исследовалось влияние трех параметров (направления, температуры и скорости печати) на прочностные характеристики изделий, напечатанных на 3д принтере печати методом FDM. За основу был выбран филамент на основе пластика PETG (полиэтиленгликольтерефталат). Особое значение уделено подготовке образцов - как кондиционированию перед печатью, так и подготовке оборудования. Для этого, согласно широко применяемой методике [3] были проведены настройки подачи материала в процессе печати на 3D принтере, после чего были изготовлены комплекты образцов (тип 1 ISO 527-2:2012) со строго заданной ориентацией слоев - в прямом и поперечном направлении действия растягивающей силы при разной температуре и скорости печати.

По результатам двухфакторного дисперсионного анализа, для образцов, напечатанных с продольной ориентацией слоев было установлена значимость фактора "Скорость печати" и незначимость фактора "Температура" при значимом взаимном влиянии этих факторов. Для образцов, напечатанными с поперечной ориентации слоев, оба фактора оказались значимы.

Для образцов, напечатанных с продольной ориентацией слоев, характерно хрупкое разрушение с более высоким значением прочности, в сравнении с образцами, напечатанными с поперечной ориентации слоев, для которых характерно межслоевое разрушение с более низким значением прочности. Это объясняется адгезионным характером разрушения, о сем свидетельствует наличие перегибов в кривых "Нагрузка-удлинение" перед наступлением разрушения образца.

В результате оценки прочностных характеристик, анализа разрушения материалов и микрофотографий было установлено: для 3D печати изделий на основе исследованного пластика PETG рекомендуется придерживаться температуры печати в районе 230 °C и требуется нахождения компромиссного решения между прочностью и скоростью печати изделий. Здесь решающее значение будет зависеть от сложности и расположения слоев в изделии при печати, а минимальная прочность будет не ниже прочности образцов, напечатанных с поперечной ориентации слоев при отсутствии явных концентраторов напряжений в изделии и поддержании рекомендуемых температурных режимов. Предложен метод оценки прочностных характеристик образцов, получаемых FDM технологией.

Литература

1. Носко Е.А., Одинокова И.В., Чеканов А.Ю. Экспериментальная оценка влияния параметров 3d-печати на прочность изделия // Journal of Advanced Research in Technical Science. – 2018. № 9-1. С. 35-46.
2. 3D printer temperature is an essential setting for success. Read on for the best 3D printer temperatures for PLA, ABS, PETG, Nylon, and TPU. [электронный ресурс] / / URL: https://all3dp.com/2/the-best-printing-temperature-for-different-filaments/ (дата обращения 20.05.2021)
3. Калибровка шагов экструдера Marlin или если у вас проблемы с подачей пластика [электронный ресурс] / URL: https://3dtoday.ru/blogs/lis92/kalibrovka-shagov-ekstrudera-marlin-ili-esli-u-vas-problemy-s-podachey-plastika (дата обращения 20.05.2021)

УДК 544.774.2::541.64:[547-311+547.631.21]

ОРГАНИЧЕСКИЕ АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ: ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ

Войтик А.Е.[1], Капашаров А.Т.[2], Костин А.Ю.[2], Кнерельман Е.И.[2]
[1]Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка
[2]Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», Москва
E-mail: alexvoytik@gmail.com

Ключевые слова: гели, аэрогели, эпоксидные смолы, сверхкритический флюид, метод BET.

В последние годы большое внимание уделяется получению и изучению свойств аэрогелей – пористых материалов, гелей, в которых жидкая дисперсионная фаза полностью заменена на газ – отсюда приставка «аэро» в названии. Вследствие этого аэрогели обладают довольно низкой плотностью, а также они демонстрируют ряд уникальных свойств, как например, прочность и низкая теплопроводность и т.д. [1]. В общем случае аэрогели получают из образцов геля, состоящего из высокомолекулярной фазы-каркаса и низкомолекулярной фазы-растворителя. Для удаления жидкости из пор геля применяются различные методы сушки, наиболее надежным из которых является сушка в сверхкритическом флюиде [2]. Обзор литературы, посвящённой этой теме, показал, что на сегодняшний день аэрогели получают как из различных неорганических оксидов, так и на основе разнообразных биополимеров, таких как гуммиарабик. К текущему моменту была разработана методика получения органических аэрогелей на основе эпоксидных смол [3].

Целью данной работы являлось определение оптимальных условий для улучшения уже выработанной методики получения аэрогелей на основе эпоксидных смол. В работе варьировались различные условия получения гелей - время синтеза, концентрация катализатора полимеризации, концентрация растворителя. После получения гели подверглись сушке в среде сверхкритического флюида CO_2. Экспериментально было определено время отверждения, способствующее получению более лёгких и пористых образцов. Таким же образом были выявлены подходящие для этой цели растворители. Также была выявлена зависимость плотности аэрогелей от исходного содержания растворителя в образцах, удельной площади поверхности от природы используемого растворителя, концентрации катализатора. Для полученных образцов методом ИК-спектроскопии оценена степень полимеризации смолы, с помощью методов BET и BJH определили удельную площадь поверхности образцов и получили распределение пор по размеру, проведен анализ методом СЭМ.

Работа выполнена по теме № 0089-2019-0012 Государственного задания (№ гос. регистрации АААА-А19-119032690060-9) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН, Центра коллективного пользования "Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы".

Благодарность
Авторы выражают благодарность д.ф.м.н Коплак О.В., к.х.н. Кнерельман Е.И. и к.х.н. Малкову Г.В. за помощь в работе и обсуждение полученных результатов.

Литература

1. Liang Wang. Biodegradable aerogels. – Terrassa: Universitar Politècnica de Catalunya, 2015. – 180 с.
2. Dr. N. Hüsing, Prof. Dr. U. Schubert. Aerogels–Airy Materials: chemistry, structure, and properties // Angew. Chem. Int. Ed. – 1998. – Vol. 37. – P. 22-45.
3. Voytik A.E. Preparation and researching the properties of organic aerogels based on epoxy resins // IOP Conf. Series: Materials Science and Enginering. – 2020 – Vol. **848** 012097.

УДК 678; 677.4; 532.64

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕНЗОРЕЗИСТИВНОГО ЭФФЕКТА СИЛИКОНОВОГО НАНОКОМПОЗИТА

Воронина С.Ю., Семенуха О.В., Симунин М.М., Шалыгина Т.А.
Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева
simkina_svetlana@mail.ru

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, электросопротивление образцов, тензорезистивный эффект

Оценка тензорезистивного эффекта представляет особый интерес в гибких трансформируемых конструкциях. Перечень современных материалов, которые используются в изготовлении трансформируемых конструкций разнообразен: термопласты (ПЭЭК, полиэфиримид), реактопласты (силикон, полиуретановая и эпоксидная смолы), а также композиты (в том числе и нанокомпозиты). Силикон является перспективным материалом для исследования тензорезистивного эффекта, так как находит всё более широкое применение в различных областях (аэрокосмическая, медицинская и другие) [1].

Выбор проводящего материала для изготовления растягивающихся гибких тензодатчиков охватывает такие наполнители как графен, углеродные нанотрубки, нановолокна и другие. Именно одностенные углеродные нанотрубки, несмотря на их высокую стоимость обладают самым высоким потенциалом своего применения в области создания материалов с тензометрическими характеристиками.

Причины возникновения тензорезистивного эффекта в композиционных материалах в литературе авторы, как правило, связывают с изменениями расстояния между частицами проводящей фазы. При растяжении чувствительных элементов от изменения расстояния между частицами зависит величина туннельного тока или же количество путей протекания тока в образцах [2].

Целью исследования являлось изучение электросопротивления образцов силиконового нанокомпозита и его изменение в результате деформации.

Объектами исследования выступали образцы на основе силикона производства Wacker (г. Мюнхен, Германия) с различной концентрацией нанонаполнителя, состоящего из концентрата на основе одностенных углеродных нанотрубок производства OCSiAl (г. Новосибирск, Россия). Образцы композитов представляли собой пластины размером 100×70 мм, толщиной около 4 мм. Было измерено два вида электросопротивления: поверхностное и объемное. Поверхностное измеряли с помощью полоскового зонда и цифрового мультиметра. Для измерения объемного электросопротивления изготавливали пластины нанокомпозита с медными вставками и измеритель RLC АКИП-6108. Образцы подвергали изгибной деформации для оценки тензорезистивного эффекта материала.

Получены данные изменения электросопротивления силиконового композита с концентрацией нанонаполнителя 0,5, 1, 2 и 2,5 % при деформации изгиба материала с помощью цилиндра диаметром 32 мм. Выявлено, что электросопротивление возрастало на 170 % по сравнению с исходным. Определены коэффициенты тензочувствительности по сопротивлению и по емкости для силиконового нанокомпозита. Выявлена емкостная составляющая, показывающая деформацию при растяжении или сжатии.

Благодарность
Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение коллективом научной лаборатории «Интеллектуальные материалы и структуры» проекта «Разработка многофункциональных интеллектуальных материалов и структур на основе модифицированных полимерных композиционных материалов способных функционировать в экстремальных условиях» (Номер темы FEFE-2020-0015).

Литература

1. Meng, Q. A facile approach to fabricate highly sensitive, flexible strain sensor based on elastomeric/graphene platelet composite film / Qingshi Meng, Zhiwen Liu, Sensen Han, Lisheng Xu, Sherif Araby, Rui Cai, Yu Zhao, Shaowei Lu, Tianqing Liu // J Mater Sci 54,10856–10870 (2019). https://doi.org/10.1007/s10853-019-03650-1
2. Кузнецов В.А. Механизм электронного транспорта в композитах на основе матрицы полибензимидазола с наночастицами графита / В.А. Кузнецов, А.Н. Лавров, Б.Ч. Холхоев, В.Г. Макотченко, Е.Н. Ткачев, В.Ф. Бурдуковский, А.И. Романенко // Известия НАН Армении, Физика. - 2020. - Т. 55 - № 1 – С. 78–85.

УДК 541.64:539.199

ТЕРМО- И pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МИКРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ СЕТОК ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Вышиванная О.В.[1, 2], Насимова И.Р.[2, 3], Кожунова Е.Ю.[2]

[1]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, д. 28*
[2]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2*
[3] *Российская академия наук, Москва, Ленинский проспект, д. 14*
E-mail: vyshivannaya@polly.phys.msu.ru

Ключевые слова: микрогели, взаимопроникающие сетки, динамическое и статическое рассеяние света, термочувствительные полимеры, диметилбензилалкиламмония хлорид

Восприимчивые полимерные микрогели могут применяться для получения функциональных материалов, например, суперабсорбентов, носителей лекарственных препаратов и красителей и др. Основным преимуществом использования микрогелей вместо макрогелей является более короткое время отклика на внешние воздействия. Целью данной работы является синтез микрогелей на основе взаимопроникающих сеток (ВПС-микрогели), изучение их термо- и pH-чувствительного поведения и исследование взаимодействия с антисептическим ПАВ. В качестве первой сетки использовались микрогели поли(*N*-изопропилакриламида) (ПНИПА), полученные термо-индуцированной осадительной полимеризацией в присутствии традиционного сшивающего агента (*N*,*N*'-метилен-бис-акриламида, БИС) или как результат процесса самосшивания. Полимеризация *in situ* второй сетки акриловой кислоты (АК) внутри этих двух типов ПНИПА микрогелей приводила к формированию ВПС-микрогелей.

Сравнительное изучение термо- и pH-чувствительного конформационного поведения микрогелей с разной структурой сетки проведено методами динамического, статического и электрофоретического рассеяния света [1]. Показано, что формирование сетки ПАК внутри ПНИПА микрогелей не меняет температуру конформационного перехода, составляющую 32–33°C. pH конформационного перехода ВПС-микрогелей лежит в районе 4.5–5.0, что согласуется с pKa для ПАК (4.8). Найдено, что самосшитые ПНИПА микрогели имеют меньшую степень сшивки и более равномерное распределение по сшивкам, что приводит к существенному увеличению pH-отклика ВПС-микрогелей на их основе. Кроме того, степень набухания таких ВПС-микрогелей значительно выше. Показано влияние разного числа сшивок ПНИПА микрогеля, сшитого при помощи БИС (1 и 4%), на внутреннюю структуру как микрогелей-матриц, так и ВПС-микрогелей на их основе.

Было проведено исследование способности ВПС-микрогелей на основе ПНИПА и ПАК к иммобилизации катионного ПАВ диметилбензилалкиламмония хлорида (БКСl), являющегося антисептическим препаратом, который также может оказывать противогрибковое и вирулицидное действие. Показано, что при pH 7 (выше pKa для ПАК) добавление БКСl к водной дисперсии ВПС-микрогелей до концентрации $c \approx 0.01\%$, соответствующей критической концентрации агрегации БКСl, приводит к коллапсу микрогелей, который можно объяснить связыванием БКСl с частицами ВПС-микрогелей в результате реакции ионного обмена между ионами H^+ карбоксильных групп ПАК и катионным ПАВ. При дальнейшем добавлении БКСl происходит агрегация микрогелей. При pH 3 до концентрации БКСl $\approx 0.007\%$ наблюдается плавный рост гидродинамического радиуса, после чего он сменяется резким ростом и выходом на плато при $c > 0.04\%$. В этом случае связывание молекул ПАВ с ВПС-микрогелями может происходить в результате гидрофобных взаимодействий углеводородных сегментов полимерных сеток с углеводородными хвостами ПАВ. При этом набухание частиц можно объяснить распирающим осмотическим давлением противоионов, которые проникают в гель вместе с молекулами ПАВ для соблюдения условия электронейтральности. При концентрациях ПАВ выше ККМ внутри микрогелей образуются связанные с полимером мицеллы ПАВ, абсорбция ПАВ прекращается, и размер частиц перестает меняться.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 17-73-20167).

Литература

1. Kozhunova E. Yu., Vyshivannaya O. V., Nasimova I. R. “Smart” IPN microgels with different network structures: Self-crosslinked vs conventionally crosslinked // Polymer . – 2019. – Vol. 176 – P. 127-134.

УДК 621.7.01

НОВЫЕ МЕТОДЫ И ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ УГЛЕПЛАСТИКОВ

Галиновский А.Л.[1], Чжэньюань Цзя[1], Цыпышева С.Н.[1], Терновских К.А.[1], Рябенкова С.А.[1], Ерохин С.А.[2]

[1]*Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана (МГТУ им. Н.Э. Баумана), г. Москва, Российская Федерация*

[2]*Общество с ограниченной ответственностью «Специальное Конструкторско-технологическое Бюро "Пластик"» (г. Сызрань, Самарская обл., 446025, Российская Федерация)*

E-mail:a_galinovskiy@bmstu.ru, yurajia@gmail.com, tssn17p061@bmstu.ru, ternovskikhka@bmstu.ru, ryabenkovasa@student.bmstu.ru, spam@sktb-plastik.ru

Ключевые слова: углепластики, обработка, механическая обработка, композит, полимерный композиционный материал, дефекты, нетрадиционные методы.

В настоящее время углепластики успешно применяются во многих отраслях промышленности, включая ракетостроение, авиацию, автомобилестроение, строительство и др., благодаря уникальному сочетанию высоких показателей механических свойств и малой массе.

Для получения окончательной формы и размеров готовых изделий требуются почти все существующие виды механической обработки. Однако, в процессе традиционной обработки, из-за особой структуры композиционных материалов, возможно появление расслоения, разлохмачивания, термической деструкции, образования заусенцев и др. Во избежание данных дефектов необходимы новые подходы к обработке углепластиков, позволяющие достичь относительно высокой точности и качества поверхности.

В работе представлены различные нетрадиционные методы обработки углепластиков, предложенные зарубежными учеными, и показавшие себя наиболее эффективными по предупреждению дефектов, возникающих при механической обработке. Рассмотрены подходы, связанные с дополнением сверления, фрезерования и высокоскоростной резки криогенным охлаждением, вибрацией, а также холодным или горячим воздухом. Также приведены методы лазерной резки под водой, совмещения лазера и фрезерования, многопроходной гидроабразивной резки и закручивания абразивов при сухой абразивной обработке.

В результате был сделан вывод, что внедрение новых методов механической обработки композитов, показавших более высокие показатели качества обработки по сравнению с классическими, даст возможность не только сократить число дефектов, но и увеличить производительность, повысить качество поверхности, выдержать точность получаемых размеров, а также уменьшить износ режущего инструмента.

Литература

1. Технология производства и диагностика качества композитных конструкций ракетно-космической техники. Создание конструкций из волокнистых композитных материалов. Комков М.А., Бочкарев С.В., Галиновский А.Л., Тарасов В.А., Романенков В.А., Баскаков В.Д. Учебник / Старый Оскол, 2020
2. Ярославцев В.М. Обработка резанием полимерных композиционных материалов : учеб. пособие / В.М. Ярославцев. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2012. – 180 [4] с.: ил.
3. Shokrani A., Leafe H., Newman S. T. Cryogenic drilling of carbon fiber reinforced plastic with tool consideration / Procedia CIRP, 2019, vol. 85, pp. 55-60.
4. John K. M., Thirumalai Kumaran S. A feasible strategy to produce quality holes using temperature-assisted drilling on CFRP / The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2020, vol. 110, pp. 3113–3127.
5. Zemann R., Kain L., Bleicher F. Vibration Assisted Machining of Carbon Fibre Reinforced Polymers / Procedia Engineering, 2014, vol. 69, pp. 536-543.
6. Morkavuk S., Köklü U., Bağcı M., et al. Cryogenic machining of carbon fiber reinforced plastic (CFRP) composites and the effects of cryogenic treatment on tensile properties: A comparative study / Composites Part B: Engineering, 2018, vol. 147, pp. 1-11.
7. Tangwarodomnukun V., Khamwiset K., Q H. Investigation into laser machining of carbon fiber reinforced plastic in a flowing water layer / The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2019, vol. 104, pp. 3629–3645.
8. Xiao S., Wang P., Gao H., et al. A study of abrasive waterjet multi-pass cutting on kerf quality of carbon fiber-reinforced plastics / The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2019, vol. 105, pp. 4527–4537.
9. Madhu S., Balasubramanian M. Effect of swirling abrasives induced by a novel threaded nozzle in machining of CFRP composites / The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2018, vol. 95, pp. 4175–4189.

УДК 541.64

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПРЕКУРСОРОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И СТИРОЛА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ГЕТЕРОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Галынская К.С.[1], Минеева К.О.[2], Серхачева Н.С.[1], Черникова Е.В.[2], Азизов А.С.[1]

[1]МИРЭА - Российский технологический университет, институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, г. Москва, пр. Вернадского, 86

[2] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

E-mail: ksenia.galynskaya@yandex.ru

Ключевые слова: амфифильные сополимеры, акриловая кислота, стирол, полимеризация с обратимой деактивацией цепи, гетерофазная полимеризация

В последнее время одним из активно развивающихся направлений полимерной науки является polymerization induced self-assembly (PISA-polymerization) – полимеризация, вызванная самоорганизацией. Механизм процесса заключается в образовании блок-сополимера на основе гидрофильного амфифильного полимерного прекурсора. Для синтеза будущих прекурсоров - сополимеров акриловой кислоты (АК) и стирола (Ст) была выбрана полимеризация с обратимой деактивацией цепи под действием дибензилтритиокарбоната (ДБТК) [1]. Наличие тритиокарбонатной группы в прекурсоре обеспечит контроль над ММР при проведении дальнейшей полимеризации. Динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК) (10^{-3} М), ДБТК (10^{-2} М) растворяют в 1,4-диоксане или N,N-диметилформамиде (ДМФА). Добавляют смесь мономеров (мольн. соотношение АК : Ст = 9 : 1) при об. соотношении мономеры : растворитель, равном 1 : 1. Сополимер, полученный в 1,4-диоксане обозначим С1, а в ДМФА – С2 (M_n ~ 4500, M_w/M_n ~ 1.3). ИК-спектроскопией был проведен количественный анализ. Содержание АК в С1 составило 85.6 % масс., Ст – 14.4 % масс., содержание АК в С2 оказалось меньше, 83.9 % масс., а Ст - 16.1 % масс.

Для оценки возможности синтезированных сополимеров самоорганизовываться в ассоциаты были получены дисперсии в растворителях различной природы и определены средние диаметры, D_n. Для обоих сополимеров ДМФА и метанол являются хорошими растворителями, D_n частиц составил примерно 2 нм, а сами дисперсии сохранили прозрачный вид. Несмотря на то, что один из сополимеров был получен в среде 1,4-диоксана, этот растворитель привел к формированию белого нерастворимого осадка. Кроме того, стоит отметить ухудшение растворимости сополимеров в гомологическом ряду спиртов. В этаноле для сополимера С1 наблюдалось появление небольшой фракции с D_n около 10 нм, а для С2 наблюдали мультимодальное РЧР, причем D_n основной фракции составил около 25 нм, что может свидетельствовать об образовании больших ассоциатов. В изопропиловом спирте оба сополимера были не растворимы. Различное поведение сополимеров наблюдали и в водной среде, С1 в воде образовывал крупные агрегаты с размером около 390 нм, в то время как сополимер С2 образовывал ассоциаты, размер которых не превышал 4 нм, обе дисперсии сохраняли прозрачный внешний вид.

Далее было изучено поведение сополимеров при добавлении так называемого «плохого» растворителя, например, 1,4-диоксана. Небольшое добавление «плохого» растворителя к дисперсиям в метаноле привело к росту среднего диаметра частиц почти в 1,5 раза, что может свидетельствовать о формировании крупных ассоциатов. Дальнейшее увеличение объема 1,4-диоксана привело к агрегации макромолекул, причем D_n увеличивался с увеличением объема 1,4-диоксана. При объемном соотношении метанол : 1,4-диоксан, равном 5 : 2, наблюдали бимодальное РЧР, со средним 4.5 нм и 67.7 нм, причем доля второй фракции не превышала 1 %. При объемном соотношении метанол : 1,4-диоксан, равном 5 : 5, средний диаметр основной фракции С1 уменьшился до 1.2 нм, а второй фракции - увеличился до 91.7 нм. Можно предположить, что большая часть С1 в этих условиях находится в форме индивидуальных макромолекул, а остальная часть участвует в агрегации. Иную картину наблюдали для сополимера С2. При увеличении содержания «плохого» растворителя также наблюдали формирование ассоциатов, размер которых не превышал 4 нм, с увеличением объема 1,4-диоксана также, как и в случае С1, отметили нахождение С2 в форме индивидуальных макромолекул, но наличие крупных агрегатов в заданных условиях не наблюдали.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 19-33-90096).

Литература

1. Chernikova E.V., Zaitsev S.D., Plutalova A.V., Mineeva K.O., Zotova O.S., Vishnevetsky D.V. Control over the reactivities of monomers in RAFT copolymerization of styrene an acrylic acid // RSC Adv. – 2018. – V. 8. - P. 14300-14310.

УДК: 547.425:547.464:547.569

АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ МЕТИЛЦИКЛОАЛКИЛФЕНОЛОВ АМИНОЭТИЛНОНИЛИМИДАЗОЛИНОМ

Гасымова Ф.И., Агамалиев З.З., Расулов Ч.К.
Институт нефтехимических процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана
Азербайджанская Республика, г. Баку, пр. Ходжалы 30
E-mail: fatimahuseynova89@gmail.com

Ключевые слова: фенол, метилциклоалкен, фенолят алюминия, пространственно-затрудненные фенолы, аминоэтилнонилимидазолин, формальдегид.

Пространственно-затрудненные фенолы, имеющие в структуре аминные фрагменты, предотвращают процесс «вырожденного разветвления» цепи окисления полимера и в значительной степени усиливают действие антиоксидантов фенольного типа [1-3].

Представленная работа посвящена синтезу пространственно-затрудненных циклоалкилфенолов и получению на их основе аминометилированых производных оснований Манниха.

Синтез имидазолиновых производных пространственно-затрудненных фенолов осуществляли в двух стадиях.

I стадия – о,о-циклоалкилирование фенола 1(3)-метилциклоалкенами

В качестве исходного сырья были использованы фенол, 1-метилциклопентен, 1-метилциклогексен и 3-метилциклогексен.

Фенол (Ф) использовали реактивный, который перед опытом предварительно перегоняли.

1-Метилциклопентен (1-МЦП) получали изомеризацией циклогексена, получаемого дегидратацией циклогексанола: темп.кип.75°С; n_D^{20} 1.4347; ρ_4^{20} 0.7782; м.м. 82.

1-Метилциклогексен (1-МЦГ) получали путем конденсации изопрена с этиленом по Дильсу-Альдеру: темп.кип.109-111°С; n_D^{20} 1.4500; ρ_4^{20} 0.8200; м.м. 96.

3-Метилциклогексен (3-МЦГ) получали взаимодействием пиперилена с этиленом по Дильсу-Альдеру: темп.кип.102-103°С; n_D^{20} 1.4460; ρ_4^{20} 0.8120; т.к. 96.

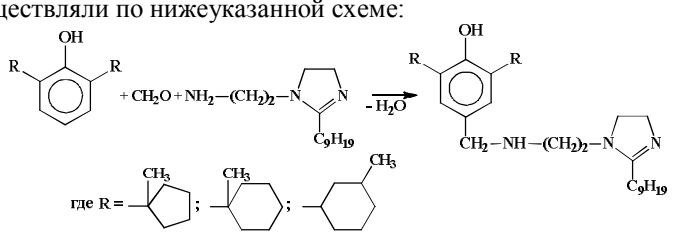
В качестве катализатора использовали фенолят алюминия.

II стадия – аминометилирование 2,6-ди[1(3)-метилциклоалкил]фенолов формальдегидом и аминоэтилнонилимидазолином.

В качестве исходного сырья использованы 2,6-ди[1(3)-метилциклоалкил]фенолы, формальдегид и аминоэтилнонилимидазолин.

N-{4-Гидрокси-3,5-ди[1(3)-метилциклоалкил]бензиламиноэтил}нонилимидазолины получали взаимодействием 2,6-диметилциклоалкилфенолов с формальдегидом и амином в соотношении 1:2:2.

Аминометилирование 2,6-ди[1(3)-метилциклоалкил]фенолов с формальдегидом и аминоэтилнонилимидазолином осуществляли по нижеуказанной схеме:



Химические структуры N-{4-Гидрокси-3,5-ди[1(3)-метилциклоалкил]бензиламиноэтил}нонилимидазолинов подтверждены ИК, ^{13}С и ^{1}Н ЯМР спектроскопией.

N-{4-Гидрокси-3,5-ди[1(3)-метилциклоалкил]бензиламиноэтил}нонилимидазолины были испытаны в качестве термостабилизаторов полипропилена.

Литература

1. Postnova M.V., Koshel S.G., Lebedeva N.V., Kuznetsova E.A., Koshel G.N. Synthesis of cyclohexyl phenols // Russian journal of Organic Chemistry. – 2003. –Vol. 39. – №10. – P. 1415-1417.
2. Зиятдинова Г.К., Будников К.К. Природные фенольные антиоксиданты // Успехи химии. – 2015. – Т. 84. – № 8. – С. 1258-1276.
3. Расулов Ч.К., Агамалиев З.З., Назаров И.Г., Мехтизаде Р.А. Алкилирование пара-кезола циклодимерами изопрена в присутствии фосфорсодержащего цеолита // Мир нефтепродуктов. – 2017. – № 9. – С. 16-19.

УДК 691.175

ОСОБЕННОСТИ ВВЕДЕНИЯ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАТОРОВ В ПОЛИКАРБОНАТНЫЕ ПЛЕНКИ

Глазкова М.Е., Медведева А.С., Гудырина М.А., Агеева Т.А.
Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново, 153000, пр. Шереметевский, д. 7
E-mail: mega2010@mail.ru

Ключевые слова: поликарбонат, метод полива из раствора, макрогетероциклические соединения.

Введение макрогетероциклических соединений, таких как порфирины и их металлокомплексы, в полимерную матрицу позволяет получать современные композиционные материалы с широким спектром полезных свойств [1]. В настоящей работе представлены результаты введения тетра-*п*-метоксифенилпорфирина (H_2ТрМРР) и его кобальтового (CoТрМРР) и медного (CuТрМРР) комплексов в поликарбонатную (ПК) пленку. Для формования пленки был использован метод полива из раствора. Установлено, что оптимальным растворителем для получения поликарбонатной пленки является метиленхлорид (CH_2Cl_2). Однако растворимость указанных выше порфиринов в нем ограничена, поэтому возникает необходимость выбора системы растворителей для ее повышения с целью введения большего количества макрогетероциклических соединений. Опытным путем было установлено, что введение хлороформа в систему для увеличения растворимости порфиринов оказывает негативное влияние на свойства пленки – она становится хрупкой и приобретает матовый оттенок. В условиях наших экспериментов максимальное количество вводимого модификатора составило менее 2 мг на 1 г полимера. При соблюдении оптимальных условий формования были получены эластичные прозрачные ПК-пленки, модифицированные кобальтовым и медным комплексами тетра-*п*-метоксифенилпорфирина. Их электронные спектры поглощения (ЭСП) представлены на рис. 1.

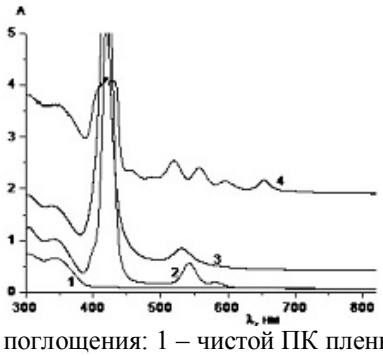


Рисунок 1. Электронные спектры поглощения: 1 – чистой ПК пленки, 2 – пленки ПК с CuТрМРР, 3 – пленки ПК с CoТрМРР, 4 – пленки ПК с H_2ТрМРР.

Анализ ЭСП позволяет сделать вывод о том, что при введении металлопорфиринов в поликарбонатную пленку они сохраняют свою структуру, а значит и фундаментальные свойства, что является крайне важным для их дальнейшего использования в качестве функциональных материалов.

Благодарность
Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ», в рамках Государственного задания (проект № FZZW-2020-0008).

Литература

1. Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений. // Под ред. О.И. Койфмана. – М.: ЛЕНАНД, 2019. – 848 с.

УДК 541.64:539.199

МИКРОФАЗНОЕ РАССЛОЕНИЕ СТИТИСТИЧЕСКИХ МУЛЬТИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Говорун Е.Н., Рудяк В.Ю.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет.
119991 Москва, Ленинские горы 1-2
E-mail: govorun@polly,phys.msu.ru

Ключевые слова: статистические мультиблок-сополимеры, микрофазное расслоение, компьютерное моделирование

Мультиблок-сополимеры, в том числе статистические, демонстрируют способность к микрофазному расслоению, что существенно влияет на их свойства. В данной работе моделируется процесс синтеза мультиблок-сополимеров из гомополимеров-прекурсоров с функциональными концевыми группами и изучается их структурирование в расплаве (Рис. 1). Используется метод диссипативной динамики частиц в ящике размером 60x60x60 с периодическими граничными условиями. Изначально система состоит из одинакового количества прекурсоров типов A и B, содержащих по 10 звеньев. Реакция соединения концевых групп моделируется с помощью алгоритма «мезоскопической химии» [1]. Блочность сополимера контролируется вероятностями присоединения прекурсора A или B к предыдущему в цепи, для сополимеров каждого типа определяются распределения по длине цепи и длине блока, содержание циклов.

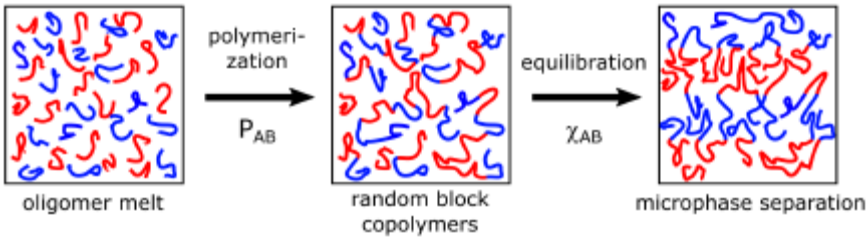


Рисунок 1. Схема получения и структурирования статистических мультиблок-сополимеров.

Для исследования структуры расплава релаксировали каждую систему после мгновенного увеличения параметра Флори-Хаггинса. Наблюдалось формирование ламелярной структуры для сополимеров с тенденцией к чередованию прекурсоров при не слишком малом значении параметра Флори-Хаггинса (Рис. 2).

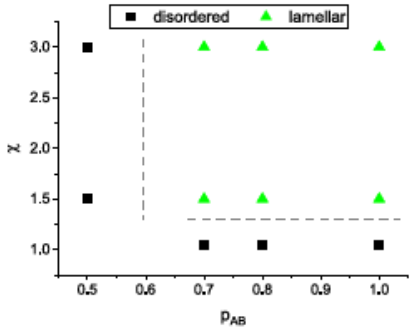


Рисунок 2. Фазовая диаграмма статистических мультиблок-сополимеров в зависимости от условной вероятности следования прекурсора B за прекурсором A, p_{AB}, и параметра Флори-Хаггинса □.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), проект 19-03-00988.

Литература

1. Gavrilov A.A., Komarov P.V., Khalatur P.G. Thermal Properties and Topology of Epoxy Networks: A Multiscale Simulation Methodology // Macromolecules. – 2015. – Vol. 48. – № 1. – P. 206-212.

УДК 546.05; 544.1

НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Голованова О.А.
Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Кафедра неорганической химии
Проспект Мира, 55 а. г. Омск, 644077, Омская область, Россия
e-mail: golovanoa2000@mail.ru

Ключевые слова: хитозан, композит, морфология, каркас, термические свойства, биоактивность.

Полимерные материалы на основе фосфатов кальция, содержащие неорганическое вещество в матрице органического полимера, активно исследуются учеными с позиции их применения в ортопедии и травматологии для восстановления поврежденных или утраченных участков твердых тканей человека . Наибольший интерес в качестве неорганической компоненты вызывают ГА (наименее растворимый из фосфатов кальция) и брушит (наиболее растворимый из фосфатов кальция).

Синтез брушита и гидроксилапатита в полимерной матрице хитозана проводили путем сливания водных растворов NH_4HPO_4 (х.ч.) и $Ca_3(PO_4)_2$ (х.ч.) при T=298 К с Ca/P =1 для брушита (pH = 5,5 ± 0,5) и Ca/P =1,67 для гидроксилапаита (pH = 12,0 ± 0,5). Концентрацию хитозана варьировали, и она составляла 0,02; 0,08; 0,16 г/л. После выдерживания каждого раствора в течение 72 часов осадок отфильтровывали и сушили в сушильной камере при t = 80°С до полного удаления воды. Полученные твердые образцы исследовали физико-химическими методами.

Для получения геля на основе хитозана его порошок растворяли в 2% HCl с получением 2% раствора хитозана. pH системы корректировали до 7,5-8,0 и вводили ангидрид янтарной кислоты. Смесь выдерживали при 353 К в течении 120 мин и фильтровали через тканевые фильтры. Готовый гель имеет pH-нейтральную реакцию и содержит от 5 до 20 % хитозана и 80-95 % воды.

Осуществлен синтез композитов БР-Х и ГА-Х и получены каркасы на основе гидроксилапатита, брушита и хитозан-геля. При исследовании свойств композитов БР-Х и ГА-Х установлено: размер кристаллов увеличивается с увеличением содержания хитозана в исходном растворе (6,17; 6,23; 20,06 мкм – соответственно для композита ГА-Х; 4,02; 4,76; 11,75 мкм – соответственно для композита БР-Х); для композита БР-Х на температурном участке 673-873°К характерно уменьшение массы летучего вещества с возрастанием концентрации хитозана, для композита ГА-Х при 873°К наблюдается противоположная зависимость.

На основе полученного хитозан-геля и механической смеси гидроксилапатита и брушита были синтезированы каркасы (рис.1).

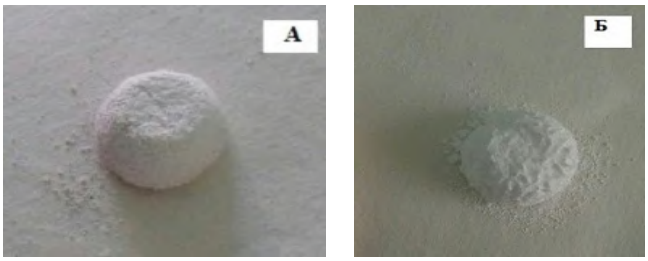


Рис. 1. Микрофотографии синтезированного геля на основе хитозана при увеличении: А – х4, Б – х10

Анализ поверхности показал, что каркасы имеют взаимопроникающую поровую структуру, присутствуют как крупные, так и мелкие поры неправильной формы, неравномерно распределенные по объему каркаса. Такая структура материала, как показывает анализ литературы является благоприятной для закрепления и жизнедеятельности остеобластов – клеток, формирующих костную ткань. При исследовании свойств каркасов на основе брушита, гидроксилапатита и хитозан-геля выявлено: размеры пор каркасов увеличиваются с увеличением содержания брушита в составе каркаса; устойчивость каркасов возрастает с увеличением температуры прокаливания.

Изучено растворение каркасов разного состава в изотоническом растворе при T=298К в течении 120 мин. При этом выяснилось, что с возрастанием концентрации гидроксилапатита в составе каркаса, pH системы увеличивается, а с ростом содержания брушита в составе каркаса, скорость растворения образцов возрастает. При выявлении закономерностей растворения синтезированных композитов и каркасов на их основе установлено: для композита БР-Х наблюдается уменьшение скорости растворения в изотоническом растворе с увеличением концентрации хитозана (0,0524; 0,0382; 0,0090 мин$^{-1}$), а для композита ГА-Х наблюдается противоположная зависимость (0,0114; 0,0863; 0,1187 мин$^{-1}$); с увеличением содержания гидроксилапатита в составе каркаса скорость растворения каркаса уменьшается, а с увеличением содержания брушита – увеличивается.

УДК 541.18

НОВЫЕ НАНОПОРИСТЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПТМСП, МОДИФИЦИРОВАННОГО СВЕРХСШИТЫМ ПОЛИСТИРОЛОМ

Голубев Г.С., Бахтин Д.С., Борисов И.Л., Волков А.В.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской Академии Наук,
119991, Ленинский пр., д. 29. Москва, Россия
E-mail: golubevgs@ips.ac.ru

Ключевые слова: ПТМСП, ССПС, гибридные мембраны, газопроницаемость, физическое старение.

Гидрофобные стеклообразные полимеры с большим свободным объемом, такие как дизамещенные полиацетилены (например, поли[1-(триметилсилил)-1-пропин]а (ПТМСП)), полибензодиоксан (PIM-1) и полинорборнены, считаются перспективными мембранными и сорбирующими материалами для разделения газов и жидкостей [1, 2]. Повышенный интерес к этим полимерам основан на их выдающихся свойствах, в частности, большое значение доли свободного объема, и как следствие высокая проницаемость[3]. Однако существенным недостатком стеклообразных полимеров является физическое старение во времени, что приводит к значительному снижению коэффициентов проницаемости. Физическое старение является серьезной проблемой для коммерческого применения данных полимеров [4].

Одним из простых и эффективных способов уменьшить старение мембран является введение фазы наполнителя с получением так называемых мембран со смешанной матрицей [5]. В качестве таких добавок используют молекулярные сита, металлоорганические каркасы (MOF), пористые ароматические каркасные структуры (PAF), сверхсшитые полистиролы (ССПС), графен и оксид графена (GO) [5-7]. Хотя такие функциональные добавки, как MOF, PAF, GO, демонстрируют хороший потенциал для создания гибридных мембран с улучшенной селективностью, проницаемостью и стабильностью во времени, производство данных добавок является дорогостоящим и трудно масштабируемым [6]. Наилучшими кандидатами в качестве функциональных добавок являются ССПС, благодаря простому и легко масштабируемому получению. Сверхсшитые полистиролы получают путем простого сшивания ароматических мономеров по реакции Фриделя-Крафтса.

В работе подробно исследованы и проанализированы причины влияния ССПС Purolite Ltd. Macronet^{TM} MN-200 на газотранспортные свойства и старение высокопроницаемого стеклообразного полимера ПТМСП. Изучены газотранспортные характеристики сплошных ПТМСП мембран, содержащих 0–10,0% масс. ССПС. Показано, что введение малого количества ССПС (до 1,0% масс.) в матрицу ПТМСП позволяет увеличить 1,5-1,6 раза коэффициенты проницаемости материала по легким газам (N_2, O_2, CO_2) и замедляет снижение транспортных свойств полимера во времени. После термического отжига при 100°C в течение 300 часов наименьшее снижение коэффициентов газопроницаемости (50–57%) было обнаружено для ПТМСП, содержащего 5,0% масс. ССПС. Установлено, что ССПС адсорбирует остаточный катализатор полимеризации на основе соединений тантала из ПТМСП. Таким образом, ССПС оказывает комплексное влияние на процесс старения ПТМСП. Введение ПТМСП в матрицу полимера приводит не только к замедлению релаксации ПТМСП, но и к удалению реакционно активных веществ.

Благодарность
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-00363)

Литература

1. Yampolskii Y. Polymeric gas separation membranes // Macromolecules. – 2012. – Т. 45. – №. 8. – С. 3298-3311.
2. McKeown N. B., Budd P. M. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): organic materials for membrane separations, heterogeneous catalysis and hydrogen storage // Chemical Society Reviews. – 2006. – Т. 35. – №. 8. – С. 675-683.
3. Sanders D. F. et al. Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review // Polymer. – 2013. – Т. 54. – №. 18. – С. 4729-4761.
4. Tiwari R. R. et al. Gas permeation in thin films of “high free-volume” glassy perfluoropolymers: Part I. Physical aging // Polymer. – 2014. – Т. 55. – №. 22. – С. 5788-5800.
5. Smith S. J. D. et al. Control of physical aging in super-glassy polymer mixed matrix membranes // Accounts of Chemical Research. – 2020. – Т. 53. – №. 7. – С. 1381-1388.
6. Cheng X. Q. et al. Towards sustainable ultrafast molecular-separation membranes: from conventional polymers to emerging materials //Progress in Materials Science. – 2018. – Т. 92. – С. 258-283.
7. Olivieri L. et al. Effect of graphene and graphene oxide nanoplatelets on the gas permselectivity and aging behavior of poly (trimethylsilyl propyne)(PTMSP) // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2015. – Т. 54. – №. 44. – С. 11199-11211.

УДК 66.081.6

РЕГЕНЕРАЦИЯ ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ МЕТОДОМ ТЕРМОПЕРВАПОРАЦИИ С ПОРИСТЫМ КОНДЕНСЕРОМ

Голубев Г.С., Балынин А.В., Новицкий Э.Г., Макаев С.В., Борисов И.Л.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской Академии Наук,
119991, Ленинский пр., д. 29. Москва, Россия
E-mail: golubevgs@ips.ac.ru

Ключевые слова: триэтиленгликоль, дегидратация, термопервапорация, пористый конденсер, коммерческие мембраны.

Российская Федерация занимает лидирующее место среди газодобывающих стран мира. В добываемом попутном и природном нефтяных газах присутствует влага в виде паров воды. Поэтому основной стадией подготовки газа к транспортировке является его осушка абсорбцией воды триэтиленгликолем (ТЭГ), регенерация которого является одной из ключевых стадий в этом процессе [1]. В промышленности, регенерацию абсорбента проводят с использованием дистилляции [2], однако высокое энергопотребление и большие размеры дистилляционных колонн способствуют поиску и развитию альтернативных подходов, таких как мембранные разделительные процессы (в основном, первапорация) из-за их компактности, высокой степени модульности и универсальности [3, 4]. Процесс термопервапорации (ТПВ), являющийся одним из способов реализации первапорации, привлекает всё больше внимания исследователей, поскольку в данном методе, в отличие от вакуумной первапорации, разделение происходит при атмосферном давлении с использованием низкопотенциального тепла, и в то же время обладает высокими разделительными характеристиками [5]. Суть ТПВ метода заключается в том, что в разделительном модуле селективная мембрана отделена небольшим воздушным зазором от охлаждаемой поверхности (металлическая пластина), на которой конденсируются пары (пермеат), прошедшие через мембрану. В развитие этого подхода недавно был предложен новый вариант конфигурации ТПВ модуля, где в качестве холодной пластины (поверхности конденсации паров пермеата) используется не сплошная, а пористая металлическая перегородка [6]. Пористая поверхность конденсации позволяет решить проблему блокирования воздушного зазора жидким пермеатом, уменьшить величину воздушного зазора и таким образом достичь максимальной компактности разделительного устройства и производительности процесса по сравнению с традиционной термопервапорацией.

Данная работа описывает изучение процесса дегидратации модельных растворов ТЭГ-вода методом темопервапорации с пористым конденсером с использованием коммерческих мембран (гидрофобных и гидрофильных).

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-01217

Литература

1. Carroll J.J. Dehydration of natural gas. – Natural Gas Hydrates; Chap. 6. Burlington: Elsevier, 2009. – 151 с.
2. Piemonte V., Maschietti M., Gironi F. A Triethylene Glycol–Water System: A study of the TEG regeneration processes in natural gas dehydration plants // Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. – 2012. – Т. 34. – №. 5. – С. 456-464.
3. Lin H. et al. Dehydration of natural gas using membranes. Part I: Composite membranes // Journal of Membrane Science. – 2012. – Т. 413. – С. 70-81.
4. Dalane K. et al. Potential applications of membrane separation for subsea natural gas processing: A review // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2017. – Т. 39. – С. 101-117.
5. Borisov I. L., Volkov V. V. Thermopervaporation concept for biobutanol recovery: The effect of process parameters // Separation and Purification Technology. – 2015. – Т. 146. – С. 33-41.
6. Borisov I. L. et al. Novel hybrid process for bio-butanol recovery: Thermopervaporation with porous condenser assisted by phase separation // Journal of Membrane Science. – 2017. – Т. 523. – С. 291-300.

УДК 66.081

НОВЫЙ ТЕРМОГРАДИЕНТНЫЙ СПОСОБ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

Голубев Г.С., Макаев С.В., Калмыков Д.О., Еремеев И.С., Шалыгин М.Г., Борисов И.Л., Василевский В.П., Волков А.В.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской Академии Наук, 119991, Ленинский пр., д. 29. Москва, Россия

E-mail: avolkov@ips.ac.ru

Ключевые слова: мембранная дистилляция, пленочная дистилляция, мембранный конденсер, сточные воды, концентрирование.

Мембранная дистилляция (МД), как альтернативный процесс обратному осмосу и дистилляции, становится все более востребованным процессом для решения широкого спектра проблем в области очистки и концентрирования различных растворов – от опреснения морской воды до очистки технологических вод различного происхождения [1]. МД можно проводить при значительно более низких рабочих температурах, чем в традиционной дистилляции, что позволяет использовать низкопотенциальное тепло. Кроме того, мембранная дистилляция протекает при атмосферном, либо пониженном давлении, в отличие от конкурирующих баромембранных процессов. К недостаткам мембранной дистилляции также можно отнести значительные теплопотери за счёт относительно высокой теплопроводности мембраны, наличие температурной и концентрационной поляризации на границе с мембраной, смачивание пор и загрязнение мембран при контакте с питающим потоком (образование накипи, биопленки, частичное или полное коллоидное загрязнение) [2]. В частности, смачивание пор, загрязнение и образование накипи на мембране приводят к существенному снижению производительности процесса.

В рамках работы был предложен и исследован новый термоградиентный способ концентрирования водно-солевых растворов – пленочная дистилляция с мембранным конденсером (ПД-МК) [3]. Суть его заключается в том, что нагретая разделяемая смесь не контактирует с пористой мембраной, а отделена от нее воздушным зазором и свободно стекает под действием силы тяжести в виде тонкой пленки жидкости по сплошной поверхности испарения. Вода испаряется с поверхности пленки, пары воды диффундируют через воздушный зазор и конденсируются на холодной пористой мембране, которая выполняет роль поверхности конденсации и одновременно позволяет отводить образующуюся жидкую фазу из воздушного зазора, препятствуя его блокированию. Таким образом, данный способ сочетает в себе преимущества двух процессов – пленочной дистилляции и мембранной дистилляции. Предложенный ПД-МК способ был исследован в процессе концентрирования водного раствора хлорида натрия при варьировании величины воздушного зазора, температуры разделяемого раствора и хладагента/пермеата. ПД-МК метод демонстрирует высокий поток пермеата (15 кг/м^2·ч) и стабильные транспортные характеристики во времени, даже в присутствии модельных органических загрязнителей (керосин или ПАВ).

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-58-80031

Литература

1. Drioli E., Ali A., Macedonio F. Membrane distillation: Recent developments and perspectives // Desalination. – 2015. – Т. 356. – С. 56-84.
2. Alkhudhiri A., Darwish N., Hilal N. Membrane distillation: A comprehensive review // Desalination. – 2012. – Т. 287. – С. 2-18.
3. Василевский В.П., Голубев Г.С., Борисов И.Л., Еремеев И.С., Волков А.В.. Дистилляционный модуль для концентрирования и опреснения водного раствора и способ концентрирования и опреснения водного раствора с его применением. Патент РФ № 2737524 от 01.12.2020.

УДК 620.22; 678.01

ВЛИЯНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВОЙ САЖИ НА АДГЕЗИЮ МЕТАЛЛ - ПОЛИМЕР В МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИКОВ

Гончаренко Д.В.[1], Кобыхно И.А. [1], Ваганов Г.В. [1,2], Толочко О.В. [1]
[1]Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, 195251, ул. Политехническая, д. 29
[2]Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, г. Санкт-Петербург, В. О. Большой пр. 31
E-mail: honcharenkodmitry@gmail.com

Ключевые слова: металл-полимерные композиты, композиционные материалы, нанокомпозиты, фуллереновая сажа, механические свойства, адгезия

Металл-полимерные композиты (МПК) разрабатывались как материалы, сочетающие в себе преимущества как композитов, наполненных волокнами, так и алюминия [1]. Прочностные свойства МПК, во многом, определяются прочностью адгезионного соединения на границе металл-полимер.

В работах [2, 3] исследовалось влияние углеродных нанотрубок на механические свойства армированных волокном полимеров. Отмечается улучшение механических свойств композитов при введении наночастиц. Но с увеличением концентрации наблюдается эффект насыщения, и при введении частиц более 0,5 свойства снижаются.

В данной работе исследуется влияние введения фуллереновой сажи (ФС) на механические свойства полисульфона и на свойства МПК на его основе.

Для исследования влияния ФС на свойства полимера была изготовлена серия нанокомпозитов, с концентрацией ФС 0,25; 0,5; 1 и 2 масс.%. МПК изготавливалась из алюминиевого сплава АМг6 и препрега на основе базальтовой ткани и полисульфона. В качестве адгезионного слоя выступала наполненная полисульфоновая пленка.

На ИК-спектрах не наблюдалось появление новых пиков, что свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия наночастиц с полимером. Результаты испытания полимерных нанокомпозитов на растяжение показали, что введение ФС до 0,5 масс.% приводит к снижению удлинения до разрыва, при дальнейшем увеличение концентрации на кривых не наблюдалось вынужденной высокоэластичности, а разрушение образцов становилось хрупким. Предел прочности монотонно уменьшался с увеличение концентрации фуллереновой сажи, модуль упругости не изменялся в пределах погрешности эксперимента.

Испытания на адгезионную прочность показали, что при содержании ФС 0,5 - 1 масс.% адгезия резко выросла на 65%, а при увеличении концентрации до 2% снижалась до значений, близких к чистому полисульфону.

Результаты испытаний МПК на изгиб показали, что модуль упругости и предел прочности увеличивается при добавлении наночастиц, до 1 масс.%, а затем резко снижается. Предел прочности и модуль упругости возрастают с 470 МПа до 520 МПа и с 46 ГПа до 54 ГПа соответственно. Полученные результаты хорошо коррелируют с результатами испытаний на адгезию.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90080

Литература

1. Vogelesang LB. Development of fibre metal laminates for advanced aerospace structures/ Vogelesang LB, Vlot A.// Journal of Materials Processing Technology – 2000 – Vol. 103, No 1 – P.1–5;
2. Khoramishad H. An experimental study on the effect of adding multi-walled carbon nanotubes on high-velocity impact behavior/ Khoramishad H, Alikhani H, Dariushi S.// Composite Structures. – 2018 – Vol. 201 – P. 561-569;
3. Hamed A. The effect of multi-walled carbon nanotubes on the mechanical behavior of basalt fibers metal laminates: An experimental study / Hamed A., Reza E-F., Abbas T. // International Journal of Adhesion and Adhesives — 2020. — Vol. 98.

УДК 665.775.4; 502,174.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СБС И АПДДР НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ

Горбатова В.Н.[1], Дударева Т.В.[1], Красоткина И.А.[1], Никольский В.Г.[1], Наумова Ю.А.[2], Полоник В.Д.[3], Егоров Д.Ю.[4]

[1]Федеральный исследовательский центр химической физики им. Семенова РАН, Москва, РФ
[2]МИРЭА – Российский технологический университет, институт химических технологий им. М.В.Ломоносова, Москва, РФ
[3]АО «Рубитрон», Чехов, Московская область, РФ
[4]ООО «Производственно-инжиниринговая компания «АГНИ», Санкт-Петербург, РФ
E-mail: vik21477677@yandex.ru

Ключевые слова: дорожный битум, низкотемпературное растрескивание, динамическое (механическое) стеклование, стирол-бутадиен-стирол, активный порошок дискретно девулканизованной резины

Для повышения качества асфальтобетонного покрытия в широком температурном диапазоне применяют различные модификаторы, такие как, полимеры, эластомеры, и их комбинации. Учитывая, что на 65% территории Российской Федерации температура воздуха опускается до -35°С и ниже, исследование низкотемпературных характеристик применяемых материалов является достаточно важным. В данной работе проводили определение низкотемпературной устойчивости битумных композитов, содержащих полимерные и резиновые модификаторы, с использованием устройства для растрескивания битумного вяжущего (ABCD) и реометра динамического сдвига (DSR-4 mm). Исследования данными методами можно приравнять к статической и динамической нагрузке, которое испытывает дорожное полотно во время эксплуатации [1].

В качестве базового образца выбран битум марки БНД 90/130. Для приготовления полимерно-битумных вяжущих (ПБВ) использовали битум с добавлением 1% индустриального масла (БНД+М). В данную смесь вводили линейный бутадиен-стирольный термоэластопласт (СБС) марки Л 30-01А, в концентрации 3, 5, 7%. Для приготовления «модельных» резинобитумных композитов (РБК) использовали активный порошок дискретно девулканизованной резины (АПДДР), получаемый путем высокотемпературного сдвигового измельчения из отработанных шин [2]. АПДДР вводили в исходный битум в концентрации 7,5; 12.5; 17,5%. Все образцы были подвергнуты кратковременному RTFO старению.

Испытания в статических условиях нагружения по методу ABCD показали, что при введении СБС и АПДДР регистрируемая температура растрескивания снижается практически пропорционально с увеличением концентрации модификаторов. Интересно, что на кривых зависимости деформации от времени для образцов РБК предшествовали небольшие (до 1÷2%) всплески деформации, наблюдаемые в течение нескольких минут перед разрушением образца, тогда как образцы ПБВ мгновенно разрушались с характерным острым углом. Испытания в динамических условиях по методу DSR-4 mm показало, что динамическое (механическое) стеклование, наблюдаемое для немодифицированных образцов битума при -28°С, с введением модификатора смещается в сторону более низких температур или более высоких частот. Модифицированные образцы обладают меньшей жесткостью во всем частотном диапазоне по сравнению с БНД 90/130 и БНД+М, что свидетельствует о их меньшей чувствительности к частотной нагрузке. Также можно сказать что, низкотемпературные характеристики битумных композитов, как с СВС, так и с АПДДР модификаторами, по результатам испытаний (ABCD-test и DSR-4 mm test) аналогичны, когда концентрация АПДДР превышает концентрацию СБС в 3-4 раза.

Благодарность
Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания, тема 0082-2019-0009 (АААА-А20-120021390044-2).

Литература:.

1. Е.А.Ромасюк. Дорожные асфальтополимербетоны с комплексно-модифицированной структурой повышенной усталостной долговечности. Диссертация на соискание ученой степени к.т.н. Макеевка,
2. Berlin, A.A., Dudareva, T.V., Krasotkina, I.A., Nikol’skii, V.G. Recycling of waste rubber and the active powder of discrete devulcanized rubber. // Polymer Science, Series D. Glues and Sealing Materials. 2018, 3 (11), pp.323-2329. DOI 10.3303/CET1865062.

УДК 678.7:541.6

СИНТЕЗ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДИМЕРОВ ПОЛИУРЕТАНЦИАНОБИФЕНИЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФАЗОВОГО ПОВЕДЕНИЯ

Горбачев С.А., Зуев В.В.
Национальный университет ИТМО, Санкт-Петербург, Кронверкский проспект, д.49
E-mail:stas89755@mail.ru

Ключевые слова: Жидкокристаллические полимеры, димерные системы, мезогенные фазы, термотропные полимеры, органический синтез

Полимерные жидкокристаллические соединения представляют собой обширный класс новых материалов. [1] Такие материалы нашли свое развитие в оптоэлектронной техники, в частности в производстве ЖК-дисплеев. Однако развитие оптоэлектронной техники требует понимания структурных факторов, определяющих температурный интервал существования, фазовое поведение, диэлектрические свойства и стабильность компонентов, используемых при их производстве. Первоначальный прогресс в развитии коммерческих жидкокристаллических материалов связан с таким структурным компонентом как цианобифенил. Уретановый фрагмент позволяет ввести в потенциально жидкокристаллические соединения элемент, обеспечивающий формирование межцепных водородных связей, что позволяет стабилизировать жидкокристаллическое состояние, обогатить его фазовую природу. Синтез димеров в соответствии с теоретическим рассмотрением Flory, позволяет на индивидуальных соединениях моделировать поведение полимерных систем. [2-3]

В данном исследовании был произведен синтез набора замещенных 4-оксицианобифенилов с различной длиной алкиленовой части и набор димеров на основе этих соединений, связанных гексаметилендиизоцианатом, биуретом и изоциануратом. Соединения, полученные в данном синтезе, были исследованы методами ИК и ЯМР спектроскопии, поляризационной оптической микроскопии. Показано, что присутствие уретановых групп в димерах приводит к формированию развитой сетки межмолекулярных водородных связей (их доля достигает 80% по сравнению с примерно 25% в низкомолекулярных аналогах). Подобная ситуация приводит к получению высокоплавких систем (с температурами плавления более 280°C), что препятствует формированию стабильной жидкокристаллической фазы. В тоже время низкомолекулярные аналоги являются потенциально смектогенными (формируют структуру смектика С и А), что отличает их от традиционных производных цианобифенилов, которые являются нематогенными.

Установлено, что формирование сетки межмолекулярных водородных связей является определяющим фактором в фазовом поведении жидкокристаллических димеров, определяющим появление смектической жидкокристаллической фазы и ее термическую стабильность.

Литература

1. Блинов Л.М. Жидкие кристаллы: Структура и свойства. - М.: Либроком, 2013. - 480 с.
2. DeMEUSE M.T., Kiss G. Liquid crystal polymers as a reinforcement in high temperature polymer blends // Woodhead Publishing Limited. - 2014. - P. 141-164.
3. Corrie T. Imrie, Geo□rey R. Luckhurst Liquid crystal trimers. The synthesis and characterisation of the 4,4∞-bis[v-(4-cyanobiphenyl-4∞-yloxy)alkoxy]biphenyls // J. Mater. Chem.. - 1998. - №8 (6). - P. 1339-1343.

УДК 678.023.24; 678.023.262; 678.028.6

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОЦЕНКИ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОРОШКОВЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Гордеева И.В.[1], Дударева Т.В.[1], Красоткина И.А.[1], Никольский В.Г.[1], Наумова Ю.А.[2], Синкевич М.Ю.[3], Лобачев В.А.[3]

[1]Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва, ул. Косыгина, 4, 119991

[2]Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), г. Москва, пр. Вернадского, 86, 119454

[3]Акционерное общество «Энерготекс», Курская обл., г.Курчатов, Промышленная зона, а/я 67, РФ, 307250

E-mail: ivgordeeva@bk.ru

Ключевые слова: порошковые эластомерные материалы, высокотемпературное сдвиговое измельчение, активный порошок дискретно девулканизированной резины, сухой рассев на виброгрохоте, лазерная дифракция в водной среде, агломерация порошка

Порошковые эластомерные материалы получили широкое применение в качестве замены первичных каучуков в резиновых смесях, добавки при изготовлении композитных кровельных материалов, резинобитумных мастик, рулонных гидроизоляционных материалов, а также как модификаторы асфальтобетона [1]. При этом одним из важнейших свойств, определяющих возможность применения ПЭМ в указанных областях и при разработке рецептурно-технологических решений при производстве новых материалов, является их средний размер частиц и гранулометрический состав.

ПЭМ, к которым относятся активные порошки дискретно девулканизированной резины (АПДДР), полученные методом высокотемпературного сдвигового измельчения (ВСИ) несортированных изношенных шин и активные резино-полимерные порошки (АРПП), полученные совместным соизмельчением резиновой крошки (РК) и термоэластопласта методом ВСИ, характеризуются развитой поверхностью частиц с макронеоднородностью формы [2]. Именно несферическая форма частиц ПЭМ является основной причиной низкой воспроизводимости результатов оценки гранулометрического состава согласно ASTM D5644 и ISO 13320. Для минимизирования ошибки измерения были разработаны и представлены методические рекомендации по определению гранулометрического состава ПЭМ, полученных методом ВСИ.

В данной работе проведен анализ фракционного состава РК изношенных шин и лицевой части противогазов, полученных измельчением при температуре окружающей среды, АПДДР и АРПП; электронно-микроскопический анализ морфологических особенностей РК и ПЭМ; определены удельная поверхность и индекс агломерации порошков. Исследовано влияние антиагломерирующей добавки на результаты определения гранулометрического состава методами сухого вибрационного просеивания и лазерной дифракции в водной среде.

В результате проведенных исследований было установлено, что частицы АПДДР имеют повышенную, по сравнению с исходным РК, склонность к агломерации при различных типах внешних воздействий. Для оценки распределения частиц ПЭМ по размерам методом лазерной дифракции в водной среде было предложено проведение испытания при концентрации антиагломерирующей добавки (микроволластонита «Miwoll Super 03-96») в образце 12.5%, содержании ПАВ (Dusazin 901) в количестве 1 капля на 100 мг образца и мощности ультразвука 25 Вт. Для проведения сухого рассева ПЭМ на вибросите рекомендуется использовать в пробе антиагломерирующую добавку в концентрации не менее 2-3%.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ ХФ РАН 0082-2019-0009. Государственный регистрационный номер АААА-А20-120021390044-2.

Литература

1. Berlin, A.A. Problems of effectiveness evaluation of modifiers introduced into asphalt concrete mixtures according to «Russian dry process» / A.A. Berlin, V. G. Nikolskiy, I. A. Krasotkina, T. V. Dudareva, et.al. // Vse Materialy. Entsiklopedicheskii Spravochnik. – 2021. – Vol. 2. – P. 2-9.
2. Nikolskii, V.G. Development and properties of new nanomodifiers for road pavement / V.G. Nikolskii, T.V. Dudareva, I.A. Krasotkina, et.al. // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2014. – Vol. 8 (4). – P. 577-583. https://doi.org/10.1134/S1990793114040071

УДК 547.458.7

ГИДРОГЕЛИ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ С ПОЛИМЕРНЫМИ КИСЛОТАМИ ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ.

Горшкова М.Ю., Волкова И.Ф., Григорян Э.С.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, 119991, Москва, Ленинский пр-т, 29.
E-mail: mgor@ips.ac.ru

Ключевые слова: гидрогели, полиэлектролиты, интерполимерные комплексы, ИК-спектроскопия, набухание, системы доставки лекарств.

Альгинат натрия - полисахарид, выделяемый из бурых водорослей, нетоксичный, биосовместимый, биодеградируемый, обладающий мукоадгезионными свойствами - является перспективной основой для создания продуктов биомедицинского применения, в том числе, систем доставки лекарственных веществ. Наиболее распространенной формой применения этого полисахарида являются гидрогели, сетки в которых сформированы либо ионными сшивками при взаимодействии карбоксильных групп, содержащихся в каждом звене полисахарида, с ионами поливалентных металлов, либо за счет образования ковалентных связей. Оба способа имеют недостатки: ионные сшивки не обеспечивают достаточной стабильности гелей в физиологических условиях; во втором случае необходимо проведение модификации полисахарида или применение полифункциональных реагентов и органических растворителей, что может вызывать проявление токсичности геля. Альтернативным способом получения стабильных систем представляется использование для их создания интерполиэлектролитных комплексов (ИПК). Ранее нами [1] были получены гидрогели на основе альгината натрия с чередующемся сополимером малеинового ангидрида с метилвиниловым эфиром (МВЭМА) – коммерческое название Gantrez™. Наличие значительного количества гидроксильных групп в альгинате натрия, а также ангидридных и карбоксильных групп в МВЭМА создает основу для формирования ИПК этих полимеров. Возможность образования ИПК, их структура и свойства определяются в первую очередь строением исходных макромолекул, количеством групп, способных к взаимодействию, длиной цепей полимеров, а также соотношением компонентов ИПК.

Цель настоящей работы заключалась в изучении влияния структуры поликислот, а именно, плотности заряда полимерных цепей на свойства их ИПК с альгинатом натрия. В качестве поликислот наряду с МВЭМА были использованы полиакриловая кислота и гидролизованный сополимер дивинилового эфира с малеиновым ангидридом (ДИВЭМА). Исследование полученных гелей методом ИК-спектроскопии позволяет заключить, что именно водородные связи обеспечивают формирование ИПК, причем увеличение температуры обработки гелей вызывает перестройку их структуры: в гелях, полученных при температуре 80°С. водородные связи формируются с участием меньшего числа молекул воды. Изучено влияние соотношения компонентов, длины цепи сшивающего агента и условий сшивки на свойства гелей. Степень набухания гелей в зависимости от условий их получения изменялась в широких пределах. Повышение температуры обработки гелевых пленок приводило к некоторому уменьшению степени их набухания, но увеличивало стабильность и сохранение целостности геля в растворе. На примере сополимера ДИВЭМА показано, что увеличение молекулярной массы поликислоты повышает плотность сшивки геля. Для гелей, обладающих стабильностью в физиологических условиях, степень набухания составляла 10 - 16 Показано, что изменение условий получения гелей - температурного режима сшивки и длины цепи сшивателя- определяют формирование гелей различной структуры, что, в свою очередь, позволяет регулировать скорость выделения лекарства. Полученные гидрогели представляются перспективными для разработки биомедицинских материалов - инъекционных систем доставки лекарств, трансдермальных систем, раневых покрытий, бактерицидных покрытий для катетеров и имплантов.

Благодарность
Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН. Авторы благодарят сотрудников АО «Институт Пластмасс» Молоткову Н.Н и Шелонину И.М. за измерение и анализ ИК-спектров.

Литература

1. Горшкова М.Ю., Волкова И. Ф., Григорян Э. С., Валуев Л. И. Интерполимерные комплексы альгината натрия pH-чувствительные носители лекарственных веществ // Высокомолекулярные соединения, Серия Б. – 2020. Т.62. - № 6. - С. 458-464.

УДК 544.476:661.183.123.2

КРИОФИЛАКТИЧЕСКИЕ СРЕДЫ НА ОСНОВЕ ПЕКТИНОВЫХ ОЛИГОСАХАРИДОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Горшкова Р.М.[1], Слободова Д.А.[1,2,3], Панков С.А.[1], Новосёлов Н.П.[3]

[1]НОЦ «Физхимбиофарм» государственного университета «Дубна», г. Дубна, ул. Университетская д.19

[2]ООО «МЕЗОН», г. Дубна, ул. Университетская д.19

[3]Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18

E-mail: gorshkova.raisa@gmail.com

Ключевые слова: пектиновые олигосахариды, криофилактические среды, реология, биологическая активность.

Решением проблемы стабильности функциональных лекарственных препаратов (ЛП) в жидкой форме при хранении в широком диапазоне температур, а именно инфузионных растворов, является введение в их состав пектиновых олигосахаридов (ОС) и криофилактических сред на их основе, обладающих крио- и термопротекторными свойствами, а также собственной биологической активностью, био- и гемосовместимостью.

Для получения пектиновых поли- и олигосахаридов из яблочных выжимок и альбедо помело был использован метод комбинированного фракционирования, преимуществом которого является возможность разделения раствора-гидролизата, непосредственно в процессе экстрагирования, на восемь фракций, отличающихся по физико-химическим параметрам и молекулярно-массовым характеристикам.

Реологические характеристики растворов пектиновых олигосахаридов изучены на реометре MCR301 фирмы «Anton Paar» в двойном цилиндрическом измерительном узле DG26.7-SN4044 (DIN 54453) и простом цилиндрическом измерительном узле CC17-SN11329 (ISO 3219) в сдвиговом и динамическом режимах. Установлено, что результаты всех проведенных динамических тестов полностью коррелируют со сдвиговыми тестами в соответствии с правилом Кокса-Мерца – динамическая вязкость (действительная часть комплексной вязкости) равна сдвиговой при условии равенства значений скорости деформации ($с^{-1}$) и круговой частоты (рад/с). Для всех веществ после замораживания и нагревания реологические характеристики не изменяются, что свидетельствует о неизменности состава.

Для создания фармакологически активной криофилактической среды (КриоС) были взяты растворы ОС с оптимальной концентрацией 6,0 %, приводящей к возрастанию разницы между температурами максимума скорости образования критических зародышей и линейной скорости роста кристаллов, отвечающих за стеклование системы. В качестве основного действующего вещества были выбраны полимеры медико-биологического назначения растительного и синтетического происхождения. Для придания криофилактической среде осмолярности, схожей с осмолярностью крови, в качестве вспомогательных веществ были выбраны растворы хлорида натрия и ацетата натрия в различных концентрациях. В зависимости от концентрации хлорида натрия, были созданы изотонические, гиперосмолярные и гипоосмолярные инфузионные растворы и изучены их характеристики.

Установлено, что, как гиперосмолярные, так и изотонические растворы на основе КриоС обладают оптимальным значением температуры замерзания минус 17,2 ^{o}C и минус 13,0 ^{o}C, соответственно, что подтверждает целесообразность их использования для создания инфузионных растворов, устойчивых к воздействию экстремальных температур.

Была изучена стабильность инфузионных растворов на основе криофилактических сред при прохождении многократных циклов замораживания (минус 50 ^{o}C) – оттаивания – нагревания (+ 50 ^{o}C). Установлено, что растворы на основе КриоС сохраняют постоянное значение молекулярной массы на протяжении многократных циклов замораживания – оттаивания – нагревания. При этом у фармакопейных препаратов сравнения резкое снижение молекулярной массы происходило при двух-трехкратном замораживании – нагревании.

Созданные растворы были испытаны в условиях in vivo на модели тяжёлого геморрагического шока у мелких и крупных лабораторных животных. Доказано, что инфузия опытных образцов инфузионных растворов обеспечивает быстрое наступление устойчивой стабилизации гемодинамики у биообъектов с острой массивной кровопотерей, превышающей 50,0% объёма циркулирующей крови. Таким образом, пектиновые олигосахариды могут быть использованы для создания фармакологических криофилактических сред и препаратов в жидкой лекарственной форме, стабильных в широком диапазоне температур.

УДК 541

АЛЬГИНАТ КАЛЬЦИЯ, КАК ОСНОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ МЕДИЦИНСКИХ ПОКРЫТИЙ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ

Грехнёва Е.В., Любимова М.А., Кудрявцева Т.Н., Шериева М.Л., Ефанов С.А.
Курский государственный университет, Курск, ул. Радищева 33
e-mail: grekhnyovaev.@yandex.ru

Ключевые слова: альгинат натрия, раневые покрытия, кросс-линкер, пластификатор, пролонгированное действие.

В настоящее время соли альгиновой кислоты уже нашли свое применение для создания перевязочного материала, хотя, по нашему мнению, недостаточно широко [1]. В частности, компанией Pharmaplast S.A.E. (Египет) выпускается абсорбирующая альгинатно-гидроколлоидная раневая повязка Fibroclean Ag. Данная повязка содержит до 75% альгинатов [2]. В данной работе нами исследована возможность использования альгината натрия в качестве единственного полимера для создания пленочных и губчатых раневых покрытий.

В связи с очевидной перспективностью альгината натрия для изготовления раневых покрытий представлялось интересным изготовить модели пленочных повязок, обладающие различными характеристиками с целью их применения для различных типов раневых поверхностей. Основным свойством такой повязки является ее впитывающая способность, при этом материал повязки должен обладать определенной устойчивостью к растворению. С этой целью использовалась частичная сшивка исходного альгината хлористым кальцием, который использовался в качестве кросс-линкера. Глубина сшивки (определяемая количеством сшивающего агента) обуславливает скорость деградации материала повязки, а также ее физические и зксплуатационные характеристики. Для полученных пленок были определены: скорость растворения, водопоглощение, линейное набухание, а также прочность на изгиб и установлено влияние количества сшивающего агента на указанные выше характеристики.

Получение прозрачных, эластичных пленок без визуальных деффектов возможно только при введении в рецептуру пластификатора, в качестве которого изучалось влияние глицерина, ПЭГ-400, ПЭГ-1500, а также ди-, три- и тетраэтиленнгликолей. Показано, что введение в состав пленки глицерина в количестве не менее 50% от массы полимера обеспечивает получение пленок с высокими потребительскими характеристиками. Важным показателем, влияющим на оранолептические свойства пленок является условия высушивания полимерной композиции. Нами разработана программа сушки, суть которой заключается в постепенном повышении температуры в течение 5-6 часов. В результате получаются гибкие эластичные и гладкие на ощупь пленки.

Морфологию поверхности, а также равномерность распределения компонентов в структуре пленки проверяли методом электронной микроскопии (FEI Quanta 600 FEG) с рентгено-флуоресцентной приставкой, позволяющей проводить элементный анализ образца. Глубину сшивки оценивали методом инфракрасной спектроскопии с использованием ИК - Фурье-спектрометра «ФСМ 1201» на приставке МНПВО (многократного нарушенного полного внутреннего отражения). Кинетику выхода действующего вещества из пленки изучали методом УФ-спектроскопии, на спектрофотометре Shimadzu UV 1800.

В результате работы доказано определяющее влияние степени степени сшивки и молекулярной массы исходного полимера на скорость высвобождения действующего вещества. Показано влияние природы и количества пластификатора, а также программы сушки образцов на органолептические свойства пленок. Показано, что природа действующего вещества существенно не влияет ни на профиль его выхода из пленки, ни на другие потребительские свойства пленок.

Литература

1. Ozaki C.K., Hamdan A.D., Barshes N.R. et al. Prospective, randomized, multi-institutional clinical trial of a silver alginate dressing to reduce lower extremity vascular surgery wound complications. J Vasc Surg – 2015. – Vol. 61, No. 2. – P.419–27.
2. Бублик Е.В., Коршунова Ю.В., Крупинова Ю.А., Морозова О.А. Патогенетические аспекты местного лечения синдрома диабетической стопы. новая альгинатная повязка fibroclean ag: какие преимущества? Раны и раневые инфекции // Журнал имени проф. Б.М. Костючёнка. 2015 № 2(1). С. 20-25

УДК 541

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СПОСОБОВ СОЗДАНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ НАПРАВЛЕННОГО ДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Грехнёва Е.В., Кудрявцева Т.Н., Жаббарова А.Ш., Кометиани И.Б.
Курский государственный университет, Курск, ул. Радищева 33
E-mail: grekhnyovaev.@yandex.ru

Ключевые слова: микрокапсулирование, готовые лекарственные формы, сополимеры метилметакрилата, простая коацервация, распылительная сушка.

Полимеры выпускаемые немецким концерном «Evonik Röhm GmbH» под торговой маркой Eudragit® уже достаточно давно применяются в фармацевтическом производстве в основном для создания лекарственных форм направленного действия. В настоящее время примерами лекарственных препаратов при производстве которых используются указанные полимеры являются буденофальк (кишечнорастворимые гранулы), дона (таблетки в пленочной оболочке), метинол ретард (таблетки пролонгированного действия), финлепсин (таблетки пролонгированного действия) и др.

Таким образом, совершенствование способов микрокапсулирования лекарственных веществ (ЛВ) в полимеры Eudragit® с целью придания им способности адресно высвобождаться в определенных участках ЖКТ является достаточно актуальной задачей. В нашей работе показана возможность получения микрокапсул ЛВ, относящихся к различным классам в сополимерах метакриловой кислоты, физико-химическим и физическим методами.

Вещества, используемые для капсулирования: акридонуксуснуая кислота, фурацилин, тетрациклин, дибазол, парацетамол и метронидазол относятся к различным классам химических соединений и обладают различным фармакологическим действием. Среди них – антибиотики широкого спектра действия, анальгетики, антибактериальные, спазмолитические, имуномоделирующие, антипротозойные, противовирусные, иммуностимулирующие, противовоспалительные средства. В качестве материала оболочки использовали полиметилметакрилат-ко-метакриловую кислоту и полиметилметакрилат-ко-этилакрилат.

Физико-химический метод микрокапсулирования, основанный на простой коацервации включает в себя стадии диспергирования ЛВ в растворе неионогенного ПАВ, растворения полимера в подходящем растворителе (в нашем случае использовали ацетон) и постепенное и поочередное добавление раствора полимера и раствора ПАВ к дисперсии ЛВ [1]. В результате такой программы капсулирования на выходе получаем мелкие (до 5 мкм), полностью покрытые оболочкой капсулы ЛВ.

Физический метод получения микрокапсул был реализован на распылительной сушилке Nano Spray Dryer B-90 от компании BUCHI при температуре 60^0С на мембране с размером пор – 7 мкм. Скорость подачи образца, скорость подачи газа-осушителя, а также мощность небулайзера подбирались в зависимости от типа капсулируемого вещества. Для подготовки образца к процессу распылительной сушки дисперсию ЛВ в растворе полимера подвергали дополнительному диспергированию в течение 20мин. в условиях ультразвуковой ванны ВУ-09-«Я-ФП»-03, после чего, она подавалась на насосный модуль сушилки.

В результате показано, что оба метода приводят к достижению желаемого результата, однако капсулы, получаемые методом распылительной сушки отличаются меньшими размерами (до 3 мкм), более правильной шарообразной формой и меньшей полидисперсностью. При этом, следует отметить крайне низкую производительность именно этого типа сушилки (50-100 мкг/ч). Физико-химический метод или метод замены растворителя требует применения надежного способа диспергирования системы в течение всего процесса для предотвращения слипания формирующихся микрокапсул и четкого выдерживания режима осаждения. Для диспергирования системы нами использовалось перемешивание на магнитной либо верхнеприводной мешалке, или ультразвукове диспергирование. Микрокапсулы полученные этим методом отличаются неправильной формой, высокой степенью полидисперсности, однако, при этом производительность метода регулируется лишь объемом реактора и мощностью перемешивания. Также показано влияние способа получения микрокапсул на профиль выхода и скорость высвобождения ЛВ из капсул.

Литература

1. Грехнева Е.В., Кудрявцева Т.Н. Способ получения фармацевтических лекарственных форм на основе сополимеров метилметакрилата / патент на изобретение № 2747401 опубл. 04.05.2021.

УДК 541.64

КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Гришин Д.Ф.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского
Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.
E-mail: grishin@ichem.unn.ru

Ключевые слова: синтез полимеров, радикальная полимеризация, макромолекулярный дизайн.

Контролируемый синтез макромолекул в условиях радикального инициирования относится к числу приоритетных направлений развития современной полимерной химии [1]. Неслучайно, начиная с середины 90-х годов прошлого века по настоящее время, по указанной тематике опубликовано более 30 000 статей, а также получено свыше 4 000 патентов [2]. Высокий интерес к данному направлению полимерной науки, в основе которого лежат процессы обратимого обрыва и обратимой передачи цепи, обусловлен исключительно широкими возможностями, которые контролируемая радикальная полимеризация открывает в плане целенаправленного регулирования молекулярных масс и молекулярно-массового распределения полимеров, их строения и структуры, а также важнейших физико-химических свойств и характеристик [3].

Настоящее сообщение посвящено краткому критическому анализу основных тенденций современного развития концепции контролируемой радикальной полимеризации как наиболее эффективного метода синтеза гомо- и сополимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и свойствами. Наряду с последними достижениями, связанными с тремя классическими вариантами осуществления контролируемого синтеза макромолекул (обратимое ингибирование, обратимая передача цепи и перенос атома в присутствии металлокомплексов), особое внимание уделено рассмотрению перспектив применения фотоинициирования и фотокатализа в процессах контроля молекулярно-массовых характеристик и структуры гомо- и сополимеров. Указанный подход, активно разрабатываемый в последние годы, фактически приближает методы синтетической химии полимеров к химическим процессам, протекающим в живых системах, использующих энергию видимого света для синтеза высокомолекулярных соединений.

Проанализированы возможности контролируемой радикальной полимеризации в плане направленного синтеза ди- и три-*блок*-сополимеров и других макромолекулярных структур на основе широкого круга мономеров.

Рассмотрены перспективы и конкретные примеры практического применения методов контролируемой радикальной полимеризации для синтеза промышленно значимых и высокотехнологичных полимеров, включая полимерные композиционные материалы, биополимеры и полимеры медицинского назначения, а также присадки к топливам и маслам, фоторезисты и другие высокомолекулярные продукты современной химии.

Благодарность
Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00150).

Литература

1. Гришин Д.Ф., Гришин И.Д. Современные тенденции контролируемого синтеза функциональных полимеров: фундаментальные аспекты и практическое применение // Успехи химии. – 2021. – Т. 90. – № 2. – С. 231-264.
2. Corrigan, N. Reversible-deactivation radical polymerization (Controlled/living radical polymerization): From discovery to materials design and applications / N. Corrigan, K. Jung, G. Moad, G.J. Hawker, K. Matyjaszewski, C. Boyer // Progress in Polymer Science. – 2020. – Vol. 111. Article number 101311.
3. Grishin D.F., Grishin I.D. Mechanisms of Polymerization. Chapter II in monograph: “Polymeric Materials for Clean Water”. Springer. 2019. P. 7-58.

УДК 541.64

КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С ПЕРЕНОСОМ АТОМА В СИНТЕЗЕ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ СОПОЛИМЕРОВ ОСНОВЕ АКРИЛОНИТРИЛА

Гришин И.Д., Стахи С.А., Гришин Д.Ф.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, проспект Гагарина, 23
E-mail: knyaseva2012@yandex.ru

Ключевые слова: контролируемая радикальная полимеризация, акрилонитрил, сополимеры, метилакарилат, диметилитаконат

Одним из наиболее востребованных в настоящее время композиционных материалов, получаемых на основе полимеров, являются углепластики. Легкость, прочность, высокие химическая и термическая стабильность делают указанные материалы незаменимыми в аэрокосмической области, транспорте, высокотехнологичном строительстве, медицине и других областях. Основным компонентом рассматриваемых материалов является углеродное волокно, получаемое в промышленности путем высокотемпературной обработки сополимеров на основе акрилонитрила. С учетом того, что механические и другие характеристики углеродных волокон в значительной степени зависят от молекулярно-массовых параметров и состава исходных полиакрилонитрильных (ПАН) прекурсоров, разработка эффективных методов получения последних является одной из наиболее актуальных задач в области химии углеродных композитов.

Среди современных методов получения полимеров с заданным составом и молекулярно-массовыми характеристиками наиболее перспективной с точки зрения применения в области сополимеризации акрилонитрила является контролируемая радикальная полимеризация с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP). Его достоинством является простота интеграции в современные производственные цепочки получения ПАН-прекурсора, а также широкий спектр предложенных к настоящему времени каталитических систем, позволяющий вовлекать в процесс различные мономеры.

В рамках данной работы нами была проведена оптимизация медьсодержащих каталитических систем для с целью разработки эффективных методов получения сополимеров акрилонитрила, представляющих практический интерес в качестве прекурсоров углеродных волокон. В роли комплексообразующих лигандов использовали трис(2-пиридилметил)амин (ТПМА), трис[2-(диметиламино)этил]амин (ТДМАЭА), 2,2'-бипиридин (БПИ) и ряд других азотсодержащих соединений. Процесс полимеризации инициировали моно- и бифункциональными галогенсодержащими инициаторами (схема 1)

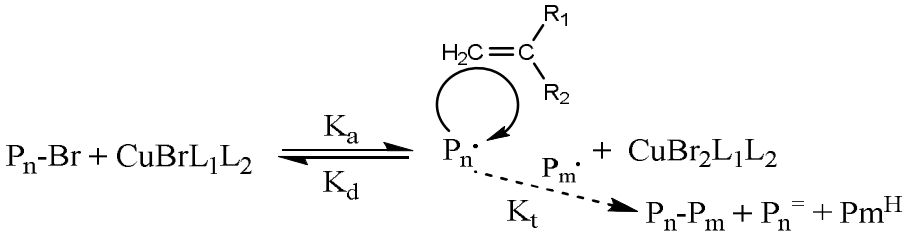


Схема 1. Синтез сополимеров акрилонитрила методом ATRP.

Проведенные эксперименты показали, что процесс сополимеризации сопровождается ростом среднечисленных значений молекулярной массы с конверсией в соответствии с теоретически рассчитанными значениями. Наблюдается образование полимеров с коэффициентами полидисперсности, не превышающими 1,5, типичные для контролируемых процессов.

В плане решения основной проблемы контролируемой радикальной полимеризации, связанной с низкой скоростью процесса, предложено использовать тандемные каталитические системы, содержащие в своем составе два катализатора, отличающиеся активностью. Предложенный подход позволил сократить время достижения высоких степеней превращения, что важно с точки зрения практического применения разработанных систем. Установлено, что еще одним эффективным способом увеличения скорости процесса и молекулярной массы получающихся сополимеров является использование бифункциональных инициаторов.

Предложенные системы могут быть использованы для синтеза высокомолекулярных узкодисперсных образцов гомо- и сополимеров полиакрилонитрила со значением среднечисленной молекулярной массы более 100 кДа, являющихся перспективными прекурсорами высокопрочных углеродных волокон.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 18-43-52016).

УДК 541.64:536.4:546.185-325

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПАРОПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН

Давлетбаева А.Р., Закиров И.Н., Сазонов О.О., Давлетбаева И.М.
Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, ул. Карла Маркса д.68
E-mail: zakirovilyas1996@gmail.com

Ключевые слова: термостойкость, термическое поведение, полиуретаны, паропроницаемые мембраны, полиуретановые иономеры.

С развитием мембранной науки полимерные паропроницаемые мембраны стали незаменимым материалом при производстве защитной одежды и обуви, медицинского оборудования, сложной электроники и строительных материалов. Наиболее перспективным классом полимерных материалов для этих целей являются полиуретановые иономеры поскольку они обладают высокой термостойкостью, хорошими физико-механическими характеристиками и стойкостью к воздействию сред различной природы.

Ранее в работах [1,2] были синтезированы полиуретановые иономеры на основе аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты (АЭФК-ПУ) и подробно изучено их термическое поведение. Было установлено, что полученные полиуретаны обладают высокой термостойкостью, на которую значительное влияние оказывает количество мольного избытка *орто*-фосфорной кислоты относительно триэтаноламина при синтезе аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты (АЭФК).

Целью данной работы является получение АЭФК-ПУ при различном содержании нелетучих веществ (СО).

Согласно термогравиметрическому анализу АЭФК-ПУ (табл.) содержание нелетучих компонентов при синтезе АЭФК-ПУ оказывает значительное влияние на их термическое поведение. Более высокая термостабильность в высокотемпературной области образцов АЭФК-ПУ, полученных при СО = 100 мас.%, может свидетельствовать о кластеризации иономерной фосфорорганической составляющей.

Таблица. Характеристики термостойкости для АЭФК-ПУ

Полиуретан	СО = 60 мас.%				СО = 100 мас.%			
	$T_{5\%}$, °C	$T_{10\%}$, °C	$T_{50\%}$, °C	Кокс при 600 °C, мас.%	$T_{5\%}$, °C	$T_{10\%}$, °C	$T_{50\%}$, °C	Кокс при 600 °C, мас.%
АЭФК-3-ПУ	278	292	369	5	271	284	394	2
АЭФК-6-ПУ	280	294	383	5	263	284	401	6
АЭФК-9-ПУ	265	282	375	8	244	269	381	10

Исследованы зависимости паропроницаемости фосфорорганических полиуретановых иономеров в зависимости от содержания нелетучих компонентов в реакционной системе. Показано, что увеличение СО ведет к росту значений паропроницаемости.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-51001)

Литература

1. Davletbaeva, I.M. Polyurethane ionomers based on amino ethers of orto-phosphoric acid / I. M. Davletbaeva, O. O. Sazonov, A. R. Fazlyev, R. S. Davletbaev, S. V. Efimov, V. V. Klochkov // RSC Advances. – 2019. – Vol. 9. – No. 32. – P. 18599-18608.
2. Davletbaeva, I.M. Thermal behavior of polyurethane ionomers based on amino ethers of orthophosphoric acid / I. M. Davletbaeva, O. O. Sazonov, A. R. Fazlyev, I. N. Zakirov, R. S. Davletbaev, S. V. Efimov, and V. V. Klochkov // Polym. Sci. Ser. A. – 2020. – Vol. 62. – No. 5. – P. 458–469.

УДК 541.64:66.095.26

СШИТЫЕ (ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАН-ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОКСИД)-ПОЛИИЗОЦИАНУРАТНЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ ДЛЯ СОРБЦИИ И МЕМБРАННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ

Давлетбаева И.М.[1], Джаббаров И.М.[1], Зарипов И.И.[1], Гумеров А.М.[1], Давлетбаев Р.С.[2]
[1]Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, ул. Карла Маркса д.68
[2]Казанский национальный исследовательский технический университет, Казань, 420111 Карла Маркса 10
E-mail:davletbaeva09@mail.ru

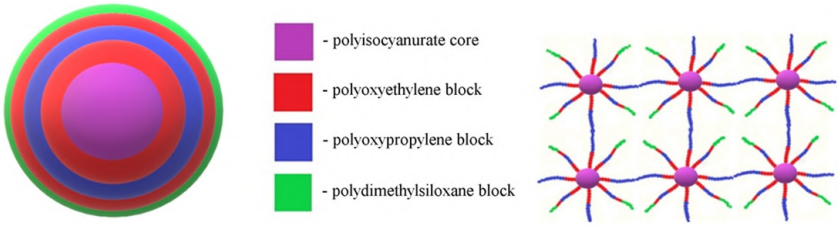
Ключевые слова сополимеры оксидов пропилена и этилена, полидиметилсилоксана и полиизоциануратов, сорбция, мембранное газоразделение.

Блок-сополимеры амфифильной природы в настоящее время привлекают усилия исследователей в связи с их способностью к формированию разнообразных надмолекулярных структурных образований. В этом ряду следует выделить полиорганосилоксановые блок-сополимеры. Широкие возможности управления как макромолекулярной, так и надмолекулярной структурой связаны с мультиблок-сополимерами, получаемыми на основе терминированных калий-алкоголятными группами три-блок-сополимеров оксидов пропилена и этилена (ППЭГ), 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) и октаметилциклотетрасилоксана (D_4)

В данной работе исследовано взаимодействие ППЭГ с октаметилциклотетрасилоксаном, в ходе которого происходит инициированное калий-алкоголятными группами полиприсоединение D_4. Установлено мольное соотношение ППЭГ, D_4 и ТДИ, при которых полимерные цепи упаковываются в надмолекулярную структуру «ядро-оболочка».

Было показано, что при относительном высоком мольном избытке ТДИ относительно ППЭГ в полимерной матрице образуются полиизоцианураты, которые составляют «ядро» в надмолекулярной структуре «ядро-оболочка». При этом, соотношение размеров полиизоциануратного «ядра» и мульти-блок-сополимерной «оболочки» в структуре «ядро-оболочка» позволяет осуществиться микрофазному разделению полиоксиэтиленового (ПОЭ), полиоксипропиленового (ПОП) и полидиметилсилоксанового (ПДМС) сегментов.

Благодаря тому, что образующаяся при этом полидиметилсилоксановая составляющая не имеет непосредственного связывания с полиизоциануратным жестким «ядром», а располагается по периферии надмолекулярной структуры, построенной по типу «ядро-оболочка», она вытягивает на все большее расстояние от «ядра» макроцепь ППЭГ. В результате первый слой «оболочки» состоит из ПОЭ сегментов, непосредственно связанных с полиизоциануратным жестким «ядром». Следующим идет слой ассоциированных ПОП сегментов. Концевые ПОЭ сегменты, на концах которых произошло инициированное раскрытие октаметилтетрасилоксановых циклов, вытягиваются из общего гибкоцепного клубка ППЭГ ввиду его термодинамической несовместимости с полидиметилсилоксановой составляющей цепи МБС.



Установлено, что эффективность сорбции органических реагентов усиливается с увеличением толщины полидиметилсилоксановой составляющей «оболочки» и уменьшением размеров полиизоциануратного «ядра». Использование амфифильных производных кремнезема (ASiP) в качестве структурирующего модификатора ведёт к заполнению возникающего здесь свободного объема полидиметилсилоксановой составляющей и улучшению газотранспортных свойств полученных полимеров.

Использование полученных полимеров в качестве подложки для органических реагентов представляет перспективу повышения эффективности полевых методов химического тестирования и анализа, включая анализ состава, обнаружение следов загрязнения, идентификацию неизвестных компонентов и другие исследования.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-03-00280.

УДК 621

АНАЛИЗ МЕТОДОВ 3D ПЕЧАТИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ЛИТЬЕВОМ ПРОИЗВОДСТВЕ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МАСТЕР-МОДЕЛЕЙ

Дворянкин А.О.
Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ), г. Москва, Ленинградский пр., 64
E-mail: alol113@yandex.ru

Ключевые слова: аддитивные технологии, 3D печать, параметры 3D печати, предел прочности, мастер-модели.

Основной технологией производства деталей дорожных и транспортно-технологических машин, где наиболее целесообразно использовать аддитивные технологии, является литье. Как правило в литье оснастка, для изготовления отливки является разовой и изготавливается под каждую деталь индивидуально, в следствии чего нецелесообразно создавать технологическую оснастку под серийное производство детали. Применение аддитивных технологий, а именно 3D печати, позволит сократить время производства отливки на изготовление литейной оснастки под серийное или массовое производство, либо вовсе от нее отказаться [1-2].

В качестве основных технологии 3D печати, которые целесообразно применять совместно с литьем в машиностроении стоит выделить следующие четыре технологии [2-4]:

1. Технология изготовления песчаных форм (Binder Jetting). Суть данной технологии заключается в послойном спекании плакированного песка лазерным лучом и послойном нанесении связующего состава. Для реализации данной технологии может быть использован широкий спектр связующих материалов. Песчаные формы готовы к заливке метала сразу после печати. Недостатком данной технологии является низкая прочность изготовленных форм, высокая стоимость оборудования и длительность замены материала.
2. Технология SLS (Selective Laser Sintering). Суть данной технологии заключается в послойном спекании лазерным лучом, температурой от 100 до 120°С полистирольного порошка по контуру выбранной модели, до момента ее полного построения. Данная технология позволяет изготавливать модели любой геометрической формы и размеров с высокой прочностью и качеством поверхности. Недостатком данной технологии является высокая стоимость материалов и оборудования, необходимость печатать модель под каждую отливку и возможность коробления детали ввиду температурных деформаций.
3. Технология SLA (стереолитография). Суть данной технологии заключается в получении 3D моделей за счет отверждения фотополимерных смол под действием ультрафиолетовых лучей. Преимуществом данной технологии является простота обработки изготовленных моделей и возможность использования изготовленной модели в качестве готового изделия. Недостатком данной технологии является токсичность расходных материалов, в следствии чего требуется использование герметичных камер построения и высокая стоимость оборудования.
4. Технология FDM – является наиболее распространенной технологией 3D печати. Ее суть заключается нанесении по контуру раннее спроектированной детали, расплавленной проволоки, как правило из ABS или PLA пластика. Данная технология позволяет изготавливать модели любой сложности с высокой точностью построения и качеством поверхности при минимальных затратах. Недостатком данной технологии является необходимость использования поддерживающего материала при печати мастер-модели, а также коробление мастер-модели при некорректном выборе режимов печати.

Таким образом, основной технологией, которую целесообразно использовать совместно с литьем в машиностроительном производстве является технология FDM, так как она позволяет при минимальных затратах достичь наилучшего показателя качества изготавливаемой детали.

Материал подготовлен в рамках научных исследований по проекту №FSFM-2020-0011.

Литература

1. Зорин В.А. Надежность механических систем. – М.: Изд-во «ИНФРА-М», 2015. – 380с
2. Нефелов И.С., Баурова Н.И. Определение стойкости соединений изделий из пластмасс, изготовленных с применением аддитивных технологий, к воздействию отрицательных температур // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2021. – №1. – С. 23-27.
3. Рудской А.И., Баурова Н.И. Технологическая наследственность при производстве и эксплуатации конструкционных материалов // Технология металлов. – 2019. – № 2. – С. 2-10.
4. Баурова Н.И. Модели долговечности клеевого материала с применением аппарата теории катастроф // Клеи. Герметики. Технологии. – 2008. – № 10. – С. 20-23.

УДК 547.995.12 + 691.175.5.8

НЕТКАНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ХИТОЗАНА С ПОЛИЭФИРАМИ ДЛЯ РЕГЕНЕРАТИВНОЙ МЕДИЦИНЫ

Демина Т.С.[1,2], Курьянова А.С.[2], Больбасов Е.Н.[3], Бикмулина П.Ю.[2], Ефремов Ю.М.[2], Кошелева Н.В.[2], Твердохлебов С.И.[3], Тимашев П.С.[2], Акопова Т.А.[1]

[1]Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Профсоюзная улица, д. 70

[2]Институт регенеративной медицины, Первый МГМУ имени И.М. Сеченова Минздрава России, Москва, 119991, ул. Трубецкая, д.8,

[3]Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050, пр. Ленина, 30,

E-mail: detans@gmail.com

Ключевые слова: нетканые материалы, хитозан, полилактид, поликапролактон, механохимия, электроформование, регенеративная медицина.

Биодеградируемые и биосовместимые нетканые микроволокнистые материалы являются одной из наиболее распространенных форм материалов для тканевой инженерии и могут использоваться в качестве временного каркаса для адгезии и роста клеток в процессе формирования новой биоткани для замещения поврежденных или утраченых тканей/органов. При создании таких материалов очень важно контролировать их структуру и свойства, что возможно путем регулирования состава и метода формования. С учетом жестких требований, предъявляемых к материалам для тканевой инженерии, в большинстве случаев необходимо комбинировать несколько типов полимеров.

Целью работы является получение и исследование нетканых микроволокнистых материалов из привитых сополимеров хитозана с олиго/полиэфирами, в т.ч. содержащих белки; оценка влияния состава, метода (электроформование или аэродинамическое формование) и условий формования на морфологию и свойства нетканых материалов. Привитые сополимеры получали методом твердофазного реакционного смешения природных (хитозан, коллаген, желатин) и синтетических (олиго-/полилактид, поликапролактон) полимеров [1–3]. Нетканые материалы получали методами электроформования или аэродинамического формования из стабильных в хлороформе фракций сополимеров и оценивали их морфологию, деформационно-прочностные свойства, химический состав объема и поверхности, а также цитосовместимость.

Волокна в нетканых материалах из сополимеров имели более широкое распределение по диаметру (1-20 мкм), чем при формовании из растворов гомополимеров полиэфира. Аэродинамическое формование позволяет получать материалы с более развитой морфологией, чем в случае электроформования, но более требовательно к условиям формования и в случае сополимеров не всегда удается получить бездефектные нетканые материалы. Наличие природных фргаментов в нетканых материалах из сополимеров обеспечивает их повышенную цитосовместимость по отношению к различным линиям клеток.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 18-29-17050.

Литература

1. Demina T.S., Kuryanova A.S., Aksenova N.A., Shubnyy A.G., Popyrina T.N., Sokovikov Y.V., Istranova E.V., Ivanov P.L., Timashev P.S., Akopova T.A. Chitosan- g -oligo/polylactide copolymer non-woven fibrous mats containing protein: from solid-state synthesis to electrospinning // RSC Adv. Royal Society of Chemistry, - 2019. - Vol. 9 - № 64. - P. 37652–37659.
2. Romanova O.A., Tenchurin T.H., Demina T.S., Sytina E.V., Shepelev A.D., Rudyak S.G., Klein O.I., Krasheninnikov S.V., Safronova E.I., Kamyshinsky R.A., Mamagulashvili V.G., Akopova T.A., Chvalun S.N., Panteleyev A.A. Non□woven bilayered biodegradable chitosan□gelatin□polylactide scaffold for bioengineering of tracheal epithelium // Cell Prolif. - 2019. - Vol. 52 - № 3. - P. e12598.
3. Demina T.S., Kuryanova A.S., Bikmulina P.Y., Aksenova N.A., Efremov Y.M., Khaibullin Z.I., Ivanov P.L., Kosheleva N.V., Timashev P.S., Akopova T.A. Multicomponent non-woven fibrous mats with balanced processing and functional properties // Polymers (Basel). - 2020. - Vol. 12 - № 9. - P. 1911.

УДК 541.64:539.2

УПОРЯДОЧЕНИЕ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА И ВИНИЛПИРИДИНА В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Дериков Я.И.[1], Мерекалов А.С.[1], Ежов А.А.[1,2], Кудрявцев Я.В.[1,3]

[1]Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Ленинский пр-т, 29
[2]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический ф-т, Ленинские горы, 1-2
[3]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Ленинский пр-т, 31
E-mail: yar@ips.ac.ru

Ключевые слова: блок-сополимер, тонкая пленка, микрофазное разделение, отжиг, электрическое поле, атомно-силовая микроскопия, электронная микроскопия

Микрофазно-расслоенные наноструктуры, самопроизвольно возникающие в блок-сополимерах из-за несовместимости компонентов, могут быть дополнительно упорядочены под действием внешних факторов. В данной работе мы исследуем влияние постоянного и переменного электрических полей на структуру вертикальных цилиндров в тонкой (до 100 нм) пленке диблок-сополимера полистирол – поли-4-винилпиридин (ПС-П4ВП). Поле приложено в плоскости пленки. В присутствии насыщенных паров хлороформа, улучшающих подвижность макромолекул, цилиндрические домены П4ВП выстраиваются в тонкие нити длиной в десятки микрон в направлении линий поля. Эффект носит пороговый характер по напряженности и заметно усиливается при допировании сополимера наностержнями Au, по-видимому, за счет роста разницы в диэлектрической проницаемости доменов, так как наностержни селективно располагаются в доменах П4ВП (Рис. 1). Обратимость процесса упорядочения при выключении поля демонстрирует Рис. 2. Использование постоянного поля сопряжено с опасностью диэлектрического пробоя и с электрофорезом солей, образующихся при взаимодействии хлороформа с материалом электродов. Эти эффекты отсутствуют в случае переменного поля, однако в нем невозможно использовать наночастицы металла из-за их нагрева, приводящего к деструкции полимера. Мы также обсуждаем влияние формы измерительной ячейки и частоты электрического поля на наблюдаемые эффекты. Их практическое использование может быть связано с созданием электрических переключателей для преобразователей энергии и мембран на основе блок-сополимеров.

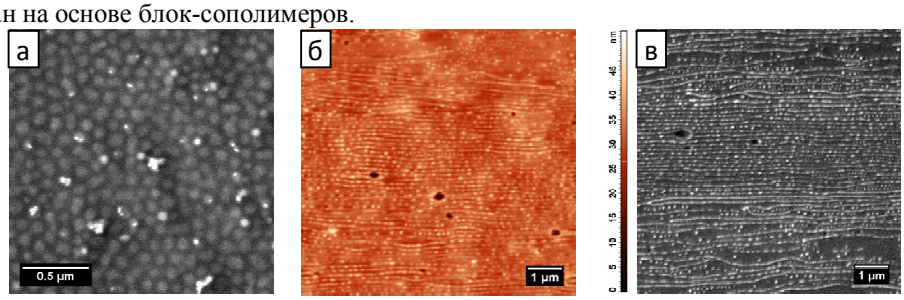


Рисунок 1. Упорядочение в тонкой пленке ПС-П4ВП/наностержни Au: отжиг 24 ч в парах $CHCl_3$ (а), далее 24 ч в постоянном электрическом поле (8 В/мкм) + $CHCl_3$, АСМ (б) и РЭМ (в) изображения.

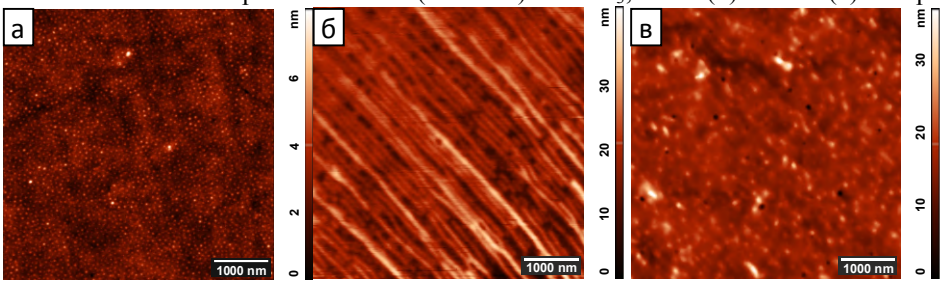


Рисунок 2. Обратимые изменения микрофазной структуры в тонкой пленке ПС-П4ВП: отжиг 24 ч в парах $CHCl_3$ (а), далее 24 ч в переменном электрическом поле (800 В, 2.5 кГц) + $CHCl_3$ (б), далее 24 ч в парах $CHCl_3$ без поля (в).

Благодарность
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00411, https://rscf.ru/project/21-13-00411/

УДК 691.175.842

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ И ПИРИДИН-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИСИЛОКСАНОВ

Дерябин К.В., Исламова Р.М.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, 199034 Университетский пр., 26
E-mail: deriabin.k@yahoo.com

Ключевые слова: полисилоксаны, металлополимерные комплексы, самовосстановление, никель, механические свойства.

Получение новых самовосстанавливающихся (self-healing) полисилоксанов является одной из актуальных задач современной химии, поскольку решает проблему увеличения срока службы материалов, снижения затрат на поддержание их в рабочем состоянии и ремонт, а также повышения безопасности изделий на их основе. Самовосстанавливающиеся полисилоксаны нашли применение в сверхгибких сенсорах, стимул-чувствительных материалах, аддитивных технологиях, гибких электролюминесцентных устройствах и самовосстанавливающихся покрытиях.[1,2]

В ходе работы были получены металлополимерные комплексы (МПК): никель(II)-пиридиндикарбоксамид-*со*-полидиметилсилоксаны (Ni-Py-PDMS) [2] и никель(II)-бипиридиндикарбоксамид-*со*-полидиметилсилоксаны (Ni-Bipy-PDMS) по реакции комплексообразования между хлоридом никеля(II) и пиридин-содержащими полидиметилсилоксанами, которые были предварительно синтезированы с помощью поликонденсации дихлорангидрида дипиколиновой кислоты и полидиметилсилоксанов с концевыми аминогруппами (M_n = 850–900, 5000 и 25000 г·моль$^{-1}$). Сополимеры были охарактеризованы с помощью ИК-, УФ- и ЯМР спектроскопии на ядрах ^{1}H и ^{13}C. Структура МПК была проанализирована и подтверждена на примере синтезированных низкомолекулярных модельных комплексов никеля(II). Выявлено, что Ni^{2+} связывают полисилоксановые цепи за счет образования координационных связей Ni–N_{Py} и Ni–O. Свойства МПК контролировали изменением мольного соотношения Ni^{2+} и макролиганда, равного 1 : (1–8), а также длиной полидиметилсилоксановой цепи и сменой пиридиновых фрагментов. Установлено, что увеличение длины полисилоксановой цепи и уменьшение содержания Ni(II) приводит к увеличению относительного удлинения при разрыве до 1800% и снижению гистерезиса (не более 3%). В отличие от Ni-Bipy-PDMS, Ni-Py-PDMS проявляют способность к самовосстановлению при комнатной температуре в течение 24–72 часов (эффективность самовосстановления достигает до 92.5%). Таким образом, свойства самовосстановления МПК, по всей видимости, связаны с обратимыми взаимодействиями металл-лиганд и содержанием пиридина в макролигандах.

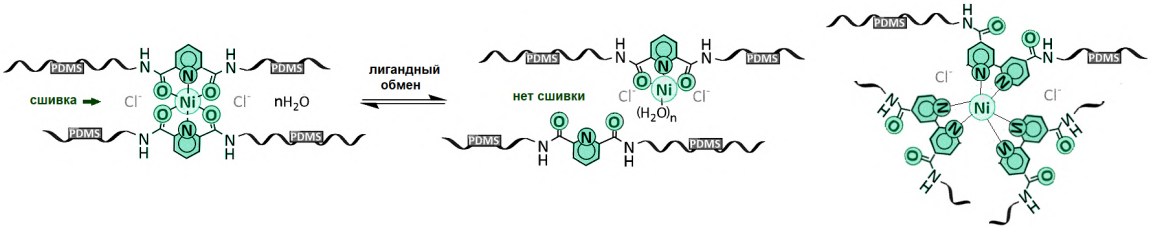


Рисунок 1. Структура МПК и механизм самовосстановления.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке РФФИ №19-33-90134 «Аспиранты». Исследования полимерных материалов проводились в ресурсных центрах СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Инновационные технологии композитных наноматериалов».

Литература

1. Utrera-Barrios S. et al. Evolution of self-healing elastomers, from extrinsic to combined intrinsic mechanisms: a review // Mater. Horizons. 2020. Vol. 7, № 11. P. 2882–2902.
2. Deriabin K. V. et al. Nickel(II)-pyridinedicarboxamide-co-polydimethylsiloxane complexes as elastic self-healing silicone materials with reversible coordination // Polymer (Guildf). 2020. P. 123119.

УДК678.01: 536.495′ 539.3 + 678.664′669

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СЕГМЕНТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ, СОДЕРЖАЩИХ ЗВЕНЬЯ ПОЛИУРЕТАНОВ И ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИИМИДОВ

Диденко А.Л.[1], Смирнова В.Е.[1], Ваганов Г.В.[1], Камалов А.М.[2], Попова Е.Н.[1], Кузнецов Д.А.[1], Юдин В.Е.[1], Кудрявцев В.В.[1]

[1]Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, С-Петербург, Большой пр. В.О., 31.
[2]Санкт-Петербургский политехнический университет им. Петра Великого, 195251, Санкт-Петербург, Политехническая, 29.
E-mail: vanillin72@yandex.ru

Ключевые слова: *сополи(уретан-имиды), мультиблочные полимеры, синтез, сшитые полимеры, свойства, ДМА, эффект памяти формы.*

Методом неравновесной поликонденсации впервые синтезированы мультиблочные сополи(уретан-имиды), содержащие в повторяющихся звеньях радикалы жесткоцепных полиимидов. Проведено сопоставление значений коэффициентов фиксации (R_f) и восстановления (R_r) формы для сополи(уретан-имидов) – производных термопластичных полиимидов и их аналогов на основе жесткоцепных полиимидов. Найдено, что линейные сополи(уретан-имиды) – производные жесткоцепных полиимидов-характеризуются высокими значениями показателями эффекта памяти формы. На основе полипропиленгликоля (Mn= 2300), терминированного 2.4-толуилендиизоцианатом, пиромеллитового ангидрида (ПМ) и парафенилендиамина (ПФ) получен сополи(уретан-имид):(ПМ-ТДИ2300ТДИ-ПМ)-ПФ.

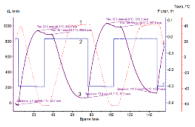
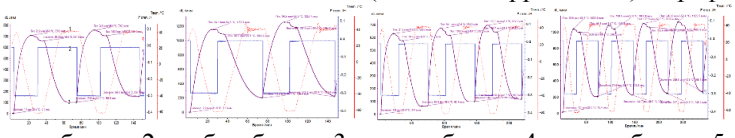


Рисунок 1. Значения, полученные методом ДМА для R_f=95,2% и R_r=90,17% в первом цикле испытаний, R_f=95,4% и R_r=93,39% во втором цикле. Для повышения способности полимера к восстановлению формы были приготовлены его композиции, содержащие частицы ОСУНТ(одностенных углеродных нанотрубок) дисперсии: в воде и в N-МП (N-метил-пирролидоне) и графена.



а - образец 2 б - образец 3 в - образец 4 г - образец 5

Рисунок 2. Диаграммы циклических испытаний образцов 2-5 (табл.1) методом ДМА: а-двухцикловой эксперимент с образцом 2, б- двухцикловой эксперимент с образцом 3, в- трехцикловой эксперимент с образцом 4, г-четырехцикловой эксперимент с образцом 5. Определенные в эксперименте показатели эффективности памяти формы исследованных полимерных систем сведены в табл. 1 для случая R_f и R_r.

Таблица. Значения R_r и R_f для образцов (ПМ-ТДИ2300ТДИ-ПМ)-ПФ и композиций с различными наполнителями, полученные в каждом последовательном цикле (сегменте) испытаний.

	1 образец без наполнителя		2 образец 0.1% ОСУНТ(N-МП)		3 образец 1% графен		4 образец 0.5% графен		5 образец 0.1% ОСУНТ(H_2O)	
Сегмент (цикл) испытаний в порядке возрастания	R_r	R_f	R_r	R_f	R_r	R_f	R_r	R_f	R_r	R_f
1-ый сегмент	89,2	95,2	84,7	92,8	81,9	94,6	89,1	91,3	80,7	96,1
2-ой сегмент	93,4	95,4	91,1	92,1	97,8	93,4	93,7	91,0	97,3	94,8
3-ий сегмент							96,6	91,1	97,7	94,9
4-ый сегмент									97,7	94,9

В результате измерений коэффициентов R_f и R_r установлено, что добавки 1,0 (мас)% графена и 0.1 (мас)% ОСУНТ (в водной дисперсии) повышают эффект памяти формы в пленках композиций по сравнению с ненаполненным образцом. С учетом известного в литературе эффекта «тренировки или обучения» образца сравнение целесообразно проводить по результатам для вторых сегментов [1-2]. Получен сополи(уретан-имид) с показателями эффекта памяти формы R_f=94,8% и R_r=97,3%, что соответствует уровню требований к функциональным полимерам рассматриваемого типа.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-03-00381 А.

Литература:

1. K. Hearon, K. Gall, T. Ware, D.J. Maitland, J.P. Bearinger, T.S. Wilson /Post-polymerization crosslinked polyurethane shape memory polymers//Journal of Applied Polymer Science–2011–Vol. 121 – P. 144-153
2. H. Gao, X. Lan, L. Liu, X. Xiao, Y. Liu, J.Leng/ Study on performances of colorless and transparent shape memory polyimide film in space thermal cycling, atomic oxygen and ultraviolet irradiation environments// Smart Mater. Struct. -2017- 26- P.095001 (13pp).

УДК 678.01: 536.495′ 539.3 + 678.664′669

ДИНАМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МУЛЬТИБЛОЧНЫХ СОПОЛИ(УРЕТАН-ИМИДОВ), ПРОЯВЛЯЮЩИХ ДЕМПФИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА

Диденко А.Л., Смирнова В.Е., Ваганов Г.В., Иванов А. Г, Попова Е.Н., Кузнецов Д.А., Светличный В.М., Юдин В.Е., Кудрявцев В.В.

Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, С-Петербург, Большой пр. В.О., 31.
E-mail:vanilin72@yandex.ru

Ключевые слова: сополи(уретан-имиды), сшитые полимеры, синтез, свойства, ДМА, влияние сшивателя на свойства, тангенс угла механических потерь, вибродемпфирование.

Были синтезированы и исследованы ряд новых мультиблочных (сегментных) сополи(уретан-имидов), из термодинамически не совместимых гибких алифатических полиэфиров и жестких ароматических бис(уретан)имидов. Температуры стеклования находятся в области отрицательных температур шкалы Цельсия. Условием выбора сополимера для демпфирования является сочетание низкого модуля упругости и способности к внутреннему демпфированию колебаний. Учитывается высота и ширина пика tan δ угла механических потерь в зоне стеклования полимера. Эффективное демпфирование (tan δ > 0,3) имеет место в узком диапазоне температур (20-30°С) около температуры стеклования (T_g) полимера, в котором у полимеров выражена диссипация механической энергии в тепловую. Ширина пика при этом определяет температурную область демпфирования. Сополи(уретан-имиды) серии Е7 и Е8 различаются менее жесткой и более жесткой структурой ароматических блоков, при этом гибкие блоки построены на основе единственного полиэфира. Сополи(уретан-имиды) серии Е9 и Е10 отличаются тем, что в каждой серии гибкие блоки построены на основе двух алифатических полиэфиров при сохранении различий в структуре жестких блоков, что в сериях Е7 и Е8. Жесткие имидные сегменты цепей сополимеров частично ковалентно сшиты через введенную в элементарное звено диаминобензойной кислоты, диизоцианатами.

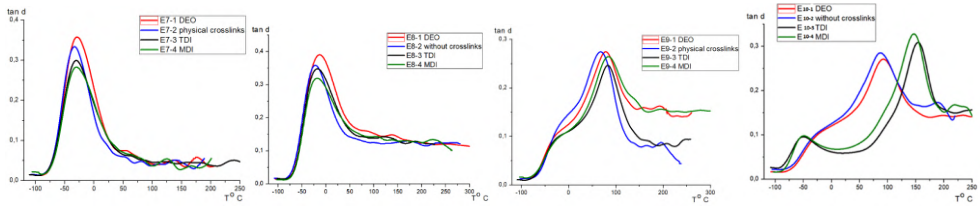


Рис. 1.Совмещеные кривые ДМА: тангенс механических потерь в зависимости от температуры для серии образцов Е7, Е8, Е9 и Е10.

При сравнении кривых температурных зависимостей tan δ образцов серии Е7 и Е9 видно, что пики tan δ в случае серии Е9 значительно расширены. Присутствие в системе гибких блоков двух полиэфиров, а не одного, ослабляет межфазное разделение алифатических и ароматических блоков. Кривые температурных зависимостей tan δ образцов серии Е8 и Е10 отражают более сложную картину фазовых взаимодействий в случае образцов Е10. Для двух образцов серии Е10 максимальные значения tan δ имеют место при температуре около 80°С и для двух при температуре около 160°С. В последних двух случаях четко выявляется разделение алифатических и ароматических микрофаз. Кривые температурных зависимостей tan δ образцов серии Е7 и Е8 показывают, что плато каучукоподобной эластичности полимеров соответствуют значения tan δ < 0,1 в случае менее жесткого ароматического блока (серия Е7) и значения tan δ > 0,1 в случае более жесткого ароматического блока. Демпфирующие свойства полимеров проявляются при значениях tan δ > 0,1, т.е. демпфирующая способность полимеров в рассматриваемом случае сохраняется до температуры 250°С. Образцы обеих серий Е7 и Е8 отвечают критерию эффективного демпфирования (δ > 0,3 в области T_g). Сополи(уретан-имиды), содержащие в своей структуре блоки двух различных алифатических полиэфиров, представляют интерес для получения полимерных систем с расширенным температурным интервалом демпфирования[1-2].

Литература

1. Диденко А.Л., Кузнецов Д.А., Ваганов Г.В.,Смирнова В.Е., Попова Е.Н., Иванов А.Г., Светличный В.М., Юдин В.Е., Кудрявцев В.В. // Высокомолекулярные соединения, Серия С-2020-Т.62, №2-С.86-107
2. А.Н. Волоцкой, Ю.В. Юркин, В.В. Авдонин. // Электронный научный журнал «Инженерный вестник Дона» //2019- №8

УДК 66.081.6

СШИТЫЙ АЛЬГИНАТ НАТРИЯ КАК МЕМБРАННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ НАНОФИЛЬТРАЦИИ В ПРОТОННЫХ И АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Дмитриева Е.С.[1], Панкратова Е.Е.[2] ,Анохина Т.С.[1], Винокуров В.А.[2], Волков А.В.[1]
[1]*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Ленинский проспект 29, ст.2 119991, Россия*
[2]*Губкинский университет,, г. Москва, проспект Ленинский, дом 65, к. 1, 119991, Россия*
E-mail:dmitrievaes@ips.ac.ru

Ключевые слова: полимерные мембраны, нанофильтрация органических сред, органические растворители, альгинат натрия, ионная сшивка, соли металлов, валентность

В настоящей работе были разработаны эффективные и безопасные в изготовлении мембраны на основе природного полимера, альгината натрия, сшитые солями двух- и трехвалентными металлов, для нанофильрации органических сред (НФОС). НФОС, как альтернативный метод по отношению к дистилляции и экстракции, перспективен в регенерации органических растворителей, применяющихся в разнообразных процессах химической и нефтехимической промышленности. Альгинат натрия привлекает к себе внимание в связи с его водорастворимостью и возможностью минимизации контакта с токсичными веществами в процессе формовки мембран. В литературе уже известны работы по использованию альгината натрия в мембранных процессах: первапорации, ультрафильтрации водных сред, газоразделении и всего одна работа, в которой авторы используют альгинат, сшитый кальцием – в НФОС процессе [1]. Сведения о возможности использования других сшивающих агентов для НФОС в литературе отсутствуют.

Композиционные мембраны на основе альгината натрия были приготовлены из 10% водных гелей на подложке из нетканого полиэфирного полотна осаждением в течение 10 минут в 10% масс. водных растворах $CaCl_2$, $FeCl_3$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $Cr(NO_3)_3$, $CuSO_4$. Мембраны исследовали с точки зрения проницаемости протонного и апротонных растворителей и задерживания модельного вещества с ММ = 626 г/моль.

В ходе работы было выявлено, что мембраны на основе альгината натрия являются устойчивыми в органических растворителях широкого спектра: неполярных, полярных протонных, апротонных. При этом сорбция растворителей в альгинат кальция уменьшается с увеличением параметра растворимости и полярности растворителей (дипольного момента). Помимо природы растворителя на значение сорбции и проницаемости растворителей влияет катион сшивающего металла. Так, в ряду сшивающих катионов Cr^{3+} – Cu^{2+} – Ca^{2+} – Al^{3+} – Fe^{3+}– Zn^{2} происходит с ростом сорбции (*S*) от 0,03 моль/см^3 до 0,22 моль/см^3 увеличивается проницаемости мембран по чистому растворителю (*P*) от 0,02 до 10,00 кг/м^2·час·атм.

Разделительные характеристики были исследованы по модельному красителю Remazol Brillaint Blue R (626 г/моль), растворенному в ДМФ и этаноле. Очистка этанола более эффективна при сшивке амфотерными катионами. Средний коэффициент задерживания для Ca^{2+} и Cu^{2+} составил 23%, а для амфотерных катионов 90%. При переходе от полярного протонного этанола к апротонному ДМФ можно наблюдать снижение коэффициентов задерживания до R_{max} = 55%, за исключением мембран, сшитых Cr^{3+}, проявляющих проницаемости на 1-2 порядка ниже других альгинатов наряду с высоким задерживанием *R*=75%.

Полученные данные демонстрируют возможность применения для НФОС процессов мембран, сшитых не только катионами Ca^{2+}, но и катионами других металлов. Варьирование сшивающего агентов позволяет значительно изменять транспортные и разделительные свойства мембран: переход от Cr^{3+} к Al^{3+}позволил увеличить проницаемость мембран на 2 порядка от 0,03 до 2,9 кг/м^2·час·бар по раствору Remazol Brillaint Blue R в этаноле при небольшом снижении коэффициентов задерживания от 98 до 92%.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (грант МК-3647.2021.4).

Литература

1. Aburabie, J.H. Alginate-based membranes: Paving the way for green organic solvent nanofiltration / J.H. Aburabie, T. Puspasari, K.V. Peinemann // J. Membrane Science. – 2020. – Vol. 596 – P. 117615

УДК: 547.1

ФЕНИЛПИРИДИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ(II) И ИРИДИЯ(III) ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СШИТЫХ ПОЛИСИЛОКСАНОВ С ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Добрынин М.В., Исламова Р.М.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: mikhail.dobrynin@student.spbu.ru

Ключевые слова: гидросилилирование, платина, иридий, катализ, люминесценция, вулканизация

Получение силиконовых резин по реакции гидросилилирования имеет ряд преимуществ перед распространенной перекисной и конденсационной вулканизацией [1]: гидросилилирование не имеет побочных продуктов, получаемый материал преимущественно нетоксичен и имеет малую усадку. Перспективным является поиск и синтез комплексов платиновой группы, которые будут выполнять двойную функцию: с одной стороны, выступить катализатором реакции гидросилилирования, а с другой стороны, люминесцирующего филлера, оставаясь в составе получаемого полимерного продукта. Светящиеся силиконовые покрытия с контролируемой толщиной слоя существенно расширяют потенциальные возможности применения такого рода материалов, например, для оптоэлектроники (светоизлучающие диоды, фотоэлементы и т.п.).

В данной работе был исследован ряд комплексов металлов платиновой группы, а именно фенилпиридиновые комплексы иридия (III) и платины (II) в качестве катализаторов сшивки полисилоксанов с концевой винильной группой и гидридсодержащих полисилоксанов. Обнаружено, что фенилпиридиновые комплексы иридия (III) и платины (II) проявляют каталитическую активность только при нагревании не менее 100 °C. Для комплексов платины оптимальная температура составила (100–120) °C, а для иридиевых комплексов (150–180) °C. Силиконовые резины, полученные с помощью данных комплексов, обладают люминесцентными свойствами. В случае фенилпиридиновых комплексов платины (II) профиль люминесценции совпадает с исходным катализатором; масс-спектрометрия и люминесцентная микроскопия свидетельствуют, что люминесценция происходит за счёт кристаллов комплексов внутри полимерной сетки. При использовании фенилпиридиновых комплексов иридия (III) профиль люминесценции у силиконовых резин и исходных комплексов отличается, что связано, по всей видимости, с распадом катализаторов.

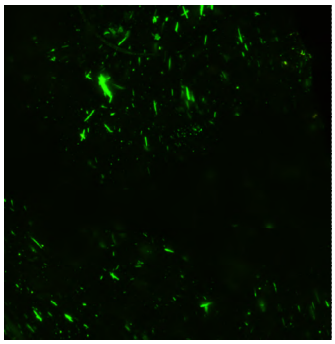


Рисунок 1. Конфокальная микроскопия силиконовой резины, полученной с помощью фенилпиридинового комплекса платины(II).

Благодарность
Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 20-19-00256). Исследования были проведены при поддержке ресурсных центров СПбГУ: «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», ЦКП «Хромас».

Литература

1. Moretto H.-H., Schulze M., Wagner G. Silicones, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000

УДК 541.64: 539.2

ПЛАСТИЧНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ/ОКСИД ГРАФЕНА СО СЛОЕВОЙ СТРУКТУРОЙ

Долбин И.В.[1], Магомедов Гус.М.[2], Магомедов Гас.М.[2], Козлов Г.В.[1]
[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173
[2]Дагестанский государственный педагогический университет, г. Махачкала, ул. Ярагского, 57
E-mail: i_dolbin@mail.ru

Ключевые слова: нанокомпозит, графен, пластичность, структура, температура стеклования.

Исследования механических свойств нанокомпозитов поливиниловый спирт/оксид графена (ПВС/ОГ) обнаружили значительное повышение их модуля упругости $E_н$ (практически в 3 раза) при достаточно малых содержаниях ОГ $W_н$=1-5 масс. % и одновременное снижение пластичности, характеризуемой деформацией до разрушения ε_p, от 0,51 до 0,016 в указанном интервале $W_н$. Цель настоящего сообщения – теоретическое объяснение физических основ резкого снижения пластичности нанокомпозитов ПВС/ОГ.

Оксид графена (ОГ) получен из порошка природного графита по методу Хаммера. В качестве матричного полимера использован поливиниловый спирт (ПВС) с молекулярной массой повторяющегося звена 2400-2500 г/моль марки 122. Пленки исследуемых нанокомпозитов получены вакуумной фильтрацией дисперсий ПВС и ОГ в деонизированной воде через поликарбонатные мембраны. Испытания на растяжение нанокомпозитов ПВС/ОГ выполнены на приборе WDW 3020 Autograph (Китай) при температуре 293 К и скорости ползуна 1 мм/мин.

Для объяснения указанного выше резкого спада ε_p при $W_н$~3 масс. % предполагается, что причиной этого эффекта может быть достижение структурой нанокомпозита квазиравновесного состояния, которое характеризуется вытяжкой участков цепей полимерной матрицы между точками их фиксации и, следовательно, потерей этими цепями возможности деформироваться [1-3]. Количественно это состояние можно описать достижением критической размерности областей локализации избыточной энергии $D_f^{кв}$ [1]:

$$D_f^{кв} = \frac{4\pi T}{\ln(1/f_c)T_c}, \qquad (1)$$

где T и T_c – температуры испытаний и стеклования, соответственно (для ПВС T_c≈373 К), f_c – относительный флуктуационный свободный объем.

Оценки согласно уравнению (1) дали величину $D_f^{кв}$ ≈5,9. Текущее значение D_f при $W_н$=4 масс. % равно ~6,0, что подтверждает сделанное выше предположение.

Степень вытяжки полимерных цепей описывается размерностью $D_ц$ их участков: при $D_ц$=1,0 цепь полностью вытянута. Величину $D_ц$ можно определить с помощью следующего уравнения [1]:

$$\varepsilon_p = C_\infty^{D_ц - 1} - 1, \qquad (2)$$

где C_∞ - характеристическое отношение, равное D_f.

Согласно формуле (2) $D_ц$=1,01, т.е., цепь полностью вытянута и поэтому $\varepsilon_p \to 0$.

Таким образом, сильное снижение пластичности (деформации до разрушения) нанокомпозитов поливиниловый спирт/оксид графена происходит при достижении квазиравновесного состояния их структуры.

Литература

1. Козлов Г.В. Фрактальная механика полимеров. – М.: Изд-во «Спутник +», 2016. – 356 с.
2. Козлов Г.В., Долбин И.В. Перенос механического напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю в дисперсно-наполненных нанокомпозитах // Материаловедение. – 2018. – № 8. – С. 23-27.
3. Козлов Г.В., Долбин И.В. Фрактальная модель структуры нанонаполнителя, влияющей на степень усиления нанокомпозитов полиуретан - углеродные нанотрубки // Прикладная механика и техническая физика. – 2018. – Т. 59. – № 3 (349). – С. 141-144.

УДК 541

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ СИНТЕЗА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ

Дроздов Ф.В.[1], Рыжков А.И.[1,2], Тарасенков А.Н.[1], Миленин С.А.[1], Ардабьевская С.Н.[1], Демченко Н.В.[1], Бузин М.И.[2], Музафаров А.М.[1,2]

[1]Институт синтетических полимерных материалов РАН, 117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70
[2] Институт элементоорганических материалов РАН, 119334, Москва, ул. Вавилова, 28
E-mail: drozdov@ispm.ru

На сегодняшний день перед мировой общественностью стоит глобальная проблема разработки «зеленых» методов производства современных полимерных материалов и возможности их безотходной переработки. Для этих целей в последнее время все большее внимание привлекают различные природные соединения, получаемые в крупнотоннажном масштабе. Достоинством использования таких индивидуальных органических соединений является наличие функциональных групп и низкая токсичность. Кроме того, такие соединения являются возобновляемыми природными ресурсами [1].

В серии работ нами были выбраны несколько широкодоступных природных соединений терпеноидного типа – лимонен и карвон и природный фенол эвгенол. Данные соединения содержат двойные связи, которые легко вступают в реакции гидросилилирования и гидротиолирования. В тоже время, данные соединения содержат вторую функциональную группу, что открывает возможность к их дальнейшей функционализации. Этот принцип был использован для получения силоксановых производных азоэвгенольных красителей, а на основе лимонена и карвона были получены различные силоксановые сополимеры и их аналоги [2-5].

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержки РФФИ, грант № 19-29-05227 МК.

Литература

1. Kristufek, S.L.; Wacker, K.T.; Tsao, Y.-Y.T.; Su, L.; Wooley K.L. // Nat. Prod. Rep. – 2017. – Vol. 34. – 433.
2. Drozdov, F.V.; Cherkaev, G.V.; Buzin, M.I.; Muzafarov, A.M. // J. Organomet. Chem.- 2018. – Vol. 871. – 135-139.
3. Drozdov, F.V.; Cherkaev, G.V.; Muzafarov, A.M. // J. Organomet. Chem. – 2019. – Vol. 880. – 293.
4. Drozdov, F.V.; Tarasenkov, A.N.; Cherkaev, G.V.; Demchenko, N.V.; Buzin, M.I.; Leites, L.A.; Muzafarov, A.M. // Polym. Int. – 2019. - Vol.68. – №12. - 2017-2023.
5. Drozdov, F.V., Tarasenkov, A.N., Parshina, M.S., Cherkaev, G.V., Buzin, M.I., Muzafarov, A.M. // ChemistrySelect. – 2020. - 5. - 11534– 11539.

УДК 541.64:66.081:541.64:66.095.26

ПЕРВАПОРАЦИОННЫЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ АМИНОЭФИРОВ БОРНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ СПИРТОВ

Дулмаев С.Э., Давлетбаева И.М., Клинов А.В., Фазлыев А.Р., Сазонов О.О., Малыгин А.В.
Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, ул. Карла Маркса 68
E-mail:impsble@gmail.com

Ключевые слова: полиуретаны, первапорация, мембраны, диффузия, обезвоживание.

С использованием полиизоцианатов ароматической природы и гиперразветвленных аминоэфиров борной кислоты (Схема) в качестве основного структурного элемента полимерной матрицы, получены тонкопленочные полиуретановые материалы [1]. Полученные материалы исследованы в данной работе в качестве селективного слоя первапорационных мембран. Получены экспериментальные данные по обезвоживанию водных растворов этанола и изопропанола в процессе первапорации.

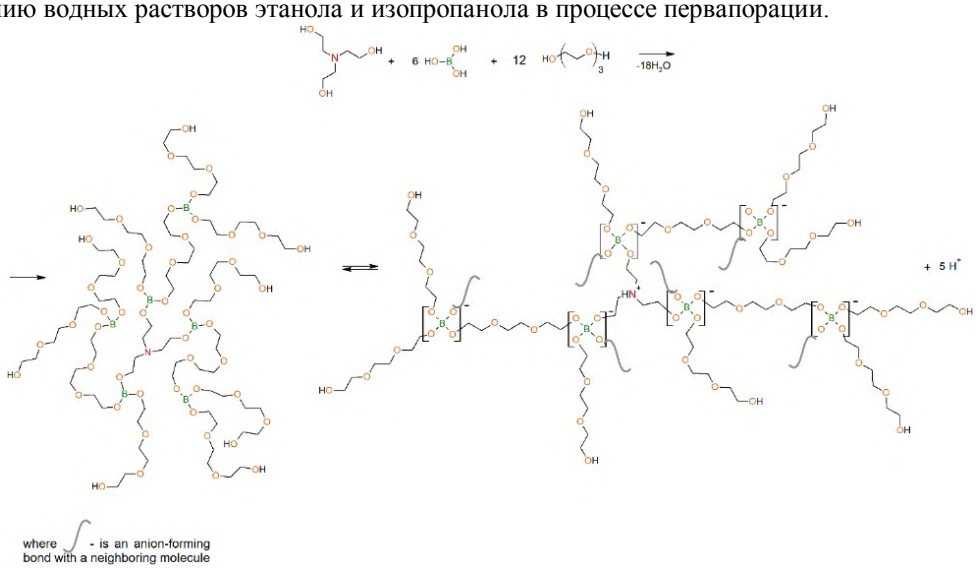


Схема синтеза аминоэфиров борной кислоты и формирования пространственно-разделенных ионов

Показано, что мембраны, полученные из раствора, обладают однородной внутренней структурой и высокой механической стойкостью. В ходе экспериментов при разных температурах (40 °C /60 °C) были получены следующие результаты: поток (приведенный к толщине селективного слоя δ=10 мкм) составил 0,15/0,41 кг/м^{2}ч, коэффициент разделения 19,8/6,2 при разделении смеси с концентрацией этанола 85 % масс; и поток 0,044/0,148 кг/м^{2}ч с коэффициентом разделения 188/45 при обезвоживании 85 % раствора изопропанола.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 19-19-00136.

Литература

1. Dulmaev, S.E. Water vapor permeable polyurethane films based on the hyperbranched aminoethers of boric acid / I.M. Davletbaeva, S.E. Dulmaev, O.O. Sazonov, A.V. Klinov, R.S. Davletbaev, A.M. Gumerov // Royal Society of Chemistry Advances. – 2019. – Vol. 9. – P. 23535-23544.

УДК 54.057

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНДЕНСАЦИИ ФЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ СИЛАНОЛОВ И СИЛОКСАНОЛОВ В СРЕДЕ АММИАКА

Ершова Т.О.[1], Анисимов А.А.[1], Щеголихина О.И.[1], Никифорова Г.Г.[1], Бузин М.И.[1], Музафаров А.М.[1,2]

[1]Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, Москва, ул. Вавилова 20

[2]Институт Синтетических Полимерных Материалов им.Н.С.Ениколопова Российской академии наук, Москва, ул. Профсоюзная 70

E-mail: ershovatatyana_2995@mail.ru

Ключевые слова: лестничные полифенилсилсесквиоксаны, аммиак, поликонденсация, высокомолекулярные полимеры, фенилсиланолы.

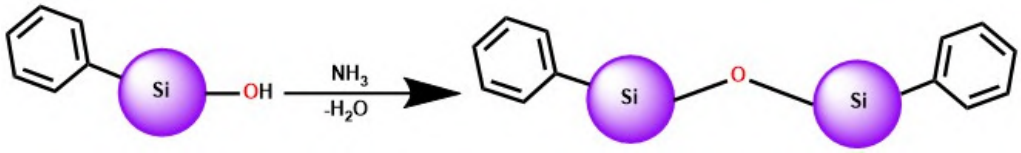
Фенилсодержащие силоксаны – важный класс кремнийорганических соединений, обладающий рядом ценных физико-химических свойств, которые позволяют использовать их в качестве жаростойких и защитных покрытий, материалов с высоким показателем преломления и радиационной стойкостью. Однако синтез данных соединений требует проведения реакции в жестких условиях с использованием различных органических растворителей и катализаторов, поэтому поиск новых методов получения фенилсодержащих кремнийорганических соединений является актуальным направлением исследований в данной области.

В последнее время большое внимание уделяют средам со сжатым газом, как новому типу растворителей для химических реакций. Основными достоинствами таких сред являются возможность варьирования их свойств путем изменения температуры и давления, а также мгновенное удаление активной среды из зоны реакции при декомпрессии. Газ, используемый в синтезе, не требует очистки после реакции и может быть повторно использован.

Аммиак - одно из основных соединений современной химической промышленности. Он активно используется в качестве растворителя в органическом синтезе. Также аммиак широко используется в кремнийорганической химии для синтеза силазанов [1-2].

В данной работе были установлены закономерности процесса конденсации фенилсодержащих силанолов и силоксанолов в среде аммиака на модельных соединениях, содержащих одну, две и три силанольные группы, а также более сложных систем на примере *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола. Было изучено влияние концентрации мономера, продолжительности синтеза, температуры, остаточных силанольных групп, а также наличия воды в системе на структуру образующихся соединений. Также были определены оптимальные условия проведения реакции конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола с образованием растворимых высокомолекулярных лестничных полифенилсилсесквиоксанов.

Полученные полимеры были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа: ^{1}H, ^{29}Si ЯМР, ИК-спектроскопия, ГПХ, ТГА, ДСК и вискозиметрия в растворе. Также были изучены механические свойства лестничных полифенилсилсесквиоксанов различной молекулярной массы.



Исходные силанолы и силоксанолы — Продукты конденсации

Рисунок 1. Общая схема конденсации фенилсодержащих силанолов и силоксанолов в среде аммиака.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00692

Литература

1. Ji P., Atherton J., Page M.I. Organic reactivity in liquid ammonia // Org. Biomol. Chem. – 2012. – Vol. 10. – P. 5732–5739.
2. Kim J., Kim H.J., Chang S. Synthetic Uses of Ammonia in Transition□Metal Catalysis // European J. Org. Chem., – 2013. – P. 3201–3213.

УДК 661.742.24; 54-126

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ФОТОИНИЦИАТОРЫ ДЛЯ НАНОЛИТОГРАФИИ

Жиганшина Э.Р.[1], Арсеньев М.В.[1], Колымагин Д.А.[2], Чубич Д.А.[2], Чесноков С.А.[1], Витухновский А.Г.[2]

[1]Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, ул. Тропинина 49

[2]Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Институтский пер. 9

E-mail: zhiganshinae@mail.ru

Ключевые слова: двухфотонная фотополимеризация, фотоинициатор, триалкрилат, нанолитография, миграция.

Из всех методов аддитивных технологий метод двухфотонной нанолитографии является наиболее универсальным и точным, поэтому находит широкое применение во многих областях, таких как микро- и нанофотоника, микроэлектроника, изготовление биомедицинских имплантатов и микроустройств. В основе метода двухфотонной нанолитографии лежит процесс двухфотонной полимеризации (2ФП), для инициирования которого используют стабильный титан-сапфировый лазер, излучающий в области 800 нм. Увеличение разрешения и снижение пороговых мощностей инициирования достигается за счет оптимизации состава фотополимеризующейся композиции, в частности модификации инициирующей системы. Подходящими фотоинициаторами для 2ФП являются соединения с протяжённой π-системой и возможностью эффективного внутримолекулярного пространственного разделения заряда. Одним из основных требований к таким соединениям является растворимость в высоковязких олигомерах, входящих в состав композиций. В настоящей работе синтезирован новый тетраметакрилсодержащий фотоинициатор (**MI**) на основе бензилиден-циклопентанона. Соединение охарактеризовано рядом физико-химических методов исследования: ИК-, ЯМР- и УФ-спектроскопий, а также методом РСА. Были исследованы фотофизические характеристики **MI** и его неметакрилированного аналога (**I**), использованного для сравнения. Методом FTIR-спектроскопии исследована кинетика однофотонной полимеризации пентаэритритол триакрилата (PETA) в присутствии различных концентраций **MI** и при различных мощностях изучения. Было показано, что **MI** более эффективен по сравнению с его исходным аналогом **I**. Причем, увеличение концентрации **MI** с 1.15×10^{-3} до 11.5×10^{-3} мол/л приводит как к росту скорости фотополимеризации, так и предельной конверсии мономера в процессе фотополимеризации. Добавление аминов – триэтаноламина и *N,N*-диметиланилина – в состав композиции также способствует увеличению скорости и предельной конверсии. Эффективность фотоинициатора в условиях 2ФП определяется минимальным значением пороговой мощности лазерного излучения, при котором возможно формирование полимерных наноструктур при заданной скорости сканирования. Обнаружено, что при скорости сканирования 100 мкм/с порог фотополимеризации для **MI** (11.5×10^{-3} мол/л) в PETA составляет 2 мВ. Были изготовлены 2D- и 3D-структуры и проанализирована их морфология. Миграционные свойства **I** и **MI** оценивали путем измерения поглощения фотоинициатора при 470 нм в экстрактах измельченных полимерных образцов в диметилсульфоксиде после 20-дневной экспозиции. Было показано, что миграционная способность **MI** ниже по сравнению с **I**. Таким образом, введение метакрилатных групп фиксирует **MI** в полимерных матрицах, значительно снижая его подвижность.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-33-90263).

УДК 678.84:678.76:544.169

СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ НОВЫХ МОНО- И БИС- ТРИМЕТИЛСИЛИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИ(ТРИЦИКЛО[4.2.2.0^{2,5}]ДЕКА-3,9-ДИЕНОВ)

Жигарев В.А.[1], Грингольц М.Л.[1], Лахтин В.Г.[2], Финкельштейн Е.Ш.[1]

[1]*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Ленинский проспект, 29*

[2]*ГНЦ РФ Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, Москва, ш. Энтузиастов, 38*

E-mail: zhigarev@ips.ac.ru

Ключевые слова: метатезис, полимеризация с раскрытием цикла, полимераналогичные реакции, поли(трицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-3,9-диены), газопроницаемость.

Полимеры, синтезированные по реакции циклораскрывающей метатезисной полимеризации (ROMP), являются перспективными объектами макромолекулярного дизайна материалов с заданными свойствами не только вследствие доступности и простоты получения, но и благодаря возможностям постмодификации по двойным связям основной цепи. Особый интерес представляют кремнийзамещенные полимеры, обладающие рядом практически важных свойств, таких как адгезия, газопроницаемость, электропроводность и др. [1]. В настоящей работе с целью расширения круга кремнийзамещенных полимеров и исследования их свойств синтезированы новые мономеры и метатезисные полимеры с объемными триметилсилильными группами на основе 1,3,5,7-циклооктатетраена (ЦОТ).

Для синтеза новых мономеров кремнийзамещенных трицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-3,9-диенов впервые использована и изучена реакция ЦОТ с винилтрихлорсиланом и 1.2-бис(трихлорсилил)этиленом. В результате получены соответствующие хлораддукты, которые затем прометилировали (Рис. 1). Полимеризацию мономеров проводили в присутствии Ru-карбеновых катализаторов Граббса 1-го (ГрI) и 2-го (ГрII) поколений (Рис. 1). В полимеризации по механизму ROMP участвовали только двойные связи циклобутанового фрагмента, в то время как двойные связи шестичленного цикла оставались неизменными. Новые высокомолекулярные кремнийзамещенные поли(трициклодекадиены) выделены с выходами более 95%.

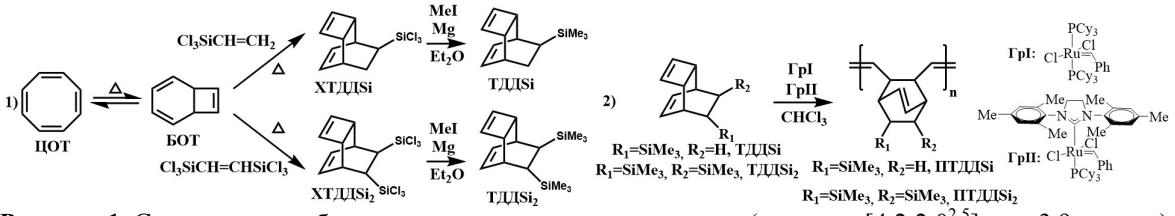


Рисунок 1. Синтез моно- и бис- триметилсилилзамещенных поли(трицикло[4.2.2.0^{2,5}]дека-3,9-диенов).

Исследована возможность постмодификации синтезированных полимеров, содержащих двойные связи, как в основной цепи, так и в бициклическом фрагменте мономерного звена. С целью введения в структуру полимера атомов фтора, способствующих улучшению газоразделительных и других свойств, осуществлена реакция гем-дифторциклопропанирования двойных связей с помощью высокотемпературного источника дифторкарбена - хлордифторацетата и более мягкого реагента Рупперта-Пракаша (CF_3SiMe_3) (Рис. 2).

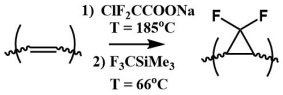


Рисунок 2. Гем-дифторциклопропанирование двойных связей синтезированных полимеров.

В работе обсуждаются термические и газоразделительные свойства в сравнении с ранее синтезированными кремнийзамещенными полинорборненами.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90158

Литература

1. Morontsev, A.A. A new approach to improvement of gas permeation properties of olefin metathesis derived poly(norbornenes): gem-difluorocyclopropanation of backbone double bonds / A.A. Morontsev, V.A. Zhigarev, R.Y. Nikiforov, N.A. Belov, M.L. Gringolts, E.S. Finkelshtein, Y.P. Yampolskii // Eur. Polym. J. – 2018. – Vol. 99. – P. 340-349.

УДК 541.64:66.081:541.64:66.095.26

ПЕРВАПОРАЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ИОНОМЕРНЫХ ПОЛИОЛОВ

Закиров И.Н., Давлетбаева И.М., Сазонов О.О., Клинов А.В., Фазлыев А.Р., Малыгин А.В.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, ул. Карла Маркса д.68
E-mail: davletbaeva09@mail.ru

Ключевые слова: первапорация, полиуретановые мембраны, полиуретановые иономеры, азеотропная смесь, селективный слой.

За последние несколько лет первапорация получила широкое признание в химической промышленности как эффективный процесс разделения и регенерации компонентов жидких смесей. Первапорация это процесс мембранного разделения жидкой смеси, при котором разделяемая смесь циркулирует в контакте с одной стороны непористой мембраны, при этом компоненты смеси в определенном соотношении сорбируются на ней и проходят через мембрану. Затем пермеат в парообразном состоянии удаляется с противоположной стороны селективного слоя. В результате, благодаря селективной природе мембраны транспортируемое вещество обогащается пермеатом [1,2].

На основе аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты (АЭФК) и полиизоцианатов ароматической природы получены и исследованы фосфорорганические полиуретановые иономеры (АЭФК-ПУ) [3,4] в качестве первапорационных мембранных материалов для разделения смеси изопропанол/вода. Исследованы также закономерности изменения паропроницаемости АЭФК-ПУ. Установлено, что увеличение содержание нелетучих компонентов в составе уретанобразующей системы и содержания ионогенных групп в АЭФК приводит к заметному росту паропроницаемости получаемых пленочных материалов. Повышение значений паропроницаемости сопровождается значительным ростом первапорационных характеристик АЭФК-ПУ.

Таблица 1. Дегидратация изопропанола с использованием первапорационных мембран на основе АЭФК-ПУ. Содержание изопропанола в исходном сырье 85 мас. %. Температура исходного сырья 60 □

Полиуретан	Содержание воды в пермеате, мас. %	Производительность, г/м²ч	Коэффициент разделения	Индекс первапорационного разделения, г/м²ч
АЭФК-3-ПУ	83.0	1800	28	48.6
АЭФК-4-ПУ	82.0	2551	26	56.3
АЭФК-5-ПУ	81.1	2655	24	74.3
АЭФК-6-ПУ	79.1	2853	21	57.1

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 19-19-00136.

Литература

1. Li, W. Separation of bio-based chemicals using pervaporation / W. Li, J. Estager, J.-C. M. Monbaliu, D. P. Debecker, P. Luis // J. Chem. Technol. Biot. – 2020. – Vol. 95. – No. 9. – P. 2311-2334.
2. Song, Y. Mass transport mechanisms within pervaporation membranes / Y. Song, F. Pan, Y. Li, K. Quan, Z. Jiang // Front. Chem. Sci. Eng. – 2019. – Vol. 13. – No. 3. – P. 458-474.
3. Davletbaeva, I.M. Polyurethane ionomers based on amino ethers of orto-phosphoric acid / I. M. Davletbaeva, O. O. Sazonov, A. R. Fazlyev, R. S. Davletbaev, S. V. Efimov, V. V. Klochkov // RSC Advances. – 2019. – Vol. 9. – No. 32. – P. 18599-18608.
4. Davletbaeva, I.M. Thermal behavior of polyurethane ionomers based on amino ethers of orthophosphoric acid / I. M. Davletbaeva, O. O. Sazonov, A. R. Fazlyev, I. N. Zakirov, R. S. Davletbaev, S. V. Efimov, and V. V. Klochkov // Polym. Sci. Ser. A. – 2020. – Vol. 62. – No. 5. – P. 458–469.

УДК 691.175.5/.8

НОВЫЕ УДЛИНИТЕЛИ ЦЕПЕЙ ДЛЯ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ

Захарова Д.З.[1,2], Локьяева З.А.[1], Павлов А.А.[2], Полежаев А.В.[1,2]
[1]Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Россия, Москва, 2-я Бауманская ул. 5/1, 105005
[2]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119334, Россия, Москва, ул. Вавилова, 28
E-mail: [1]avp@emtc.ru

Ключевые слова: Полиуретаны, полимеры, полимерные композиты, самовосстановление, реакция Дильса–Альдера

Полиуретаны широко используются в качестве клеев, мягкой резины и твердых пластмасс в зависимости от их состава и добавок [1]. Эксплуатационные характеристики полиуретанов делают их незаменимым конструкционным материалом во многих областях применения, где важны материалы с высокой стойкостью к сдвигу и растворителям, износостойкостью [2]. Основной метод синтеза полиуретанов состоит из двух стадий, начинающихся с реакции ди - или олигоизоцианатов с бис(гидрокси)концевым полиэфиром или полиэфиром с образованием олигомерного форполимера с концом изоцианата [3]. Затем форполимер вступает в реакцию с удлинителем цепи, обычно коротким алифатическим диолом или полиолом (бутандиолом или глицерином), с образованием высокомолекулярного полиуретана [4].

Мы разработали здесь серию низкомолекулярных удлинителей цепей на основе аддуктов реакции Дильса-Альдера малеимидов с фуранами.

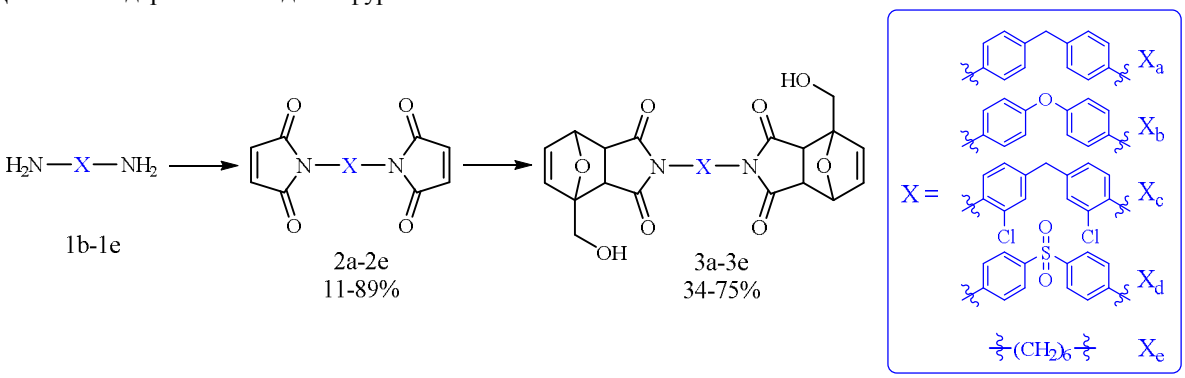


Рисунок 1. Двухэтапная синтетическая процедура получения целевых соединений (3a-3e)

Благодарность
Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) 18-29-18037. Спектры ЯМР были получены в центре коллективного пользования ИНЭОС РАН. Мы благодарим Центр Национальной технологической инициативы (НТИ) «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» за инфраструктуру для механических экспериментов.

Литература

1. Wirpsza, Z. Polyurethanes: chemistry, technology, and applications / Ellis Horwood Limited. – 1993.
2. Platonova, E.O., Vlasov, E. Y., Pavlov, A. A. et al. Self-healing polyurethane based on adifuranic monomer from biorenewable source / J. of Appl. Pol. Sci. – 2019. – Vol. 136, No. 33. – P. 47869 – 47877.
3. Boutelle, R. C., Northrop, B. H. Substituent effects on the reversibility of furan–maleimide cycloadditions / The Journal of organic chemistry. – 2011. – Vol. 76. – No 19. – P. 7994-8002.
4. Blaiszik, B. J. et al. Self-healing polymers and composites / Annual review of materialsresearch. –2010. – Vol. 40. – No. 4. – P. 179-211.

УДК 544.032.4: 544.032.72: 544.032.76: 541.64

ТЕРМО- И pH-ЛАБИЛЬНЫЕ ИМИДАЗОЛСОДЕРЖАЩИЕ (СО)ПОЛИМЕРЫ С ТОНКО НАСТРАИВАЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ В НЕЙТРАЛЬНОЙ ОБЛАСТИ pH СРЕДЫ

Захарова Н.В.[1], Московских О.О.[1], Зелинский С.Н.[2], Шилова А.Н.[2], Стрелова М.С.[2]
[1]Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия
[2]Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук, г. Иркутск, Россия
E-mail: na_zar@inbox.ru

Ключевые слова: имидазолсодержащие (со)полимеры, термо-и pH-чувствительность, потенциометрическое титрование, статическое и гидродинамическое светорассеяние

Наличие в молекулах водорастворимых полимеров гидрофобных и осно́вных групп приводит к проявлению ими термо- и pH-чувствительности. Высокая основность аминогрупп обусловливает значительное протонирование в области нейтральных значений pH, что препятствует ассоциации и компактизации макромолекул при нагревании за счёт гидрофобных взаимодействий. С целью смещения pH-лабильности в нейтральную область pH нами синтезированы сополимеры на основе диалкилакриламидов и 1-N-имидазол-пропил-акриламида (ИПАА) реакцией полиакрилоил хлорида с соответствующими аминами (Рисунок 1). Структура сополимеров подтверждена методами ИК и ЯМР спектроскопии, состав определён посредством ^{1}H ЯМР.

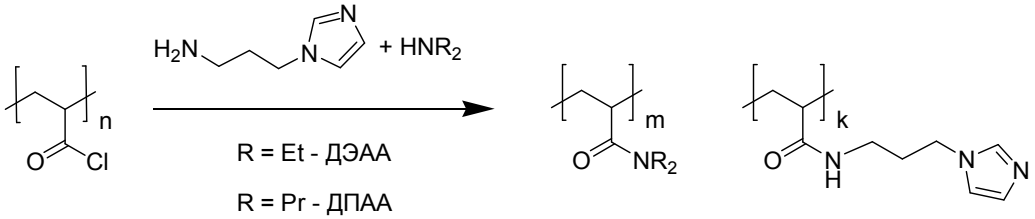


Рисунок 1. Схема синтеза сополимеров

Методами молекулярной гидродинамики и оптики, вискозиметрии и рефрактометрии определены молекулярные массы M_w, гидродинамические радиусы R_h, вторые вириальные коэффициенты A_2 и характеристические вязкости $[\eta]$ сополимеров в водных и водно-солевых растворах, ДМФА и хлороформе. Молекулярные массы сополимеров составляют 29000 – 33 000Да, что соответствует степени полимеризации исходного полиакрилоил хлорида.

Потенциометрическим титрованием сополимеров в интервале температур 13-60°C оценены области помутнения растворов и определены зависимости pK сополимеров от степени ионизации имидазольных звеньев. Обнаружено резкое (на 1-2 порядка) увеличение основности полимеров вблизи области гетерогенности.

Методами светорассеяния и турбидиметрии изучены водные и буферные растворы статистических имидазол-содержащих сополимеров, содержащих от 13 до 61 моль % звеньев ИПАА. Исследованы водные растворы сополимеров в интервале концентраций от 0.0003 до 0.01 г/см^3 и pH от 4.0) до 9.2. В зависимости от температуры, концентрации и pH среды определены значения интенсивности рассеянного света I и оптического пропускания I^*. Установлены температуры фазового расслоения. Показано, что характеристики водных растворов сравниваемых сополимеров зависят от их строения и состава. Увеличение доли ИПАА приводит к снижению температур фазового расслоения, образованию агрегатов в растворах сополимеров и полной потере растворимости. В случае сополимеров ДПАА-ИПАА уменьшение содержания ИПАА до 37 моль% приводит к полной потере растворимости в водных растворах.

Установленная способность новых имидазолсодержащих сополимеров к образованию и разрушению ассоциатов при pH 6.5-7.4 и температурах 30-45°C указывает на их перспективность для конструирования сложных систем биомедицинского назначения.

Благодарность
Авторы благодарны Минобрнауки РФ (проекты №№ АААА-А19-119100490016-4 и АААА-Ф16-116071450046-9) за предоставленное финансирование.

УДК 577.114.4

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ПАКЛИТАКСЕЛА

Зеленцова Е.В.[1], Пошина Д.Н.[2]
[1]Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет, Санкт-Петербург
[2]Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург
E-mail: zelencova.ekaterina@pharminnotech.com

Ключевые слова: паклитаксел, хитозан, наночастицы, конъюгирование, противоопухолевые агенты.

Химиотерапия, среди прочих методов борьбы с раком, является наиболее эффективным и широко используемым средством лечения онкологии. Из множества противораковых лекарственных препаратов стоит обратить внимание на группу противоопухолевых агентов, к которым относятся таксаны [3]. Паклитаксел наряду с другими таксанами обладает высокой противоопухолевой активность по отношению к различным типам раковых клеток. Однако он токсичен, плохо растворяется в воде, имеет низкую биодоступность, что приводит к минимальному его накоплению в опухолевой ткани. Из-за существования объективных недостатков, терапевтические свойства паклитаксела неизбежно снижаются [1].

На данный момент ведутся разработки различных систем доставки таксанов на основе широкого спектра наночастиц. Одной из очень перспективных молекул-переносчиков является биополимер хитозан, получаемый из хитина панцирей ракообразных. К основным преимуществам хитозана относятся: нетоксичность, биосовместимость, высокая степень биодеградации. Благодаря своим размерам, наночастицы хитозана легко усваиваются клетками и могут адресно доставлять в них лекарства. В слабокислой среде опухолевой ткани аминогруппа хитозана протонируется, что приводит к набуханию наночастиц хитозана и быстрому высвобождению препарата [4].

Из большого числа современных наноносителей особый интерес представляют самособирающиеся наночастицы на основе амфифильных производных хитозана и pH- и редокс-чувствительные конъюгаты противоопухолевых субстанций с хитозаном. Амфифильные самособирающиеся наночастицы на основе хитозана имеют гидрофобное внутреннее ядро для загрузки плохорастворимых в воде субстанций и гидрофильную оболочку, стабилизирующую наночастицу в водной среде и широко используются для целевой доставки противоопухолевых препаратов [2].

В данной работе был произведен синтез конъюгатов хитозана (молекулярная масса 37000, степень деацетилирования 0,74) и сукцинил-паклитаксела, полученного реакцией с янтарным ангидридом при добавлении хлороформа и пиридина. Конъюгаты характеризовали с помощью инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопии, а также ^{1}H ЯМР. Степень замещения, определенная по поглощению конъюгата при длине волны 230 нм с использованием градуировочного графика, построенного для паклитаксела, составила 0,8% (мольн.). Полимерные наночастицы, содержащие паклитаксел, имели сферическую форму, гидродинамический радиус около 85 нм и ξ-потенциал не менее +29 мВ, что говорит о способности наночастиц накапливаться в опухолевых клетках за счет EPR-эффекта и их стабильности в водном растворе.

Литература

1. Bernabeu. E. Paclitaxel: What has been done and the challenges remain ahead / E. Bernabeu, M. Cagel, E. Lagomarsino, M. Moretton, Diego A.Chiappetta // International Journal of Pharmaceutics. – 2017. - Vol. 526, No. 1-2. –P. 474–495.
2. Fathi M. Chitosan based multifunctional nanomedicines and theranostics for targeted therapy of cancer / M. Fathi, S. Majidi, P.Sahandi, Z. J. Barar, H. Erfan Niya, Y. Omidi // Medicinal Research Reviews. – 2018. - Vol. 38, Issue 6. - P. 2110-2136.
3. Feng T., Zhao Y. Clinical anticancer drugs for cancer treatment, in nanomaterial-based drug delivery carriers for cancer therapy // SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology. – Singapore: Publisher Name «Springer», 2017. - P. 7-13.
4. Хумаири А.Х. Адресные системы доставки лекарств в химиотерапии рака молочной железы / А.Х. Хумаири, О.В. Островский, Е.В. Зыкова, Д.Л. Сперанский // Вестник ВолгМГУ. – 2021. - Вып. 1, № 77. - С. 12-16.

УДК 541.64:539.3

КОМПОЗИТНАЯ МЕМБРАНА НА ОСНОВЕ ПВДФ / ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ В МЕМБРАННОМ БИОРЕАКТОРЕ (МБР)

Зидан О.Д.
Российский химико-технологический университет Д.И. Менделеева, Москва, Миусская площадь, д. 9
E-mail: zidaneolga7@gmail.com

Ключевые слова: мембранный биореактор, противообрастающие свойства, гидрофильная модификация, мембрана из ПВДФ/оксида графена, композитная полимерная мембрана, нанолисты оксида графена

Основными проблемами для мембранных биореакторов являются нарушение проницаемости, необходимость технического обслуживания и загрязнения, что в свою очередь влияет на работу биореакторов, себестоимость продукции и на операционные расходы. Доказано, что оксид графена является перспективной добавкой для композитной полимерной мембраны.

Ванг обнаружил композитные полимерные мембраны, которые готовятся путем смешивания поливинилиденфторида и гидрофильной добавки, представляющей собой оксид графена. С увеличением размера пор, тем менее вероятно, что материал заблокирует поры и произойдет противообрастание [1-4].

Зао исследовал мембрану из PVDF / оксида графена с точки зрения различных параметров, таких как проницаемость, отношение открытых поверхностей, противообрастающие свойства и критический поток. Композитные полимерные мембраны получают путем смешивания поливинилиденфторида и гидрофильной добавки оксида графена. Исследование проводится длительными испытаниями в мембранном биореакторе с целью проверки противообрастающих свойств, гидрофильности, потока пермеата композитной мембраны из PVDF/графена.

Показано ученым Лю, что для мембран из PVDF / оксид графена был получен более высокий критический поток. Мембрана из PVDF / оксида графена отличается низкими требованиями к техническому обслуживанию, стабильной проницаемостью, более длительным временем фильтрации, которое почти в три раза выше, чем у мембраны, изготовленной только из PVDF. Улучшение проницаемости мембраны наблюдается благодаря тонкого и более рыхлого слоя кека на поверхности мембраны. Влияние добавки оксида графена на критический поток для композитной мембраны составляет 48 до 50 л/м^2·ч, что значительно выше, чем у простой PVDF (30-33 л/м^2·ч). [2] Сопротивление мембраны во время фильтрации оказывается частицами в результате загрязнения и образования слоя корки на поверхности мембраны. Наблюдается, что общее сопротивление для ПВДФ/оксида графена меньше.

Графеновые нанолисты улучшают долю гидрофильной группы открытой поверхности на композитной полимерной мембране, увеличивая гидрофильность поверхности. В присутствии нанолистов оксида графена время фильтрации увеличивается, что может привести к снижению эксплуатационных расходов.

Литература

1. Optimization of preparation conditions of poly(vinylidene fluoride)/graphene oxide microfiltration membranes by the Taguchi experimental design//Desalination. -2018. -1--334,- № 8.- p. 13-20/
2. Liu, F. A. (2011). Preparation and characterization of poly (vinylidene fluoride)(PVDF) based ultrafiltration membranes using nano γ-Al_2O_3//Journal of membrane science, -2019. - 366(1-2), -№ 8.-p. 97-103/
3. Wang, Z. Y. (2012). Novel GO-blended PVDF ultrafiltration membranes//Desalination-2020. 235-299,- № 4.- p. 50-54/
4. Zhao, C. X. (2014). Highly effective antifouling performance of PVDF/graphene oxide composite membrane in membrane bioreactor (MBR) system//Desalination. -2019. -59-77,- № 7.- p. 7-8/

УДК 541.64+621.384.5

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЁНОК ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА В РАЗРЯДЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА

Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А.
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Россия,117393, Москва, Профсоюзная улица, 70
E-mail: zinovev.97@inbox.ru

Ключевые слова: поливинилтриметилсилан, модифицирование, низкотемпературная плазма, газоразделение

Поливинилтриметилсилан (ПВТМС) обладает большим свободным объёмом, обеспечивающим достаточно высокий коэффициент газоразделения O_2/N_2 α до ~4.3, что позволяет использовать его в газоразделительных мембранах [1]. Для увеличения α были использованы различные химические и физико-химические методы: травление газообразным фтором; введение селективных групп с помощью полимеризации, индуцированной радиационным излучением; различные «мокрые» методы, например, прививка акриловой кислоты в растворе под воздействием γ-излучения. Однако все перечисленные методы имеют ряд экологических и экономических недостатков.

Одним из наиболее эффективных и экологически чистых способов улучшения газоразделительных свойств полимерных мембран является воздействие низкотемпературной плазмы [2]. В настоящее время в научной литературе существует небольшое количество работ, посвященных плазмохимическому модифицированию мембран ПВТМС. Нами была проведена обработка поверхности ПВТМС в разряде постоянного тока на аноде в атмосфере фильтрованного атмосферного воздуха и показано значительное увеличение коэффициента разделения пары O_2/N_2 от α=3.8 до α=10.0 [3]. В этой связи значительный интерес представляет изучение воздействия разряда постоянного тока на поверхность ПВТМС и исследование изменений химического состава и морфологии поверхности, которые в значительной степени определяют газоразделительные свойства полимера.

В работе использовали гомогенные пленки ПВТМС толщиной 60–80 мкм, полученные поливом 5% раствора в толуоле на целлофановую подложку с последующим вакуумированием до достижения постоянного веса. Модифицирование образцов проводили в разряде постоянного тока (РПТ) на аноде и катоде с использованием установки и методики, которые подробно описаны в работе [4].

Исходная поверхность ПВТМС является гидрофобной и характеризуется величиной краевого угла смачивания по воде $\theta_в$=100° и глицерину $\theta_{гл}$=84°. Было установлено, что после обработки в РПТ значения θ составляют 8 и 7°, соответственно. Поверхность плёнки приобретает свойство гидрофильности, сохраняющееся в течение длительного времени (40 сут) при хранении на воздухе в комнатных условиях – $\theta_в$=32° и $\theta_{гл}$=28°.

Исследование изменения химического состава модифицированной поверхности ПВТМС проводили методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Были получены обзорные спектры и спектры высокого разрешения C1*s*, Si2*p* и O1*s*, анализ которых показал, что воздействие РПТ приводит к образованию структур, подобных SiO_x и уменьшению содержания углерода. Этот эффект в большей степени характерен для пленок, модифицированных на аноде.

При изучении морфологии поверхности плёнок методом атомно-силовой микроскопии было установлено, что обработка в РПТ приводит к увеличению шероховатости поверхности, которая в большей степени наблюдается для плёнок, обработанных на катоде.

Такое различие при практически одинаковой степени гидрофилизации поверхности полимера указывает на разный вклад электронов и ионов, генерированных в плазме, в механизм процесса модифицирования.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации тема № 0086-2019-0007 и РФФИ (грант № 20-08-00655). Исследования методом РФЭС проведены на оборудовании центра коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» НИТУ МИСиС.

Литература

1. Membrane Materials for Gas and Vapor Separation: Synthesis and Application of Silicon-Containing Polymers / Eds. Yampolskii Y., Finkelshtein E. John Wiley & Sons Ltd. 2017. 420 p.
2. Nanostructured Polymer Membranes / Eds. Visakh P.M., Nazarenko O. Scrivener Publishing LLC. 2016. V. 2. Ch. 3. P. 89.
3. Сырцова Д.А., Пискарев М.С., Зиновьев А.В., Кузнецов А.А., Тепляков В.В. // Известия академии наук. Сер. Хим.. 2020. Т. 69. № 4. С. 819.
4. Demina T.S., Gilman A.B., at all // Plasma Proc. Polym. 2015. V. 12. № 8. P. 710.

УДК 541.64:547.39

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АМФИФИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ – ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА И СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Зорин И.М., Зорина Н.А., Фетин П.А.
Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9
E-mail: i.zorin@spbu.ru

Ключевые слова: полимеризация, кинетика, мицеллообразование, полиэлектролиты.

Самоорганизация амфифильных веществ – очень распространенное явление как в биологических (живых), так и в искусственных химических системах. Самоорганизация с образованием молекулярных ассоциатов мицеллярного или везикулярного типа лежит в основе многих широко используемых процессов; к теме данного исследования имеют отношение солюбилизация и эмульсионная полимеризация.

Рассмотрим вещество, молекулы которого имеют ионогенную группу, алифатическую гидрофобную цепь и активированную двойную связь, способную к полимеризации. Молекулы таких веществ в подходящих условиях способны к формированию прямых или обратных мицелл (в воде или в неполярных средах), а также к формированию комплексов с заряженными макромолекулами или мицеллами ПАВ. Самоупорядочение молекул мономера создает предпосылки для протекания полимеризации в особом режиме – мицеллярная полимеризация.

В докладе будет рассмотрен опыт изучения мицеллярной полимеризации анионных и катионных мицеллообразующих мономеров (ω-акрилоиламиноалканоатов натрия, ω-акрилоилоксиалкилтриметиламмоний бромида, 2-акриламидо-2-метилпрпансульфонатов алкиламмония) в различных условиях – исследование кинетики такой полимеризации методами УФ [1] и ЯМР [2] спектрометрии, вискозиметрии и кондуктометрии [2-3], а также некоторые свойства получаемых полимерных объектов, обусловленные режимом проведения полимеризации [4].

Благодарность
Фетин П.А. благодарит РФФИ за финансовую поддержку, грант № 20-53-04017 Бел_мол_а
Работа выполнена при техническом содействии Научного парка СПбГУ:
РЦ «Магнитно-резонансные методы исследования», РЦ «Методы анализа состава вещества».

Литература

1. I.M. Zorin / On the kinetics of micellar polymerization. Acryloylaminoalkanoates case study / I.M. Zorin, E.P. Podolskaya, A.Yu. Bilibin // European Polymer Journal. – 2019. – Vol. 110. – No. 1. – P. 355-363.
2. Zorin I.M. Polyelectrolyte-colloid complex formation via polymerization: reaction kinetics in direct micelles, inverted micelles, and homogeneous solution studied by NMR and conductometry / I.M. Zorin, T.M. Shcherbinina, E.I. Demidov, E.V. Mechtaeva, N.A. Zorina, P.A. Fetin, A.Yu. Bilibin // Colloid and Polymer Science. – 2019. – Vol. 297. – No. 9. – P. 1169-1176.
3. Fetin P.A. Impact of counterions on micelle formation and polymerization of 11-acryloyloxyundecyltrimethylammonium surfactants / P.A. Fetin, I.M. Zorin, A.A. Lezov, V.I. Fetina, A. Yu. Bilibin // Journal of Molecular Liquids. – 2020. – Vol. 309. – article 113103.
4. Билибин А.Ю., Суханова Т.М., Кондратенко Ю.А., Зорин И.М.n-Алкиламмоний 2-акриламидо-2-метилпропан сульфонаты: синтез, свойства и полимеризация // Высокомолекулярные Соединения, Серия Б, 2013. –Т. 55. –№ 1. –С. 89-98.

УДК 678.7-13;53.096

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА

Зюзин А.М., Карпеев А.А., Янцен Н.В., Родионова Е.В.
Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, г. Саранск
E-mail: zyuzin.am@rambler.ru

Ключевые слова: электропроводящие полимерные композиты, технический углерод, электрическое сопротивление.

Электропроводящие полимерные композиты привлекают повышенный интерес исследователей и разработчиков новых материалов. Важное значение имеют углеродсодержащие композиты на основе сшитых полимеров из-за их широкого практического применения. Такие материалы широко используются при изготовлении экранных оболочек силовых кабелей высокого напряжения, саморегулирующихся нагревательных кабелей, устойчивых к воздействию агрессивных сред проводников заземления, оболочек электромагнитного экранирования, антистатических элементов, резисторов и ряде других [1-3]. Исследованиям физических свойств таких материалов посвящено большое количество работ как у нас в стране, так и за рубежом [2–7].

Целью данной работы являлось исследование влияния температуры и термоциклирования на электрофизические свойства углеродсодержащего электропроводящего композита.

Объектом исследования являлся композит с матрицей из этиленвинилацетата (ЭВА) марки СЭВИЛЕН ($T_{пл}$ = 89–92 °С). В качестве электропроводящего наполнителя использовался технический углерод (ТУ) С40 серии «OMCARB», содержание которого в полимерной матрице составляло 30 масс.%. Получение композитного материала производили путем смешения в расплаве полимерной матрицы на лабораторном экструдере EX30. Затем часть композита выдерживали в расплаве пероксида. Образцы толщиной 2 мм изготавливали путем прессования.

Измерение удельного объемного сопротивления (УОС) образцов композита проводили четырехзондовым методом с помощью измерительной ячейки. Для измерения УОС технического углерода использовалась специальная оснастка, состоящая из кварцевой трубки с внутренним диаметром 8 мм, длиной 120 мм и толщиной стенки 1,5 мм. Электрический контакт обеспечивался с помощью двух подвижных подпружиненных алюминиевых электродов. Технический углерод засыпался в трубку малыми порциями и уплотнялся под давлением 50 Н/см^2, длина столбика ТУ в трубке составляла 80 мм.

Измерительная ячейка с образцом помещалась в нагревательную печь, которая позволяла регулировать температуру в диапазоне от 25 °С до 150 °С с точностью ± 1 °С. Образцы исходного и насыщенного пероксидом полимерного композита подвергали нескольким циклам нагрева и охлаждения.

Образцы исходного композита, были также исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью прибора NETZSCH DSC 404 F1 Pegasus в диапазоне температур от 20 °С до 150 °С.

Литература

1. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. Пер. с англ. М.: Физматлит, 2008. 376 с.
2. Mather P.J., Thomas K.M. Carbon black/high density polyethilene conducting composite material. Part I // Journal of materials science. 1997. Vol. 32. P. 401–407.
3. Aneli J., Zaikov G., Mukbaniani O. Physical Principles of the conductivity of electrical conducting polymer composites (review) // Chemistry & Chemical technology. 2011. Vol. 5. No. 1. P. 75–87.
4. Rahaman, M., Chaki, T.K., Khastgir, D. Control of the temperature coefficient of the DC resistivity in polymer-based composites // Journal of Materials Science. 2013. Vol. 48. Iss. 21. P. 7466-7475.
5. Марков В.А., Кандырин Л.Б., Марков А.В. Влияние технологических добавок на электрические характеристики полиэтиленовых композитов с технических углеродом // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 6. С. 103–107.
6. Степашкина А.С., Цобкалло Е.С., Москалюк О.А., Алешин А.Н. Моделирование электропроводности композитных материалов, полученных на основе полипропилена и технического углерода // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. № 2. С. 7–14.
7. Борукаев Т.А., Гаев Д.С. Физико-механические свойства композитов на основе полиэтилена высокой плотности и технического углерода // Прикладная физика. 2017. № 5. С. 76–81.

УДК 541(515+64):542.952

АМФИФИЛЬНЫЕ МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЩЕТКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДА

Иванов И.В., Кашина А.В., Богорад Н.Н., Мелешко Т.К., Якиманский А.В.
Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук,
Санкт-Петербург, Большой пр., 31
E-mail:gangspil@gmail.com

Ключевые слова: молекулярные полимерные щетки, мультицентровые макроинициаторы, полиимиды, радикальная полимеризация с переносом атома, клик-химия, самоорганизация.

Современные методы синтеза полимеров предоставляют широкие возможности для получения макромолекул сложной архитектуры с четко-определенной структурой. Синтезировано множество сополимеров различной топологии (линейные блок-сополимеры, полимерные щетки, звездообразные полимеры, сверхразветвленные полимеры) в связи с их перспективностью и широким применением для медицины, биохимии и микроэлектроники. Среди полимеров сложной архитектуры значительный интерес представляют молекулярные полимерные щетки – особый тип привитых сополимеров регулярного строения с плотно привитыми узкодисперсными боковыми цепями. Вследствие компактной разветвленной структуры и устойчивой цилиндрической формы, молекулярные щетки стали уникальным классом наноструктурированных полимеров.

Большая серия синтезированных к настоящему времени молекулярных щеток представляет собой щетки с разнородными гомополимерными основной и боковыми цепями, придающими сополимеру амфифильные свойства. Однако в последние годы интенсивно развиваются методы синтеза и исследование мультикомпонентных молекулярных щеток, сочетающих в своем составе блоки разной природы с различным типом распределения цепей. Такие сополимеры сложной архитектуры, включающие более двух типов полимерных блоков, не удается синтезировать в рамках одного способа прививки и метода полимеризации и все активнее разрабатываются подходы, основанные на комбинации различных методов синтеза.

Данная работа посвящена получению и характеризации мультикомпонентных блок-привитых молекулярных щеток АВА-типа (ПММА-блок-(ПИ-прив-ПМАК)-блок-ПММА) с центральным блоком В – молекулярной щеткой с полиимидной (ПИ) основной цепью и боковыми цепями полиметакриловой кислоты (ПМАК) и А – периферийными линейными цепями полиметилметакрилата (ПММА) путем сочетания метода радикальной полимеризации с переносом атома (atom transfer radical polymerization, ATRP) с реакциями клик-химии, а именно Cu(I)-катализируемым циклоприсоединением азидов и алкинов (copper-catalyzed azide−alkyne cycloaddition, CuAAC).

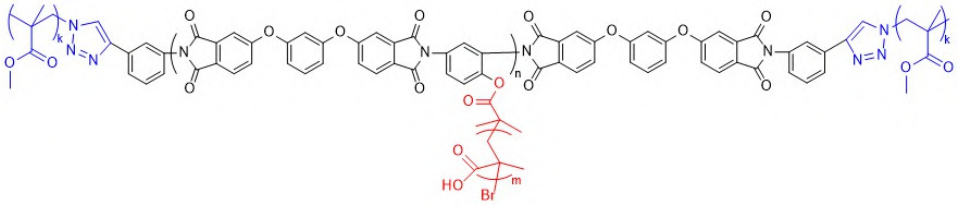


Рисунок 1. Структура блок-привитых щеток АВА-типа ПММА-блок-(ПИ-прив-ПМАК)-блок-ПММА.

Для получения целевых молекулярных щеток разработана методика синтеза гетерофункциональных полиимидных макроинициаторов, содержащих в каждом звене ATRP-инициирующие группы и способные участвовать в клик-реакции концевые алкинильные группы. На полученных инициаторах с использованием комбинации методов ATRP и клик-химии были синтезированы амфифильные мультикомпонентные щетки ПММА-блок-(ПИ-прив-ПМАК)-блок-ПММА.

На основе данных ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии проведена количественная характеризация синтезированных разветвленных сополимеров. В результате исследования кинетики полимеризации метакрилатов и определения молекулярно-массовых характеристик продуктов этих реакций разработаны условия контролируемого синтеза амфифильных мультикомпонентных молекулярных щеток.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки (Мегагрант Правительства Российской Федерации, договор № 14.W03.31.0022)

УДК 541.68

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАЗВОРАЧИВАНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЫ АМФИФИЛЬНОГО ГРЕБНЕОБРАЗНОГО СОПОЛИМЕРА

Иванова А.С., Полоцкий А.А.
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., 31
E-mail: sasinaas@yandex.ru

Ключевые слова: гребнеобразные сополимеры, самоорганизация, амфифильные сополимеры, самосогласованное поле, теория, моделирование.

Современные методы синтеза позволяют создавать полимеры сложной архитектуры, в частности, гребнеобразные сополимеры - полимерные цепи с регулярно привитыми боковыми цепями. Среди них особый интерес представляют амфифильные гребнеобразные сополимеры, макромолекулы которых состоят из двух типов сильно различающихся по природе и свойствам цепей – сольвофобных и сольвофильных. Способность к самоорганизации в селективных растворителях, а также возможность контролируемо в широких пределах варьировать структурные параметры, делает их перспективными материалами для практического применения в различных областях.

Настоящая работа посвящена теоретическому изучению механического разворачивания макромолекулы амфифильного гребнеобразного сополимера с сольвофильной основной цепью и сольвофобными боковыми цепями в селективном растворителе. Рассматривалась одиночная макромолекула с фиксированной длиной основной цепи при изменении в широком диапазоне длины и плотности прививки боковых цепей, а также качества растворителя для боковых цепей (параметр Флори взаимодействия полимер - растворитель χ варьировали от 1 до 2 для боковых цепей, для основной цепи растворитель предполагался атермическим $\chi = 0$). В условиях плохого растворителя для боковых цепей такая макромолекула формирует унимолекулярную мицеллу с ядром из сольвофобных боковых цепей и «короной» из участков растворимой основной цепи.

Моделирование растяжения макромолекулы проводили в ансамбле заданной деформации, фиксируя расстояние между концами основной цепи и измеряя силу реакции макромолекулы на такое растяжение. Вычисления проводились в рамках метода самосогласованного поля Схойтенса-Флира. Было показано, что при фиксированной длине боковых цепей характер кривых деформации существенным образом зависит от плотности прививки. Редко привитые гребнеобразные макромолекулы во всем диапазоне χ и более густо привитые гребнеобразные макромолекулы в «умеренно плохом» растворителе не образуют унимолекулярную мицеллу, и их деформационное поведение полностью определяется растяжением основной цепи. В сильном осадителе в случае плотной прививки боковых цепей амфифильная гребнеобразная макромолекула образует унимолекулярную мицеллу сферической формы с плотным ядром из боковых цепей и растворимой короной из участков основной цепи. В этих условиях на кривых деформации наблюдаются три режима:

1) Начальный рост силы, отвечающий деформации унимолекулярной мицеллы как целого;
2) Рост силы при больших деформациях, который соответствует растяжению основной цепи;
3) Режим квази-плато, когда в макромолекуле происходит микрофазовое разделение, и в равновесии сосуществуют глобулярная «голова» и растянутый «хвост». В случае плотной прививки и сильного эффективного притяжения боковых цепей друг к другу этот участок имеет осциллирующий «пилообразный» вид. Это связано с формированием на «хвосте» кластеров из одной или нескольких боковых цепей. Выход каждого очередного кластера из большой «головы» сопровождается резким падением силы реакции, что обуславливает ее немонотонную пилообразную зависимость в этом режиме. С увеличением растяжения основной цепи возрастает число кластеров, уменьшается число боковых цепей в «голове», уменьшается амплитуда «пилоообразной» зависимости.

В широком диапазоне длины и плотности прививки боковых цепей были получены зависимости общего количества кластеров, числа звеньев боковых цепей в большой мицелле/«голове» и среднего агрегационного числа, то есть количества боковых цепей в каждом кластере от степени растяжения макромолекулы. Показано, что агрегационное число уменьшается с увеличением расстояния между привитыми боковыми цепями. И, напротив, рост длины боковых цепей при фиксированной плотности прививки приводит к увеличению агрегационного числа кластеров, выходящих из унимолекулярной мицеллы («головы») при растяжении.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки (Мегагрант Правительства Российской Федерации, договор № 14.W03.31.0022).

УДК 66-96; 538.911; 538.951

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

Иванькова Е.М.[1,2], Добровольстка И.П.[1,2], Касаткин И.А.[3], Дресвянина Е.Н.[4], Юдин В.Е.[1,2]
[1]Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29.
[2] Институт Высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, В.О., Большой пр., 31
[3]Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,Университетская наб.,7-9
[4] Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, ул.Б. Морская,18
E-mail: ivelen@mail.ru

Ключевые слова: хитозан; хитин; композитные волокна; СЭМ; БУР.

Хитозан представляет собой N-деацетилированную производную хитина. Он относится к очень перспективным полимерам, сочетающим в себе биорезорбцию, отсутствие цитотоксичности для живых клеток и низкое воздействие на окружающую среду при обработке. Тем не менее, из-за высокой гидрофильности свойства материалов из хитозана нестабильны, так как во влажном состоянии происходит снижение их прочности и жесткости. Для контроля и повышения механических свойств материалов на основе хитозана в матрицу могут быть включены наночастицы хитина. Введение нанофибрилл хитина в хитозановую матрицу позволяет получать биорезорбируемые композитные волокна с повышенными прочностными и эластичными характеристиками. Целью настоящей работы являлось получение композитных волокон на основе хитозана, наполненных нанофибриллами хитина, и изучение их структуры и свойств.
Для формования биосовместимых и биорезорбируемых композитных волокон на основе хитозана (Fluka Chemie, линия Bio Chemika; степень деацетилирования хитозана составила 83%, молекулярная масса M_w=215 кДа.), наполненных анизотропными нанофибриллами хитина (Mavi Sud s.r.l, Италия), был использован метод коагуляции из водного раствора 2% уксусной кислоты. Установлено, что оба компонента (хитин и хитозан) ориентируются вдоль направления экструзии в процессе формования композитного волокна. Методы СЭМ и рентгеновской дифракции показали, что нанофибриллы хитина имеют длину 600-800 нм, а в поперечном направлении состоит из двух кристаллитов, имеющих поперечный размер 11-12 нм, чьи оси «b» расположены перпендикулярно оси нанофибриллы. Введение небольшого количества нанофибрилл хитина (0,1–0,3 мас.%) в хитозановую матрицу привело к увеличению прочности и модуля Юнга полученных композитных волокон, в то время как дальнейшее увеличение содержания хитина приводит к снижению механических свойств получаемых волокон. Предложена модель для описания процесса мокрого формования данных композитных волокон.

Рисунок 1. СЭМ микрофотографии поперечного скола композитного волокна на основе хитозана, наполненного 1 мас.% нанофибрилл хитина.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №19-73-30003.

УДК 66-96; 538.911; 538.951; 538.953

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИИМИДНЫХ ВОЛОКОН, НАПОЛНЕННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Иванькова Е.М.[1], Ваганов Г.В.[1], Касаткин И.А.[2], Попова Е.Н.[1], Юдин В.Е.[1]
[1]*Институт Высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, В.О., Большой пр., 31*
[2]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Университетская наб.,7-9*
E-mail: ivelen@mail.ru

Ключевые слова: композиционные волокна; полиимид; расплав; углеродные наночастицы; СЭМ; БУР; ДСК.

Основным преимуществом кристаллизующихся полиимидов, в частности Р-ОДФО, состоящего из резорцинового диангидрида Р и диамина ОДФО, является повышение предельной температуры их эксплуатации, которая в таком случае будет определяться не температурой стеклования T_c (как в аморфных полиимидах), а температурой плавления, которая существенно выше T_c. Целью данной работы являлось получение термостойких нанокомпозитных волокон на основе частично-кристаллического термопластичного полиимида Р-ОДФО и углеродных наночастиц анизодиаметрической формы (углеродные нановолокна VGCF), а также детальное исследование их структуры и свойств. Углеродные нановолокна (VGCF) диаметром ~150 нм, длиной ~10-20 мкм (Showa Denko, Япония) вводились в процессе синтеза на стадии ПАК в концентрации 0,5, 1 и 2 мас. %. Полученная в результате синтеза полиамидокислота Р-ОДФО подвергалась химической имидизации. Волокна на основе полиимида Р-ОДФО были получены по расплавленному методу при температуре 360 °С. Для модификации механических свойств, полиимидные волокна подвергали ориентационному термическому вытягиванию до различных степеней вытяжки (DR) с использованием установки, разработанной в ИВС РАН.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) было выявлено, что нановолокна VGCF распределяются в полимерной матрице достаточно равномерно, но при разрыве композитных волокон наночастицы могут выдергиваться из полиимидной матрицы, что означает недостаточно хорошую адгезию между полимером и нанонаполнителем. Следовательно, межфазные области «частица-полимер» можно рассматривать как многочисленные дефекты внутри композитного материала. Кроме того, методом СЭМ были исследованы ориентированные композитные волокна на основе Р-ОДФО как до (DR=1) и после ориентационной вытяжки (DR=4), прошедшие стадию дополнительного термического отжига с целью перехода из аморфного в частично-кристаллическое состояние. Анализ полученных СЭМ, а также БУР данных позволяет сделать следующие выводы: 1) до ориентационной вытяжки закристаллизованное волокно из чистого полиимида Р-ОДФО состоит из слабо ориентированных ламелей, образующих так называемые вырожденные сферолиты, в то время как после прохождения стадии высокотемпературной ориентационной вытяжки частично-кристаллические ламели ориентированы перпендикулярно оси волокна (и, соответственно, нормально к направлению вытяжки); 2) наночастицы VGCF ориентируются вдоль оси волокна в процессе экструзии; 3) введение анизодиаметричного углеродного нанонаполнитя (VGCF) в полимерную Р-ОДФО матрицу приводит к появлению нормально ориентированных ламелей полимера в закристаллизованном образце, еще не подвергнутом ориентационной вытяжке (DR=1) – это свидетельствует о том, что данный нанонаполнитель оказывает нуклеативное действие на полимерную матрицу. Для оценки степени разориентации кристаллических областей в полимерной матрице Р-ОДФО были получены азимутальные профили экваториальных и меридиональных рефлексов. Полуширина данного азимутального рефлекса ($\Delta\varphi°$) и позволяет оценить степень разориентации кристаллитов в волокне Р-ОДФО. Также на основе БУР данных были рассчитаны поперечные размеры кристаллитов для всех исследуемых образцов. В результате был сделан вывод о существенном улучшении ориентации полимерных кристаллитов вдоль оси волокна. Метод ДСК был использован с целью исследования теплофизических свойств полученных из расплава волокон на основе Р-ОДФО, модифицированного наночастицами VGCF, а также для получения дополнительной информации, необходимой для выбора условий ориентационной вытяжки и последующего термического отжига волоконных образцов. Кроме того были получены концентрационные зависимости механических характеристик для аморфных композитных волокон на основе Р-ОДФО как до (DR=1), так и после ориентационной вытяжки (DR=4). Было обнаружено, что ориентационная вытяжка приводит к существенному увеличению прочности и модуля упругости данных композитных волокон, но при этом также заметно снижает их деформацию до разрыва. Также стоит отметить тот факт, что при больших концентрациях введенных в полиимидную матрицу наночастиц (2 % VGCF) как прочность, так и модуль упругости тоже снижаются, что особенно заметно на ориентированных образцах.

УДК 538.911; 538.951; 538.953

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Иванькова Е.М.[1], Касаткин И.А.[2], Москалюк О.А.[3], Юдин В.Е.[1]

[1]Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург, В.О., Большой пр. 31
[2]Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Университетская наб. 7-9
[3]Санкт-Петербургский университет промышленных технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д.18
E-mail: ivelen@mail.ru

Ключевые слова: полипропилен; волокна; СЭМ; БУР; механические свойства.

В данной работе проводилось комплексное изучение влияния углеродных наночастиц на надмолекулярную структуру и свойства полимерных композитных волокон. Монофиламентные полимерные волокна на основе изотактического полипропилена (иПП), модифицированные углеродными нановолокнами (VGCF), были получены экструзией из расплава. Детально исследовано влияние концентрации нанонаполнителя на структуру и механические свойства композиционных волокон. Методом сканирующей электронной микроскопии исследовалась надмолекулярная структура полученных образцов, а также распределение вводимых нановолокон внутри полимерной матрицы. С помощью метода рентгеновского рассеяния в больших углах (БУР) детально изучена тонкая структура полимерных образцов и степень ориентации кристаллических областей в зависимости от ориентационной вытяжки нанокомпозитных волокон и концентрации нанофиллера. Кроме того проводились механические испытания образцов на растяжение.

Полученные результаты указывают на то, что нановолокна VGCF, ориентированные в направлении экструзии волокна, способны вызывать кристаллизацию окружающей матрицы иПП, в результате которой образуются ориентированные транскристаллитные слои иПП. Содержание VGCF и степень вытяжки волокон влияют на текстурные свойства композиционного материала и приводят к образованию анизотропной структуры. Сделан вывод, что улучшение механических свойств композитных волокон как в невытянутом, так и в вытянутом состоянии связано с выравниванием наночастиц VGCF во время экструзии и возникновению высокоориентированной кристаллической структуры иПП, а не с армирующим эффектом от нановолокон. Предлагается подробная схема, объясняющая изменение прочности на разрыв со структурной точки зрения.

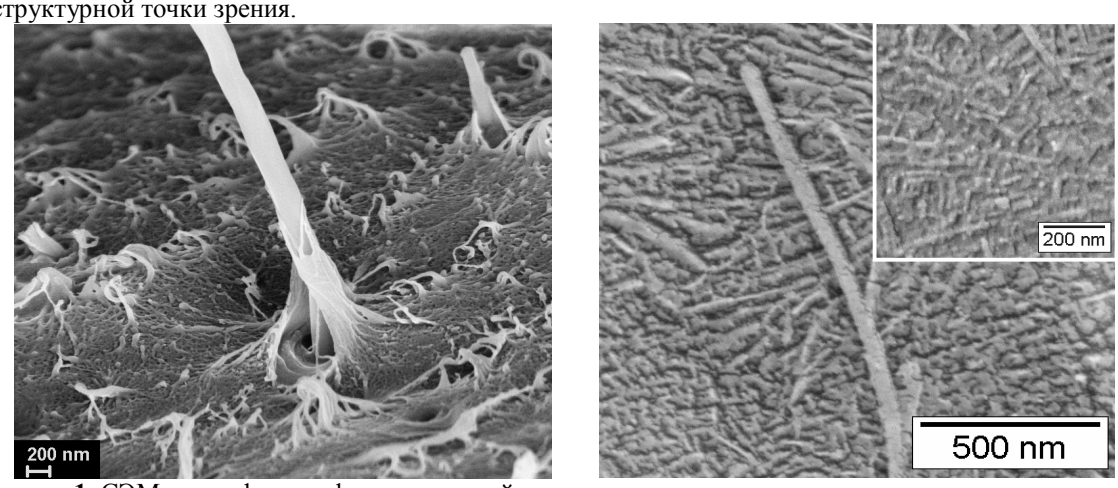


Рисунок 1. СЭМ-микрофотографии внутренней структуры невытянутых композитных волокон после их криоразрушения поперек (слева) и вдоль оси волокна (справа).

Благодарность
БУР эксперименты проводились в Ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» Санкт-Петербургского государственного университета.

УДК 538.911; 538.951; 538.953

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ СО СВОЙСТВАМИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВОЛОКОН ПЭВП, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ

Иванькова Е.М.[1], Касаткин И.А.[2], Юдин В.Е.[1]
[1]Институт Высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, В.О., Большой пр., 31
[2]Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Университетская наб.,7-9
E-mail: ivelen@mail.ru

Ключевые слова: ПЭВП; композиционные волокна; расплав; углеродные нановолокна; СЭМ; БУР; механические свойства.

В данной работе методом экструзии из расплава с последующей многоступенчатой высокотемпературной ориентационной вытяжкой были приготовлены нанокомпозитные волокна и пленки на основе ПЭВП с добавлением углеродных частиц цилиндрической формы (нановолокна VGCF) с концентрациями наполнителя 1, 3, 5 и 10 масс. %. На основании полученных СЭМ данных были сделаны следующие выводы: 1) нановолокна VGCF очень хорошо диспергируются в ПЭВП матрице, не образуя агрегатов, и ориентированы вдоль оси композитного полимерного волокна, хотя при большом содержании наполнителя (>5 масс. %) наблюдались отдельные наночастицы, расположенные под углом к направлению экструзии или даже перпендикулярно ему; 2) используемый нанонаполнитель не демонстрирует хорошей адгезии с ПЭВП матрицей (при разрушении волокна наночастицы выдергиваются из полимерной матрицы, и на их освободившихся поверхностях не видно следов полимера); 3) углеродные нановолокна VGCF обладают нуклеирующей способностью, и на их поверхности могут начать формироваться транскристаллиты полиэтилена, растущие нормально к поверхности введенных наночастиц. Структура ориентированных волокон (DR=8) также исследовалась методом СЭМ. Как и предполагалось, в процессе ориентационной вытяжки происходит трансформация ламелярной структуры в фибриллярную. Кроме того, наночастицы VGCF все также остаются ориентированы вдоль оси образца (т.е. вдоль направления ориентационной вытяжки). Стоит отметить, что в виду крайне низкой адгезии наночастиц к полимерной матрице, данные частицы не мешают протеканию процессов ориентационной вытяжки в общей массе образца.

Для исследования кристаллической структуры волокон ПЭВП были проведены БУР эксперименты просвет. Делались обзорные θ-2θ сканы в режиме, аналогичном классическому методу Дебая-Шеррера. Для наиболее интенсивных рефлексов (110, 200, 020, графит 002) делались Chi-сканы, которые показывают распределение интенсивности по окружности соответствующего дебаевского кольца : от полюса к экватору и т.п. Важно отметить тот факт, что в этих образцах с DR=1 рефлекс, соответствующий отражению от плоскостей типа (200), находится на полюсе – т.е. он является меридиональным рефлексом; в то время как для неориентированных волокон с введенными в них частицами VGCF при концентрациях ≥5 % он смещается на экватор. Это говорит о том, что все исследуемые неориентированные волокна после экструзии из расплава обладают определенной преимущественной ориентацией (текстурой) кристаллических областей относительно оси волокна. Но для волокон, модифицированных наночастицами VGCF, эта текстура претерпевает существенные изменения при введении большого количества наночастиц наполнителя.

Кратковременные механические испытания проводились с использованием универсальной разрывной машины INSTRON 5943. Скорость испытания составляла 50 мм/мин. Прочность волокон в неориентированном состоянии (DR=1) снижается при введении нанонаполнителя. Примечательно, что на неориентированных волокнах введение нановолокон VGCF приводит к заметному снижению деформации до разрыва (ε_{br}): снижение ε_{br} может быть почти в 150 раз. Причиной такого резкого снижения ε_{br} для сильно анизотропных частиц типа VGCF может низкая адгезия этих частиц к ПЭВП матрице, поэтому эти частицы можно рассматривать как многочисленные протяженные дефекты (поры) внутри композиционного материала, что приводит и к снижению прочности и, что особенно важно, к охрупчиванию.

Как и для неориентированных образцах, деформация до разрушения ориентированных композиционных волокон с DR=8 существенно падает с увеличением концентрации введенных наночастиц (в 2-2.5 раза). Как уже отмечалось ранее, при большом количестве частиц, практически никак не связанных с основной матрицей, возможность охрупчивания материала заметно возрастает, особенно для частиц с большим осевым соотношением. Также было проведено исследование механических свойств ориентированных волокон (DR=8) в завязанном виде (т.е. в узле). Такие исследования проводятся крайне редко, несмотря на их простоту, хотя полученная в их ходе информация крайне важна. Можно констатировать тот факт, что в процессе нагружения завязанных в узел ориентированных композиционных волокон происходит очевидное падение прочности – на 40-60 %, причем, чем выше содержание наночастиц в волокнах, тем больше снижается прочность материала.

УДК 678.8:620.1

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СОЛЬВОЛИЗА НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗВЛЕЧЕННОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

ИстоминаТ.С.[1], Лебедева Е.А.[1], Астафьева С.А.[1], Трухинов Д.К.[1], Ильиных Г.В.[2], Слюсарь Н.Н.[2]

[1]Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук – филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Пермского федерального исследовательского центра» Уральского отделения Российской академии наук
614013, Пермский край, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3
[2]Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990, Пермский край, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29
E-mail:IstominaS@yandex.ru

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, сольволиз, термическое окисление, термический анализ, углепластики.

Углеродное волокно в составе полимерных композиционных материалов (ПКМ) и препрегов ПКМ является дорогостоящим сырьем. Его извлечение из вышедших из эксплуатации и/или дефектных изделий, с последующим повторным использованием, экономически выгодно. Однако процесс извлечения должен обеспечивать получение вторичного (извлеченного) волокна, обладающего сопоставимыми с исходным волокном, механическими и термическими свойствами.

В данной работе с помощью метода сопряженного термического анализа охарактеризованы термические свойства вторичного углеродного волокна, извлеченного из препрега методом низкотемпературного сольволиза и углепластика на его основе. В качестве исходных соединений использованы: препрег углеплатика ВСЭ-1212/Porcher 3692 на основе углеродной ткани Porcher 3692 и российского связующего ВСЭ-1212, ТУ 1-595-12-1068 (ФГУП «ВИАМ») [1].

По результатам термогравиметрического анализа (ТГА) извлеченных волокон и исходного аппретированного волокна установлено, что температура 5% и 10% потери массы у извлеченных волокон сдвигается в область более низких температур, что, свидетельствует о деструкции остаточного количестве полимерной матрицы на извлеченном волокне.

Показано, что основная потеря массы образцов как исходного, так и извлеченного волокна происходит выше 550°С, что обусловлено двумя процессами: выгоранием коксового остатка, образовавшегося в процессе термодеструкции полимерной матрицы, и выгоранием самого углеродного волокна. Установлено, что наименьшее количество коксового остатка при 800°С образуется при термодеструкции волокна, извлеченного из препрега, что свидетельствует о более высоком содержании полимерной матрицы, чем в образцах волокна, извлеченного из пластика. По данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) деструкция всех образцов сопровождается выделением тепла. Суммарный тепловой эффект термокислительной деструкции для обоих образцов извлеченного волокна превышает суммарный тепловой эффект деструкции исходного аппретированного волокна, что так же свидетельствует о расходе тепла на выгорание полимерной матрицы.

Полученные данные согласуются с результатами исследования поверхности образцов методом растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Таким образом, в ходе исследования доказано, что в случае сольволиза углепластика вторичные углеродные волокна содержат меньшее количество не разложившейся полимерной матрицы, чем при сольволизе препрега.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-43-590024 «Извлечение углеродных волокон из полимерных композиционных материалов для их вторичного использования в хаотично армированных композитах». Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Литература

1. Kornilitsina, E.V., Lebedeva, E.A., Astaf'Eva, S.A., Trukhinov, D.K. Modification of carbon fiber by magnetite particles // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2021. – Vol. 1047 , No. 1. – P. 012051.

УДК 678.01:53

ОЦЕНКА ВРЕМЕНИ ПОЛНОГО ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ФОРМОВАНИИ ПРЕКУРСОРА ПАН ВОЛОКНА

Калабин А.Л.
Тверской государственный технический университет, г. Тверь
E-mail: akalabin@yandex.ru

Ключевые слова: гелеобразование, формование химических волокон из растворов полимеров, оценки характерного времени процесса

Для переработки полиакрилонитрильного волокна в углеродное важна равномерность распределения структур полимера волокна, которая формируется при гелеобразовании. На взаимодействия компонентов в растворе и фазовые переходы в гель влияют ряд факторов: концентрация, температура, внешнее давление, механическое напряжение, состав растворителя, pH, электрическое поле [1]. Кинетика достижения условия фазового равновесия в значительной степени определяет структуру геля и его физико-механические свойства. Гелеобразная фаза, в свою очередь, является первичной структурой волокна, которая во многом определяет его свойства, поэтому актуально исследование гелеобразования.

Среди большого числа факторов, влияющих на гелеобразование, следует выделить три основных: явления диффузии, теплообмена и поле механических напряжений. В данной работе рассматривается гелеобразование в струе раствора полимера для получения оценок параметров гелеобразование по трем указанным механизмам.

Проведено моделирование кинетики изотермического и термотропного гелеобразования на основе работы [2] для системы ПАН-ДМФ-вода. Для оценки характерного времени процесса гелеобразования по отдельным механизмам (диффузии, теплообмена и механического поля соответственно) получены расчётные соотношения.

Текущую толщину геля возможно определять из трансцендентного уравнения [2]

$$C[R(r),t] = C_{ch}\,[T(r,t),\ v'(r,t)\,] \qquad (1)$$

где $C[R(r),t]$ - концентрация осадителя в струйке раствора полимера; C_{ch} - концентрация осадителя в момент фазового перехода при температуре T и градиенте продольной скорости v'.

Рассчитаны численные оценки значений, по приведенным выше соотношениям, для характерных реальных процессов формования химических волокон из растворов полимеров мокрым способом. Для этого приняты следующие значения величин: $R=50$ *мкм;* $D=2{,}08\ 10^{-10}$ *м*^{2}*/с;* $a=10^{-7}$ *м*^{2}*/с;* $\Theta_C=0{,}9$; $\Theta_T=0{,}155$ из [2]; средние значения $v\sim0{,}02$ *м/с,* $v'\sim0{,}8$ *с*$^{-1}$. Значения оценок характерного времени процесса гелеобразования по отдельным механизмам (диффузии t_d, теплообмена t_h и механического поля t_m соответственно) составляют соответственно $t_d=1{,}2$*с,* $t_h=0{,}1$*с* (для системы ПАН-ДМФ-вода). Получена оценка t_m, при значениях $v(x_0)=0{,}04$ *м/с* $v'(x_0)=1{,}7$ *с*$^{-1}$ из [3], равная $t_m=7{,}8$ *с* (для системы поли- n- фенилен-1,3,4- оксадиазола - серная кислота – вода). Время гелеобразования при теплообмене *0,1* с, при диффузии *1 с* и действии механического поля около *10 с* отличаются на порядок. При одновременном действии всех механизмов гелеобразования определяющим является более быстродействующий.

При гелеобразовании, под действием различных механизмов или их комбинаций, могут образовываться гели с различными структурой и свойствами. Например, известно, что гель-волокна, полученные диффузионным механизмом неоднородны по радиусу волокна. Можно ожидать, что гели, полученные при механическом растяжении, будут однородны по сечению волокна, так как напряженность по радиусу волокна будет однородна. Исходя из того, что скорость термотропного гелеобразования значительно выше скорости диффузионного процесса можно ожидать более высокой однородности структуры термотропного геля.

Литература

1. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л., 1990. - 432 с.
2. Калабин А.Л., Пакшвер Э.А. , Кукушкин Н.А. // ТОХТ.-1996.- т.30,- в.6, -С.92
3. Романов В.В., Кручинин Н.П., Семенова А.С. //Хим. волокна, 1984,-№ 1. -С.25

УДК 66.081

НОВЫЙ ИСПАРИТЕЛЬНО-ЭКСТРАКЦИОННЫЙ МЕМБРАННЫЙ ПРОЦЕСС ИЗВЛЕЧЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ ИЗ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ВОД

Калмыков Д.О., Макаев С.В., Еремеев И.С., Голубев Г.С., Борисов И.Л., Василевский В.П., Волков В.В.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской Академии наук,
119991, Ленинский пр., д. 29. Москва, Россия
E-mail: golubevgs@ips.ac.ru

Ключевые слова: геотермальные воды, литий, мембранная экстракция, мембранная дистилляция, пористый конденсер, Simulink/MATLAB.

Литий является одним из самых востребованных металлов [1]. Быстрое развитие рынка литиевых электрических батарей и аккумуляторов, с помощью которых работают практически все современные портативные устройства и электромобили стимулирует высокий спрос на литиевое сырье [2]. Стоит отметить, что большая часть подтвержденных запасов лития сосредоточена в различных видах гидроминерального сырья [3, 4]. Наиболее часто используемыми подходами очистки рассолов для получения высокоочищенной формы металлического элемента являются методы экстракции (жидкостная экстракция, мембранная экстракция) благодаря широкому спектру доступных химических экстрагентов [5, 6]. Выделяют четыре типа экстракции в зависимости от используемых экстракционных аппаратов: смеситель-отстойника, колонного типа, центробежного, мембранного [5]. При этом мембранная экстракция обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами экстракции: модульность системы, компактность, низкое энергопотребление отсутствие обратного смешения и потерь органических экстрагентов при использовании барьерной по органической фазе мембраны [7, 8]. Для того чтобы поддерживать высокую производительность мембранного абсорбера нужно повысить концентрацию лития в разделяемом растворе до концентрации примерно 1 г/л, так как скорость массопереноса существенно снижается с уменьшением концентрации целевого компонента [8]. Традиционные методы, позволяющие концентрировать солевые рассолы – это упаривание и мембранная дистилляция. Однако упаривание требует больших площадей для развития площади поверхности испарения.

В данном проекте предлагается принципиально новый комплексный подход концентрирования и выделения соединений лития из геотермальных вод. Его новизна заключается в уникальном способе предконцентрирования водных рассолов путем термоградиентного метода с конденсацией пара на пористой мембране. Данный метод обладает высокой производительностью (более 20 кг/м^2·ч), низкой металлоемкостью и малой энергоемкостью за счет того, что он осуществляется при атмосферном давлении, а для создания движущей силы процесса может использоваться тепло геотермальных вод, из которых идет концентрирование лития.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-58-53038

Литература

1. Asplund M. et al. Lithium isotopic abundances in metal-poor halo stars // The Astrophysical Journal. – 2006. – Т. 644. – №. 1. – С. 229.
2. Dunn B., Kamath H., Tarascon J. M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices // Science. – 2011. – Т. 334. – №. 6058. – С. 928-935.
3. Wang L., Meng C. G., Ma W. Study on Li+ uptake by lithium ion-sieve via the pH technique // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2009. – Т. 334. – №. 1-3. – С. 34-39.
4. Kesler S. E. et al. Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits // Ore geology reviews. – 2012. – Т. 48. – С. 55-69.
5. Song J. et al. A critical review on membrane extraction with improved stability: Potential application for recycling metals from city mine // Desalination. – 2018. – Т. 440. – С. 18-38.
6. Xie F. et al. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions // Minerals Engineering. – 2014. – Т. 56. – С. 10-28.
7. Song J. et al. Hydrophilic nanoporous ion-exchange membranes as a stabilizing barrier for liquid–liquid membrane extraction of lithium ions // Journal of membrane science. – 2014. – Т. 471. – С. 372-380.
8. Song J. et al. Recovery of lithium from salt lake brine of high Mg/Li ratio using Na [FeCl4□ 2TBP] as extractant: Thermodynamics, kinetics and processes // Hydrometallurgy. – 2017. – Т. 173. – С. 63-70.

УДК 691.175.746

ПОЛУЧЕНИЕ УДАРОПРОЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА С БАЛАНСОМ ОПТИЧЕСКИХ И ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ

Камалиев И.Ф., Ткачева Е.Н., Трифонова О.М.
ПАО "Нижнекамскнефтехим", г. Нижнекамск, ул. Соболековская, здание 23, офис 129
E-mail: MrKamaliev@yandex.ru

Ключевые слова: ударопрочный полистирол, сополимеризация, блоксополимер, распределение частиц каучука

Полимерные материалы довольно широко используются в различных областях техники и технологии, в связи с чем, к ним предъявляются высокие эксплуатационные требования. Получаемые в промышленности крупнотоннажные полимеры обладают уникальными физико-механическими свойствами, но, как показывает практика, они оказываются не всегда достаточными для обеспечения требуемой «функциональности» [1]. Достижение заданных эксплуатационных характеристик целевого полимера, чаще всего, достигается путем модификации, которая заключается в направленном изменении свойств материала. Так, при совмещении стирола с каучуком (в основном, с полибутадиеновым) и последующая радикальная полимеризация реакционной массы позволяет получать модифицированный термопластичный материал – ударопрочный полистирол (УППС). Такой материал, в отличие от продукта гомополимеризации стирола, обладает повышенной ударной вязкостью и лучшими деформационными свойствами [2].

В настоящее время к качеству УППС предъявляются повышенные требования. Данный материал должен обладать высокими прочностными и оптическими свойствами одновременно. Применение стандартного полибутадиена не позволяет достичь баланса указанных характеристик. В связи с этим, отмечается повышенный интерес к блоксополимерам бутадиена и стирола. Их введение в структуру полистиролов позволяет придать последним высокие оптические и ударные характеристики, благодаря мелкому диспергированию каучука в стирольной матрице. Однако, применение блоксополимеров часто бывает недостаточно для получения полимера с заданными характеристиками и требуется корректировка технологических параметров синтеза (температуры, концентрации инициатора и т.д).

В лабораторных условиях проведена оценка влияния блоксополимеров с различной микроструктурой на конверсионные зависимости, вязкостно-температурные характеристики процесса прививочной сополимеризации стирола. Подобраны оптимальные условия проведения синтеза для получения полимера с улучшенным комплексом характеристик. Изучены особенности изменения физико-механических, оптических и термических характеристик полученных композиций в зависимости от микроструктуры блоксополимера и условий проведения синтеза.

Литература:

1. Ю.Н. Кахраманлы. Несовместимые полимерные смеси и композиционные материалы на их основе .- Баку-«ЭЛМ», 2013.-152 с.
2. Е.И. Егорова, В.Б. Каптенармусов. Основы технологии полистирольных пластиков .- СПб.: Химиздат, 2005.-300 с.

УДК 541.68::541.64:[547-311+547-312]

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК СУПЕРКОНСТРУКЦИОННЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ НА СВОЙСТВА ЭПОКСИАНГИДРИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

Капашаров А.Т.[1], Малков Г.В.[1], Гарифуллин Н.О.[1], Черняев Д.А.[1], Шахмурзова К.Т.[2], Хаширова С.Ю.[2], Бадамшина Э.Р.[1]

[1]Институт проблем химической физики Российской академии наук, Россия
[2]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Россия
E-mail: kapa6@icp.ac.ru

Ключевые слова: модификация, полифениленсульфон, полиариленэфиркетон, физико-механические свойства, теплофизические свойства.

В последние годы термопластичные материалы (ТМ) благодаря уникальному сочетанию эксплуатационных и технологических свойств находят все большее применение в различных отраслях промышленности и науки. Для ТМ характерны высокие прочностные и деформационные характеристики, низкая плотность, ударостойкость, устойчивость к различным видам химических воздействий, диэлектрические свойства, переработка экологически чистыми способами с возможностью вторичного использования промышленных отходов и т.д. [1–3]. Благодаря этим особенностям, а также низкой себестоимости изделий и большей экологичности, многие ТМ получили широкое распространение в повседневной жизни [1, 4]. Еще одним способом применения ТМ (особенно суперконструкционных) может быть, использование как связующие в ПКМ конструкционного назначения вместо традиционно используемых реактопластов, а также как добавки к существующим высоко-теплостойким, но хрупким термореактивным связующим. Примером таких полимер-полимерных смесевых связующих могут быть смеси эпоксидных смол с полиэфиримидами, поликарбонатами, полисульфонами, полиэфирсульфонами и другими термопластами и их смесями.

Целью данной работы является исследование влияния добавок полифениленсульфона или полиариленэфиркетона на физико-механические и теплофизические свойства эпокси-ангидридного связующего ЭХД-иМТГФА. В ходе данной работы удалось получить полимер-полимерные композиты на основе эпоксиангидридного связующего связующего и суперконструкционных термопластов, в качестве наполнителей/модификаторов. Показано влияние введения термопластов на физико-механические и теплофизические свойства полученных композитов. В результате было установлено, что введение модифицирующих добавок ТМ может приводить к увеличению физико-механических характеристик, при этом без изменения теплофизических свойств.

Благодарность
Авторы выражают благодарность Альяновой Е. Е., с.н.с. Лесничей В. А. за помощь в работе и обсуждение полученных результатов.
Работа выполнена по теме № 0089-2019-0012 Государственного задания (№ гос. регистрации АААА-А19-119032690060-9) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН в рамках соглашения о сотрудничестве с КБГУ №13 от 24 декабря 2019 г.

Литература

1. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия, 2011. С. 32–33. 62-67..
2. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я., Старостина И.В. Литьевые термопласты для изделий авиационной техники // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. №6. С. 10–15.
3. Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д., Крыжановская Ю.В. Технические свойства полимерных материалов. СПб.: Профессия, 2005. 240 с.
4. Михайлин Ю.А. Полимерные материалы, 2007, № 7, с. 8.

УДК 541.64

ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННО-ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫЕ СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДА С БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ ПОЛИ(ε-КАПРОЛАКТОНА)

Кашина А.В., Иванов И.В., Мелешко Т.К., Богорад Н.Н., Якиманский А.В.
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., 31
E-mail: kashina.anna@mail.ru

Ключевые слова: привитые сополимеры, полимеризация с раскрытием цикла, клик-химия, поликонденсационно-полимеризационные сополимеры, эксклюзионная жидкостная хроматография

Развитие новых инновационных технологий в наукоемких областях техники и биомедицины стимулирует получение новых полимеров с заданными и контролируемыми свойствами. Одним из приоритетных направлений современной полимерной химии, обусловленным повышением требований к разрабатываемым полимерным материалам, является синтез новых сополимерных структур с заданными молекулярными и структурными характеристиками. Тенденции развития современной полимерной химии предполагают усложнение архитектуры синтезируемых полимеров, что позволяет получать материалы с ранее недостижимыми свойствами. Например, тройные мультиблочные сополимеры смешанной линейно-щеточной топологии с центральным «щеточным» блоком и периферийными линейными блоками показали свою перспективность для создания на их основе синтетических сверхмягких эластомеров.

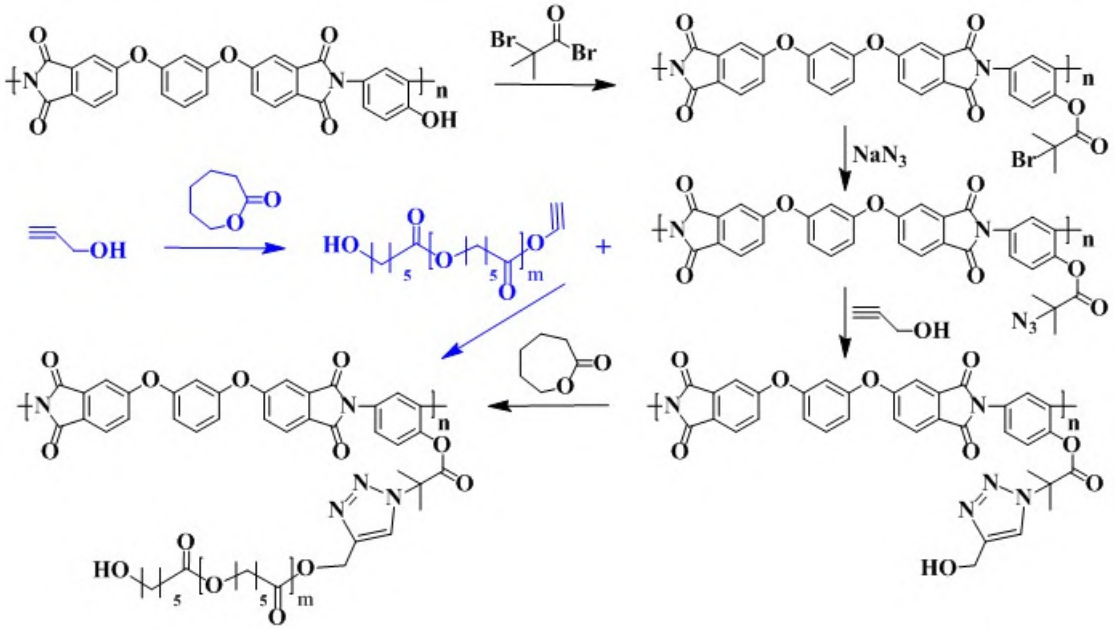


Рисунок 1. Два подхода к синтезу привитых сополиимидов с боковыми цепями ПКЛ

Сочетание в одной макромолекуле ковалентно связанных блоков ароматической и алифатической природы представляет несомненный интерес, поскольку открывает возможность варьировать свойства сополимеров в широких пределах. Данная работа посвящена получению привитых сополимеров с боковыми цепями поли(ε-капролактона) (ПКЛ), непосредственно привитыми к основной полиимидной (ПИ) цепи. Для этого была использована комбинация поликонденсации, полимеризации с раскрытием цикла (ROP) и азид-алкинового циклоприсоединения (клик-реакции). В работе проводили сравнение двух путей синтеза: (1) получение с помощью полимераналогичных превращений мультицентрового ПИ макроинициатора с инициирующей гидроксильной группой, отделенной от основной цепи триазольным циклом и проведение на нем полимеризации с раскрытием цикла или (2) отдельный синтез макромономеров с нужными функциональными группами (полиимида с азидными группами в каждом повторяющемся звене и ПКЛ с концевыми алкиновыми группами) с последующим проведением клик-реакции.

Благодарность
Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (грант 14.W03.31.0022) (Мегагрант Правительства Российской Федерации)

УДК 678

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Каримуллин И.И., Тимошина Ю.А., Вознесенский Э.Ф.
Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
Казань, ул. К. Маркса, 68
E-mail: ybuki@mail.ru

Ключевые слова: композиционный материал, синтетическое волокно, полимерная матрица, адгезия, высокочастотный разряд пониженного давления, плазменная модификация

Одной из перспективных областей применения высокопрочных синтетических волокон является армирование композиционных материалов. Но данные волокнистые материалы наряду с высокими прочностными свойствами характеризуются инертностью поверхности и низкой адгезией к матричным полимерам, что ограничивает их применение для армирования композиционных материалов.

В работе представлены результаты исследования влияния высокочастотной (ВЧ) плазменной модификации [1] на адгезию сверхвысокомолекулярных полиэтиленовых (СВМПЭ) и полипропиленовых (ПП) волокон к эпоксидно-диановому (ЭД), эпоксидно-уретановому (ЭУ) и полиэфирному (ПЭФ) связующим. Для оценки адгезионных свойств синтетических волокон использован метод wet-pull-out, позволяющий определить нормированную величину разрушающей нагрузки микрокомпозита по силе выдергивания волокна из полимерной матрицы [2]. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние ВЧ плазменной модификации на нормированную величину разрушающей нагрузки микрокомпозитов на основе СВМПЭ волокон

Матрица	Нормированная величина разрушающей нагрузки микрокомпозита, Н/мм			
	СВМПЭ		ПП	
	без модификации	модифицированный	без модификации	модифицированный
ЭД	27,3	34,4	5,9	9,2
ЭУ	10,2	21,5	4,9	8,4
ПЭФ	14,3	25,9	5,3	8,7

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что модификация полиолефиновых волокон в ВЧ плазме воздуха позволяет улучшить их адгезионные свойства по отношению ко всем видам исследуемых полимерных матриц. После ВЧ плазменной обработки нормированная величина разрушающей нагрузки микрокомпозитов на основе СВМПЭ волокон возрастает при использовании ЭД матрицы на 26%, ЭУ – 111%, ПЭФ – 81%. Для микрокомпозитов на основе ПП волокон нормированная величина разрушающей нагрузки для плазмомодифицированных образцов на основе ЭД смолы возрастает на 56%, ЭУ – 71%, ПЭФ – 64% по сравнению с образцами на основе исходных немодифицированных волокон. Повышение адгезионных свойств полиолефиновых волокон после модификации в ВЧ плазме воздуха объясняется появлением на их поверхности полярных кислород- и азотсодержащих групп, которые вступают в химическое взаимодействие с функциональными группами матричного полимера.

Литература

1. Тимошина Ю.А. Модификация текстильных материалов наночастицами с применением высокочастотной плазмы пониженного давления / Ю.А. Тимошина, А.В. Трофимов, И.С. Мифтахов, Э.Ф. Вознесенский // Российские нанотехнологии. – 2018. – Т. 13, № 11–12. – С. 8–11.
2. Тимошина Ю.А. Применение модифицированных аминосмол и ННТП обработкидля повышения адгезионной прочности композиционных материалов на основе полиамидных волокон / Ю.А. Тимошина, Э.Ф. Вознесенский, А.В. Островская, И.И. Латфуллин // Дизайн. Материалы. Технология. – 2019. – № 2 – С. 48–50.

УДК 66.095.26

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПДМС И ОРГАНОЕВРОПИЙСИЛОКСАНА

Ким Э.Е.[1], Кононевич Ю.Н.[1], Высочинская Ю.С.[1], Ханин Д.А.[1], Щеголихина О.И.[1], Музафаров А.М.[1,2]
[1]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, д. 28.
[2]Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, ул. Профсоюзная, д. 70.
E-mail: ela-kim@mail.ru

Ключевые слова: полидиметилсилоксан, полиорганосилоксан, металлосилоксан, органометаллосилоксан, β-дикетон, флуоресцентные покрытия.

Флуоресцентные покрытия являются распространенным типом покрытий и имеют широкий диапазон применения. Среди них стоит отметить использование флуоресцентных покрытий в качестве индикаторных, например, для индикации повреждений различных объектов. Перспективным подходом для получения флуоресцентных пленок представляется введение координационных соединений редкоземельных элементов в полимерную матрицу.

Комплексные соединения на основе редкоземельных металлов широко применяются благодаря их оптическим свойствам [1]. Однако, прямое возбуждение иона металла неэффективно из-за низкого молярного коэффициента экстинкции и не приводит к интенсивной флуоресценции. Данная проблема может быть решена посредством использования органических лигандов, которые за счет передачи энергии возбуждения на ион лантаноида увеличивают интенсивность флуоресценции. Такие лиганды, как β-дикетоны, являются одними из наиболее распространенных лигандов для редкоземельных металлов.

При получении флуоресцентных покрытий важным также является вопрос совместимости полимерной матрицы и комплексных соединений. В данной работе в качестве полимерной матрицы использовался модифицированный β-дикетоновыми лигандами полидиметилсилоксан, который за счет таких свойств, как простота синтеза, удобство функционализации и биоинертность, является идеальной матрицей для получения покрытий. В свою очередь, ионы европия были введены в матрицу в виде металлоорганосилоксана, содержащего фенильный или этильный радикал при атоме кремния. Данная структура является химически сходной с полидиметилсилоксаном и, следовательно, хорошо совместимой, а также выступает в роли наполнителя, улучшающего механические свойства получаемого композита.

В данной работе были получены флуоресцентные композитные пленки на основе модифицированного ПДМС (матрица) и различных органоевропийсилоксанов (наполнитель и сшивающий агент) и исследованы их термические, механические и оптические свойства.

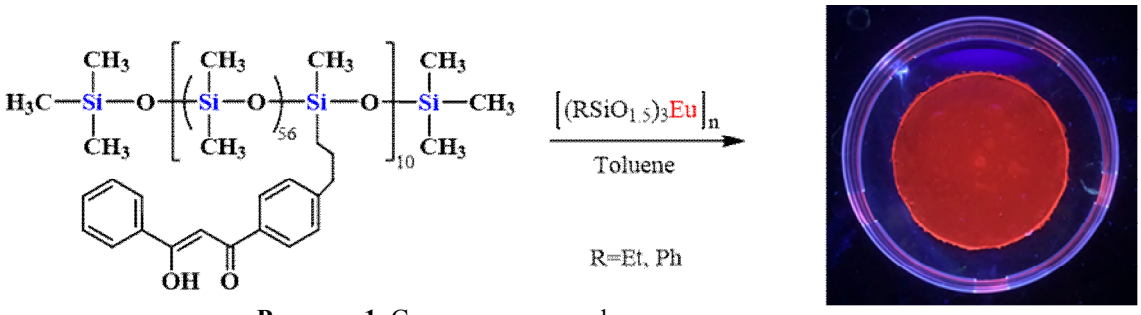


Рисунок 1. Схема получения флуоресцентных пленок.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки и Высшего Образования Российской Федерации (Грант Правительства Российской Федерации № 14.W03.31.0018).
Органоевропийсилоксаны были получены при поддержке гранта РФФИ № 19-29-13014.

Литература

1. Xu H.B., Deng J.G., Kang B. Designed Synthesis and Photophysical Properties of Multifunctional Hybrid Lanthanide Complexes. // RSC Adv. – 2013 – Vol. 3, №29 – P. 11367.

УДК 539.199

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В РАСТВОРАХ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПСЕВДО-ПОЛИПЕПТОИДОВ

Кирилэ Т.Ю., Блохин А.Н., Козина Н.Д., Теньковцев А.В., Филиппов А.П.
Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Большой пр., 31
E-mail:tatyana_pyx@mail.ru

Ключевые слова: гидродинамика, поли-2-алкил-2-оксазолины, поли-2-алкил-2-оксазины, самоорганизация, фазовое разделение.

За последние десятилетия синтезировано большое количество разнообразных по химической структуре термочувствительных полимеров. Благодаря биосовместимости и стабильности в биологических средах термочувствительные псевдо-полипетоиды имеют хорошие перспективы применения в медицинских приложениях. Перспективным классом полимеров, используемых для адресной доставки лекарственных веществ, являются поли-2-алкил-2-оксазолины (ПАОЗ) и поли-2-алкил-2-оксазины (ПАОЗи). Перспективы практического применения термочувствительных полимеров сложной архитектуры стимулировали исследования в области синтеза и изучения многолучевых звездообразных полимеров, в частности звезд с ПАОЗ и ПАОЗи лучами.

В данной работе исследованы новые звездообразные полимеры с функционализированным по верхнему ободу каликс ареновым ядром (КА4), лучами которых являлись изомеры поли-2-изопропил-2-оксазолин (ПипОЗ) и поли-2-этил-2-оксазин (ПэОЗи) (Рис. 1).

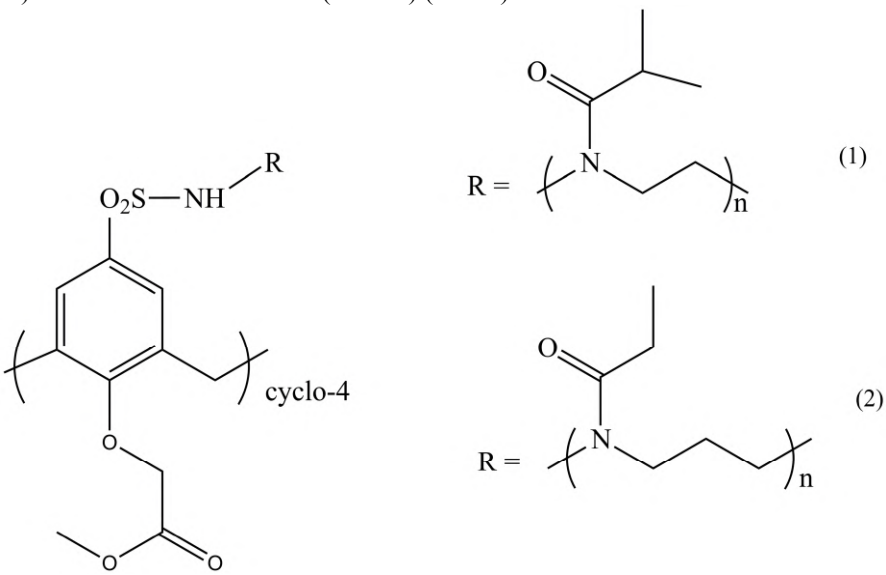


Рисунок 1. Структурные формулы КА4-ПипОЗ (1) и КА4-ПэОЗи (2).

КА4-ПипОЗ и КА4-ПэОЗи охарактеризованы методами молекулярной гидродинамики и оптики (динамическое и статическое светорассеяние, седиментационно-диффузионный анализ, вискозиметрия). Процессы самоорганизации в водных растворах изучены методами светорассеяния и турбидиметрии. Определены температурные характеристики интенсивности рассеянного света, оптического пропускания, гидродинамических радиусов частиц, присутствующих в растворах и их вклад в суммарное светорассеяния. По полученных зависимостям определены температуры фазового расслоения и выявлено влияние строение лучей на данную характеристику: при переходе от КА4-ПэОЗи к КА4-ПипОЗ зафиксировано снижение температур фазового разделения. При сравнении с литературными данными определена специфика строения и функционализации центра ветвления на процессы самоорганизации в водных растворах термочувствительных псевдо-полипептоидов.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-2699.2021.1.3).

УДК 621.315.61; 51-74

ФУНКЦИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Киселевич В.В.
Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого, г. Гомель, Белоруссия, 246746, пр-т Октября, 48
E-mail: valentinkis@list.ru

Ключевые слова: электрический пробой, полимерные диэлектрики, теория катастроф.

Резкое падение электрической прочности полимеров при плавном изменении температуры и/или напряжения означает принципиальную возможность применения теории катастроф для описания пробойных явлений в данных материалах. В основу анализа положим известное выражение для функции Ф катастрофы с одним параметром состояния x:

$$\Phi(x;u_i)=x^{k+2}/(k+2)+\sum_{i=1}^{k}u_i x^i/i\,. \quad (1)$$

Здесь u_i – управляющие параметры, плавное регулирование которых приводит к непрерывному либо скачкообразному изменению x; i – номер параметра, i □ [1, k]; k – число управляющих параметров; k =1, 2 и 3 для катастроф типа складки, сборки и ласточкина хвоста соответственно.

В качестве параметра x, характеризующего состояние полимерного диэлектрика, для электрохимической формы пробоя примем время t_E ожидания пробоя при заданной напряжённости поля E_t, а для электрической и тепловой форм – кратковременную электрическую прочность E_{st}. При электрическом пробое разрушение диэлектрика наступает по достижении предельной напряжённости, зависящей от одного управляющего параметра – коэффициента однородности прикладываемого поля $\xi = \bar{E}/E_{\max}$; $\bar{E}$ и $E_{\max}$ – средняя и максимальная напряжённости поля в изоляционном промежутке. При тепловом пробое, сопровождаемом необратимым нарушением тепловой устойчивости диэлектрика, прочность, как правило, определяется двумя факторами – температурой T и длительностью τ воздействия напряжения. Для электрохимической формы, характеризующейся постепенным накоплением повреждений, время ожидания пробоя t_E зависит от трёх параметров – E_t, T и ξ.

Руководствуясь гипотезой аналогии процессов электрического, теплового и электрохимического пробоя диэлектрика и математических катастроф типа складки, сборки и ласточкина хвоста, из формулы (1) можно получить выражения для функций катастроф, моделирующих процессы потери электрической прочности полимерных диэлектриков (см. таблицу). Задействованные в уравнениях безразмерные прочность E и время t определяются из выражений: $E = E_{st}/E_c - 1$; $t = t_E/t_c - 1$; E_c и t_c – значения прочности и времени до пробоя в характеристической точке катастрофы. Для электрического пробоя E_c отвечает условию $\xi \to 0$; в области теплового пробоя характеристическую точку в зависимости от строения и термической стойкости полимера целесообразно отождествлять с температурой стеклования, плавления либо термодеструкции. Время t_c соответствует пороговой напряжённости поля, выше которой активируются необратимые процессы электрохимического пробоя.

Таблица – Функции катастроф для основных форм пробоя полимерных диэлектриков

Форма пробоя	Физические параметры	Тип и функция катастрофы	Математические управляющие параметры
Электрическая	E_{st}; ξ	Складка: $\Phi(E;u_i) = E^3/3 + u_1E$	$u_1 = f(\xi)$
Тепловая	E_{st}; T, τ	Сборка: $\Phi(E;u_i) = E^4/4 + u_2E^2/2 + u_1E$	$u_1 = f(T, \tau)$, $u_2 = f(T, \tau)$
Электрохимическая	t_E; E_t, T, ξ	Ласточкин хвост: $\Phi(t;u_i) = t^5/5 + u_3t^3/3 + u_2t^2/2 + u_1t$	$u_1 = f(E_t, T, \xi)$, $u_2 = f(E_t, T, \xi)$, $u_3 = f(E_t, T, \xi)$

Функции $\Phi(E;u_i)$ и $\Phi(t;u_i)$ представляют один из возможных вариантов аналитического отражения взаимосвязи между формами пробоя и элементарными катастрофами, вытекающий из анализа влияния управляющих параметров на электрическую прочность и время ожидания пробоя. Преимущество рассмотренного подхода заключается в возможности модификации общих функций $\Phi(x;u_i)$ при необходимости замены либо уменьшения числа управляющих параметров. Учёт дополнительных воздействующих факторов (частоты и полярности напряжения, давления, степени ориентационной вытяжки и др.) возможен при рассмотрении катастроф более высокого порядка.

УДК 541(64+15)

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА.

Кичигина Г.А., Кущ П.П., Кирюхин Д.П., Шульга Ю.М.
Институт проблем химической физики РАН,142432, Московская обл., Черноголовка, Россия
E-mail:kga@icp.ac.ru

Ключевые слова: тетрафторэтилен, теломер, гамма-излучение.

Теломеризация тетрафторэтилена (ТФЭ) в ряде растворителей, инициированная γ-излучением при комнатной температуре, подробно исследована в ряде работ. В результате процесса радиационно-инициированной теломеризации получены теломеры с общей формулой $R_1(CF_2CF_2)_nR_2$, где состав концевых групп R_1 и R_2 зависит от растворителя, в котором проводился синтез. Были получены теломеры в ряде растворителей с различными концевыми группами [1,2], показано, что эффективность процесса существенно зависит от химической природы растворителя. Изучена кинетика процесса, термостабильность, растворимость, молекулярное и морфологическое строение теломеров, ,предложен механизм реакции. С использованием теломеров ТФЭ с разными концевыми группами были получены гидрофобные покрытия на различные материалы, причем минимальные краевые углы смачивания наблюдались для покрытий из теломеров, содержащих гидроксильные группы [3]. Определенный интерес вызывает радиационный синтез в перфторированных растворителях, поскольку позволяет получить перфторированные теломеры, которые по своим свойствам близки к высокомолекулярному политетрафторэтилену (**ПТФЭ**), обладающему уникальными свойствами, при этом они представляют собой коллоидные растворы, что значительно облегчает их использование при создании покрытий и композиционных материалов.

Для синтеза перфторированных теломеров ТФЭ в качестве телогенов использованы карбогал (перфтор-1,3-диметилциклогексан, C_8F_{16}) и хладон 350 (перфторметилциклогексан, C_7F_{14}). Изучена кинетика процесса радиационной теломеризации. Процесс протекает очень эффективно, для полной конверсии мономера при концетрации ТФЭ в растворе 0.85 моль/л требуется доза облучения всего 2кГр. При фиксированной дозе облучения выход теломера в зависимости от концентрации меняется незначительно. Молекулярное строение полученных теломеров подробно исследовано методом ИК-спектроскопии, а также проведен сравнительный анализ спектральных характеристик исследуемых тепломеров и ПТФЭ. ИК-спектры теломеров, в целом, идентичны спектрам ПТФЭ. Наиболее интенсивные полосы регистрируются в области 1150 – 1200 $см^{-1}$, относятся к валентным колебаниям связи C-F цепи $(CF_2CF_2)n$. Сравнение спектров теломеров, растворителей и ПТФЭ (600 – 1000 $см^{-1}$) показывает, что теломеры имеют более аморфную структуру, в теломерах отсутствуют двойные связи C=C, которые в исследуемом ПТФЭ проявляются в виде пиков в области 1650-1740 $см^{-1}$. Помимо этого в теломерах наблюдается ряд дополнительных полос, связанных с наличием концевых групп, состоящих из фрагментов молекул карбогала (909 и 686 $см^{-1}$) и хладона 350 (973 и 865 $см^{-1}$). Анализ высокочастотной области спектра, где располагаются валентные колебания связей O-H (3280$см^{-1}$) показал, что в теломерах они отсутствуют. Это позволяет предположить, что эти теломеры будут более эффективными гидрофобизаторами и позволят получить супергидрофобное покрытие.

Благодарность
Работа выполнена по Государственному заданию Российской Федерации (номера гос. Регистрации АААА-А19-119041090087-4 и АААА-А19-119032690060-9) с использованием УНУ «Гамматок-100» и оборудования АЦКП ИПХФ РАН.

Литература

1. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Кущ П.П., Бузник В.М. // Низкомолекулярные фторполимерные материалы. Монография "Фторполимерные материалы" (глава 4). – Томск: Изд-во НТЛ, 2017. – 600 с.
2. Кущ П.П., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П., Баринов Д.Я. Радиационный синтез теломеров тетрафторэтилена во фреоне 113 с функциональными гидроксильными и аминогруппами //Химия высоких энергий. - 2018. - Т. 52. - № 1. - С. 38-43.
3. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Кущ П.П. Фторполимерные композиционные материалы и защитные покрытия для экстремальных условий арктической зоны // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2020. - Т. LXIV. - № 4. – С. 20-29.

547.1

СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ДИАМИДОВ УНДЕЦЕНОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА

Клокова К.С.[1,2], Миленин С.А.[2], Ардабьевская С.Н.[2], Дроздов Ф.В.[2], Бузин М.И.[3], Музафаров А.М.[2,3]
[1]Российский технологический университет – МИРЭА, 119454 г. Москва пр-т Вернадского, д. 78
[2]Институт Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, 117393, Москва, Профсоюзная улица, 70
[3]Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119991, ГСП-1, Москва, 119334, ул. Вавилова, 28.
E-mail:ksenyklc@gmail.com

Ключевые слова: сополимеры, полидиметилсилоксан, структура.

Согласно имеющейся в литературе информации, впервые полидиметилсилоксаны, содержащие жесткий сегмент на основе N, N- (этан-1,2-диил) диундек-10-енамида в основной цепи, были синтезированы реакциями гидросилилирования и гидротиолирования. В результате олигомеры и полимеры имеют разную молекулярную массу. Все сополимеры ПДМС, содержащие разное количество диамидных фрагментов, проявляют свойства, отличные от чистого полидиметилсилоксана, что указывает на значительное влияние жесткого фрагмента, способного образовывать водородные связи, на фазовое поведение полученных сополимеров [1].

Полученные нами сополимеры на основе амидных и силоксановых фрагментов линейной структуры демонстрируют интересные морфологические, термические и механические свойства, что, по-видимому, связано с сильными водородными взаимодействиями между жесткими амидными сегментами и значительным различием параметров растворимости ПДМС и амидной группы.

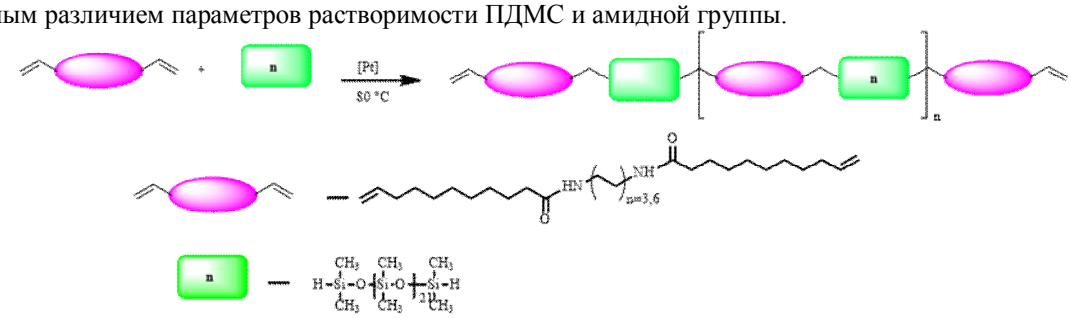


Рисунок 1. Схема синтеза сополимеров N,N'-гексаметилендиундеценамида, N,N'-додекаметилендиундеценамида и α,ω-дигидрополидиметилсилоксана

Литература

1. Sergey A. Milenin, Fedor V. Drozdov, Elizaveta V.Selezneva, Sofia N.Ardabevskaia, Mikhail I.Buzin, Aziz M.Muzafarov, Undecenoic acid-based polydimethylsiloxanes obtained by hydrosilylation and hydrothiolation reactions, Journal of Organometallic Chemistry, Volume 907, 2020.

УДК 541.64

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОТИАЗИНА И ФЕНОКСАЗИНА В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ФОТОКОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛАТОВ

Князева Н.А., Гришин И.Д.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, проспект Гагарина, 23
E-mail: knyaseva2012@yandex.ru

Ключевые слова: фотоконтролируемая полимеризация, Metal-Free ATRP, фенотиазины, феноксазины, метакриловые мономеры

Среди методов контролируемой радикальной полимеризации особый интерес представляет полимеризация по механизму с переносом атома – Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), основанная на использовании комплексов переходных металлов в качестве катализаторов полимеризации. Несмотря на доказанную эффективность данного метода, его основным недостатком является загрязнение полимеров остатками металлсодержащего катализатора, что ограничивает их применение в электронике и медицине. Преодолеть трудности позволяет использование в катализе фотоконтролируемой полимеризации с переносом атома органических катализаторов, которые не содержат в своем составе металлов. Указанное направление получило название Metal – Free ATRP. Процесс основан на способности органического катализатора в возбужденном состоянии обратимо активировать связь углерод-галоген, приводя к появлению в системе активных радикалов, запускающих процесс полимеризации в соответствии со схемой 1.

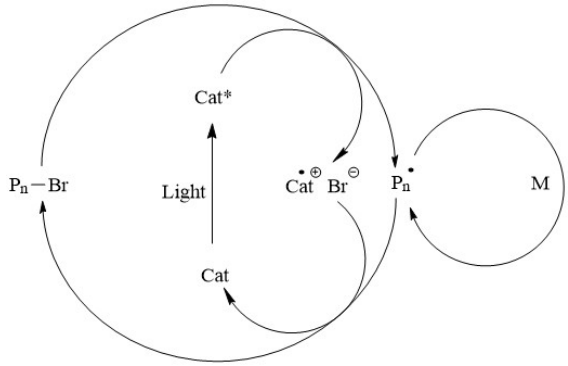


Схема 1. Механизм Metal – Free ATRP

Данная работа посвящена изучению процессов полимеризации метакриловых мономеров в условиях Metal – Free ATRP с использованием фенилфенотиазина [1] и фенилфеноксазина [2] в качестве органических катализаторов. Полимеризацию проводили в дегазированных ампулах под действием источника УФ-излучения с длиной волны ~ 360 нм в течение 4 – 12 часов. Показано, что наиболее предпочтительно использование бромсодержащих инициаторов. Применение CCl_4 в качестве инициатора приводит к снижению эффективности инициирования. В работе была также исследована возможность проведения полимеризации под действием бифункционального инициатора этилен-бис(2-бромоизобутирата). Показано, что его использование позволяет получать в контролируемом режиме полимеры со значением молекулярной массы до 160 кДа. Хорошее соответствие молекулярных масс образцов теоретически рассчитанным значениям свидетельствует об эффективном инициировании. Реализация механизма Metal – Free ATRP также подтверждается наличием на концах полимерных цепей атомов галогена, обуславливающих реинициирование полимеризации. Исследовано влияние длины волны излучения и растворителя на скорость полимеризации и полидисперсность образцов.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке РНФ (проект 18-73-10092).

Литература

1. Treat, N.J. Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization / N.J. Treat, H. Sprafke, J. W. Kramer, P. G. Clark, B. E. Barton, J. Read de Alaniz, B. P. Fors, C. J. Hawker // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – Vol. 136, No. 45. – P. 16096-16101.
2. Pearson, R.M. Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization Using N-Aryl Phenoxazines as Photoredox Catalysts / R.M. Pearson, C.H. Lim, B.G. McCarthy, C.B. Musgrave, G.M. Miyake // J. Am. Chem. Soc. – 2016. – Vol. 138. No. 35. – P. 11399 – 11407.

УДК 678

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА

Кобыхно И.А.[1], Толочко О.В.[1], Жанситов А.А.[2], Хаширова С.Ю.[2]
[1]Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29
[2]Кабардино-Балкарский Государственный университет им. Х.М. Бербекова,
г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173
E-mail:ilya.kobykhno@gmail.com

Ключевые слова: полиэфирэфиркетон, трение, износ, показатель текучести расплава

Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) относиться к классу суперконструкционных термопластичных полимеров, обладает высокими механическими свойствами и термостойкостью. Благодаря такому сочетанию свойств он нашел широкое применение во многих отраслях промышленности для изготовления изделий конструкционного назначения. В последние годы он все чаще находит применение в узлах трения [1].

Известно, что вклад аморфных областей в износостойкость имеет большее значение, так его доля составляет около 70%. Именно в этих областях молекулярная масса оказывает большее влияние, так определяет подвижность цепей [2]. Поскольку поверхностная энергия полимеров мало зависит от молекулярной массы, она также не должна оказывать существенного влияния на значения коэффициента трения. Однако, в отличии от классических полимеров, применяемых в трибологии, для ПЭЭК влияние молекулярной массы и степени кристалличности на трение и износостойкость все еще остается мало изученным. В представленной работе изучено влияние молекулярной массы полиэфирэфиркетона на коэффициент трения, адгезионную составляющую силы трения и износ в условиях сухого трения.

Испытание проводили на образцах с показателем текучести расплава (ПТР): 10, 25, 45 и 70 г/10 мин, методика синтеза, представленная в работе [3]. Испытание на трение проводили по схеме три шара по плоскости на установке DHR-2 (TA Instruments). Материал шаров – нержавеющая сталь, диаметр – 7,93 мм. Испытание на трение проводилось при нагрузках 10-50 Н и скоростях скольжения 0,075-1,5 м/с. Испытание на износ проводили при нагрузке 110 Н и скорости 1,2 м/с, время испытания 30 и 60 мин (путь трения 2160 и 4320 м).

В результате испытаний было показано, что значительное влияние на силу трения оказывают значения как скорости, так и нормальной нагрузки. При нагрузках 10 и 20 Н с увеличением скорости скольжения сила трения возрастает. При дальнейшем увеличение нагрузки наклон кривой меняется, и сила трения начинает уменьшаться с увеличением скорости. При этом на контртеле не образуется сплошной пленки переноса, что свидетельствует о низком значение адгезионного взаимодействия. При анализе дорожек трения наблюдались следы как абразивного износа, в виде канавок, так и адгезионного износа. С увеличением ПТР наблюдалось увеличение ширины дорожек износа, что может быть связано с уменьшением модуля упругости ПЭЭК при уменьшении молекулярной массы, из-за чего площадь контакта увеличивается. На основе молекулярно-физической интерпретации двухчленного закона трения были рассчитаны значения адгезионной составляющей силы трения. В результате было показано, что с увеличением ПТР снижается адгезионная составляющая силы трения.

Результаты испытания образов на износ не показали значительной разницы между ними. Однако максимальный износ всегда наблюдался на образцах с ПТР 10. Для остальных образцов потеря массы в процессе испытания практически не отличается. Снижение скорости износа может быть связанно с уменьшением адгезионного взаимодействия, что говорит о том, что механизм адгезионного износа является доминирующем механизмом в зоне трения сталь-ПЭЭК.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90264

Литература

1. K.A.Laux. The influence of surface properties on sliding contact temperature and friction for polyetheretherketone (PEEK) / K.A.Laux, A.Jean-Fulcrand, H.J.Sue, T.Bremner, J.S.S.Wong // Polymer. – 2016. – Vol. 103. – P. 397-404.
2. J.N. Chu. The influence of microstructure on the failure behaviour of PEEK / J.N. Chu, J.M. Schultz // Journal of Materials Science. – 1990. – Vol. 25. – P. 3746-3752.
3. A. Zhansitov. Synthesis and properties of polyetheretherketones for 3d printing / A. A. Zhansitov, A. L. Slonov, R. A. Shetov, A. E. Baikaziev,K. T. Shakhmurzova, Zh. I. Kurdanova, and S. Yu. Khashirova // Fibre Chemistry. – 2018. – Vol. 49, No. 6. – P. 414-419.

УДК 541.64+66.095.26+773.93+773.95

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ ФОТОПОЛИМЕРОВ ИЗ ДИМЕТАКРИЛАТА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ВИСМУТСОДЕРЖАЩИЕ ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Ковылин Р.С.[1], Журавлев В.И.[1], Шишкин А.Ю.[2], Смирнов В.Ф.[2], Чесноков С.А.[1]
[1]Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, ул. Тропинина 49
[2]Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: roman@iomc.ras.ru

Ключевые слова: пористые полимерные монолиты, фотополимеризация, диметакрилаты, бактерицидные материалы, электронная микроскопия

Инфекции являются одним из наиболее неблагоприятных осложнений, связанных с имплантацией любого материала. Полимерные имплантаты даже спустя годы после имплантации чувствительны к бактериальной колонизации, нарушающей процесс остеоинтеграции. Лечение колонизированного имплантата требует больших усилий, и в большинстве случаев замена имплантата является единственным эффективным решением. Чтобы избежать прикрепления и размножения бактерий, в качестве средства для долгосрочной профилактики предлагается использование имплантатов на основе пористых материалов с бактерицидными свойствами. Такие материалы должны обеспечивать бактерицидную активность в течение длительного периода и, вместе с тем, не должны вызывать цитотоксические реакции в эукариотических клетках. Антибактериальный эффект материалов, содержащих атомы «тяжёлых» металлов, был описан во многих работах последних лет. Мы предлагаем простой и эффективный метод получения пористых полимерных материалов с бактерицидными свойствами состоящий в обработке полимеров с заданными поровыми характеристиками раствором цитрата висмута.

В ходе работы методом фотополимеризации под действием видимого света композиций на основе диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) в присутствии различных порообразующих агентов получены серии образцов пористого поли-ДМЭГ. Методами ртутной порометрии и сканирующей электронной микроскопии исследовано влияние природы и концентрации порообразующего агента на поровую структуру полученных материалов. Установлено, что при использовании смеси порообразующих агентов увеличение содержания 1-бутанола относительно 1-октанола от 1/2 до 3/0 приводит к росту среднего размера пор от 4.5 до 9.6 мкм. По сравнению с термополимеризацией метод фотополимеризации под действием видимого света выгодно отличается возможностью проведения процесса в широком интервале температур (включая комнатную и температуры ниже нуля). Это позволяет управлять процессом фазового разделения и задавать поровую структуру получаемого материала. Показано, что увеличение температуры фотополимеризации от 10 до 40 ºС для композиции ДМЭГ – 70 мас. % 1-бутанол приводит к последовательному увеличению размера пор в полимере. Пропиткой образцов макропористого поли-ДМЭГ, синтезированных методом радикальной фотополимеризации композиции в присутствии 70 мас. % 1-бутанола, растворами цитрата висмута получены материалы с бактерицидными свойствами. Средний размер пор и открытая пористость образцов после пропитки снижались незначительно. С использованием метода энерго-дисперсионного анализа (EDS) проведено картирование атомов висмута в полученных материалах. Бактерицидная активность материалов исследовалась на примере двух типов бактерий: *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus*. Установлено, что до пропитки пористые образцы из поли-ДМЭГ не обладают бактерицидным эффектом. После обработки образцов раствором цитрата висмута бактерицидный эффект по отношению к грамм-отрицательным *Escherichia coli* не появляется. Пропитка образцов раствором цитрата висмута от 1 до 10 мас. % позволяет получать материалы с бактерицидными свойствами, а дельнейшее увеличение концентрации соли висмута в растворе приводит к полимерам с сильным бактерицидным эффектом (диаметр зоны ингибирования более 19 мм) по отношению к грамм-положительным *Staphylococcus aureus*. Полученные результаты делают перспективным предложенный подход к формированию пористых материалов медицинского назначения с бактерицидными свойствами.

Благодарность
При выполнении работы использовалось оборудование центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» (г. Нижний Новгород). Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента МК-4981.2021.1.3.

УДК 541.64:539.199

МИКРОФАЗНОЕ РАССЛОЕНИЕ В МИКРОГЕЛЯХ НА ОСНОВЕ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ СЕТОК

Кожунова Е.Ю.[1], Рудяк В.Ю.[1], Петерс Г.С.[2], Ли К.[3], Шибаяма М.[3], Вышиванная О.В.[4], Насимова И.Р.[5], Чертович А.В.[6]

[1]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

[2]НИЦ "Курчатовский институт", Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

[3]Институт твердого тела, Токийский Университет, Кашива, Япония

[4]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, д. 28

[5]Российская академия наук, Москва, Ленинский проспект, д. 14

[4]Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Москва, ул. Косыгина, 4

E-mail: kozhunova@polly.phys.msu.ru

Ключевые слова: микрогели, взаимопроникающие сетки, динамическое и статическое рассеяние света, термочувствительные полимеры, диметилбензилалкиламмония хлорид

Полимерные микрогели, реагирующие на изменение параметров окружающей среды, находят свое применение в различных областях. Понимание особенностей внутренней структуры микрогелей важно для дальнейшего улучшения и расширения области применения таких объектов. Микрогели со структурой взаимопроникающей сетки (ВПС) могут формировать частицы с неоднородной внутренней архитектурой, вплоть до возникновения микрофазного расслоения, в условиях селективного растворителя. В нашей работе мы впервые использовали комбинацию методов статического светорассеяния (СРС) и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР) для построения структурных факторов водных дисперсий ВПС-микрогелей на основе поли (N-изопропилакриламида) и полиакриловой кислоты в широком диапазоне значений q. Было изучено влияние качества растворителя на конформацию микрогелей и показано, что в селективном растворителе такая система подвергается микрофазному разделению: подсетка в условиях плохого растворителя образует плотные небольшие агрегаты внутри большой набухшей подсетки в хорошем растворителе. Также была предложена модель микроструктурированной сферы для интерпретации структурного фактора ВПС-микрогеля и выполнен дополнительный анализ с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной динамики.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 17-73-20167).

Литература

1. E. Y. Kozhunova, V. Y. Rudyak, L. Xiang, M. Shibayama, G. S. Peters, O. V. Vyshivannaya, I. R. Nasimova, and A. V. Chertovich, “Microphase separation of stimuli-responsive interpenetrating network microgels investigated by scattering methods,” Journal of Colloid and Interface Science, vol. 597, pp. 297–305, 2021.

УДК 541.64;547.787.1

СИНТЕЗ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИ(2-ОКСАЗОЛИН)ОВ И ПОЛИ(2-ОКСАЗИН)ОВ НОВОГО ТИПА С КАЛИКС[4]АРЕНОВЫМ ЦЕНТРОМ ВЕТВЛЕНИЯ

Козина Н.Д., Блохин А.Н., Кирилэ Т.Ю., Разина А.Б., Теньковцев А.В.
Институт высокомолекулярных соединений РАН (ИВС РАН),
199004, г. Санкт-Петербург, В. О. Большой пр. 31, Россия.
E-mail: ndkozina@gmail.com

Ключевые слова: полиоксазолины, катионная полимеризация, каликсарены, полиоксазины, сульфонилхлориды, звездообразные полимеры.

Поли-2-алкил-2-оксазолины и поли-2-алкил-2-оксазины – термочувствительные полимеры, представляющие класс синтетических полиамидов, получаемых методом живой катионной полимеризации с раскрытием цикла и образованием N-ацилированных полиэтилениминов. Живой характер полимеризации позволяет регулировать молекулярную массу синтезируемых полимеров, а также легко получать блок-сополимеры и полимеры с разветвлённой структурой. В качестве инициаторов катионной полимеризации оксазолинов используются различные соединения, содержащие электрофильные центры, аналогично проходит синтез оксазинов. За счет своей биосовместимости, нетоксичности и устойчивости к действию ферментов данные полимеры могут быть использованы в различных областях медицины. Особый интерес представляет возможность получения звездообразных полимеров с гидрофобным каликсареновым ядром, которые могут применяться для контролируемой доставки лекарственных препаратов. Для синтеза полимеров такой структуры роль инициатора могут выполнять функционализированные каликсареновые макроциклы.

Целью настоящей работы являлся синтез звездообразных термочувствительных поли(2-алкил-2-оксазолин)ов и поли(2-алкил-2-оксазин)ов с каликс[4]ареновым ядром и исследование их молекулярно-массовых характеристик. В качестве макроинициатора предложено использовать сульфохлорированный в верхнем ободе каликс[4]арен, поскольку ранее было показано, что ароматические сульфонилхлориды являются эффективными инициаторами катионной полимеризации 2-оксазолинов [1].

В рамках работы был выполнен синтез мультифункционального инициатора – тетра(хлорсульфонил)-тетра(метоксикарбонилметокси)каликс[4]арена, в соответствии предложенной ранее схемой [2]. Исследована кинетика полимеризации 2-этил-2-оксазолина на полученном инициаторе в сульфолане, при температуре 100°C, рассчитана константа скорости роста цепи. Синтезированы образцы звездообразных поли(2-алкил-2-оксазолин)ов и поли(2-алкил-2-оксазин)ов: гомополимеры на основе 2-этил-2-оксазолина, 2-изопропил-2-оксазолина, 2-этил-2-оксазина и 2-изопропил-2-оксазина. Молекулярно-массовые характеристики и структура синтезированных полимеров исследованы методами ГПХ и ЯМР.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-2699.2021.1.3)

Литература

1. Блохин А.Н., Разина А.Б., Курлыкин М.П., Теньковцев А.В. Механизм и кинетика полимеризации 2-оксазолинов, инициируемой сульфонилгалогенидами // Вестник ТвГУ. Серия: Химия, 2016, №2, С.39-46.
2. Percec V., Bera T.K., Binod B.D., Sanai Y. et. al. Synthesis of functional aromatic multisulfonyl chlorides and their masked precursors // J. Org. Chem., 2001, V.66, P.2104-2117.

УДК 541.64

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЛИГОИМИДОВ С ПРОПАРГИЛОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

Колесников Т.И.[1], Цегельская А.Ю.[1], Дутов М.Д.[2], Кузнецов А.А.[1]

[1]*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, ул. Профсоюзная, 70, Москва, 117393 Россия*

[2]*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский пр-т., 47, Москва, 119991 Россия*

E-mail: kolesnikov@ispm.ru

Ключевые слова: поликонденсация, полиимиды, сшивка, термические свойства, связующие

Термопластичные реакционные олигомеры, способные перерабатываться через расплав и сшиваться с образованием трехмерной сетки, представляют интерес в качестве связующих для композиционных материалов. В настоящей работе методом высокотемпературной каталитической сополиконденсации в расплаве бензойной кислоты (БК) [1] синтезировали новые термопластичные олигоимиды с пропаргиловыми заместителями в боковой цепи (ОИ) на основе нового мономера 5-(2-пропин-1-илокси)бензола-1,3-диамина. Пропаргилсодержащий диамин синтезирован из тринитробензола по реакции замещения нитрогруппы алкоголятом пропаргилового спирта с последующим восстановлением оставшихся нитрогрупп до аминогрупп дихлоридом олова.

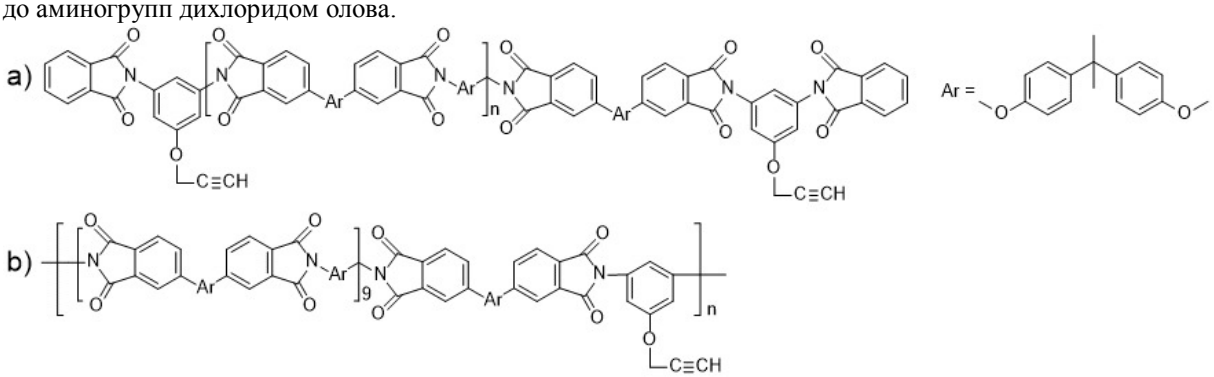


Рисунок 1. Структуры синтезированных (a) олигоимидов (n = 4, 9) и (b) полиимида на основе нового мономера

На основе синтезированного мономера получили ряд высокомолекулярных соединений с разной степенью полимеризации [2]. Структура синтезированных ОИ представлена на рисунке 1 (n = 4, 9). Химическое строение ОИ подтвердили методами ИК- и ЯМР- спектроскопии. Синтезированные ОИ имеют хорошую растворимость (>20$_{вес.}$% в N-МП) и широкое температурное “технологическое окно” (> 50 °C). За протеканием сшивки следили с помощью ИК-спектроскопии, полная сшивка достигается в течении 1 часа при 300 °C. По результатам исследований термических свойств сшитый полимер сохраняет стойкость к термоокислительной деструкции до 520 °C и демонстрирует температуру стеклования > 200 °C. Сшитые пленки имеют хорошие механические свойства (модуль Юнга = 1.7 ГПа, удлинение при разрыве 10 %) и высокую стойкость к органическим растворителям. Полученные в данной работе термоотверждаемые ОИ имеют потенциал использования в полимерных композиционных материалах в качестве связующего.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-03-00820) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. Kuznetsov A.A. One-pot polyimide synthesis in carboxylic acid medium // High Perform Polym. – 2000. – Vol. 12. – №. 3. – P. 445-460.
2. Kolesnikov T. I. et al. Synthesis and study of the properties of thermoset oligoimides with propargyl fragment // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2019. – Т. 525. – №. 1. – С. 012022.

УДК 678.5.046

СВЯЗУЮЩЕЕ ДЛЯ УГЛЕПЛАСТИКОВ С ПОВЫШЕННОЙ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬЮ

Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Малаховский С.С., Горбунова И.Ю.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Миусская пл., д. 9
E-mail: nkostromina@muctr.ru

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, модификация, нанонаполнители, терщиностойкость, термостойкие термопласты.

Создание композиционных материалов с необходимым комплексом свойств зависит от большого количества физико-механических факторов. Особая роль принадлежит полимерной матрице в качестве основы для армированных пластиков. Современная промышленность требует разнообразия эпоксидных связующих с широким спектром свойств. Однако полимеры на основе немодифицированных эпоксидных олигомеров, зачастую, обладают низкими и нестабильными эксплуатационными и физико-механическими характеристиками. Одним из путей устранения подобных недостатков является структурная модификация, в частности, совместимыми олигомерами, обладающими высокой функциональностью и способными встраиваться в формирующуюся сетчатую структуру [1-3]. Использование подобных материалов в смесях с традиционными и доступными эпоксидиановыми олигомерами позволяет не только сохранить их ценные свойства, но и решить некоторые технологические ограничения переработки, препятствовавшие их внедрению в новые сферы применений.

Для повышения термостойкости, пластичности и прочностных характеристик в качестве модификаторов используют вещества различной природы: реакционноспособные мономеры, эластомеры, полимеры. В последнее время также активно исследуется модификация связующих путем введения в композицию в качестве наполнителей наночастиц, поскольку показано, что их присутствие может существенно влиять на свойства получаемых материалов. Данная область видится одной из наиболее перспективных в будущем.

Наиболее перспективный способ увеличения трещиностойкости реактопластичных матриц – их модифицирование теплостойкими термопластами. При этом достигается повышение энергии разрушения реактопласта без уменьшения температуры стеклования и модуля упругости. Композиция для получения связующего для углепластиков включала эпоксидиановую смолу, полисульфон ПСК-1 и отвердитель – 4,4-диаминодифенилсульфон (ДАДФС). В работе были использован нанонаполнитель: нанотрубки алюминийоксидные (диаметр – 10-20 нм, длина – 1 мкм) в виде 20 масс. % суспензии в ЭД-20. Значения трещиностойкости углепластиков (G_{IR}) представлены в таблице.

Таблица. Трещиностойкость углепластиков на основе модифицированного эпоксидного связующего

Состав связующего	ЭД-20 + 30 м.ч. ДАДФС	ЭД-20 + 30 м.ч. ДАДФС + 5 м.ч. ПСК-1	ЭД-20 + 30 м.ч. ДАДФС+0,5 м.ч. алюминийоксидные нанотрубки	ЭД-20 + 30 м.ч. ДАДФС + 0,5м.ч. алюминийоксидные нанотрубки + 5 м.ч. ПСК-1
G_{IR}, кДж/м^2	0,86	1,27	1,18	1,34

В процессе отверждения, как правило, смеси распадаются по механизмам спинодальной декомпозиции с последующим ростом вновь образовавшейся фазы. Для углепластиков на основе матриц, модифицированных ПСК-1 и алюминийоксидными нанотрубками характерна большая трещиностойкость, чем при модификации ими раздельно. Увеличение трещиностойкости связано с фазовым расслоением эпоксидной смолы, содержащей модификатор ПСК-1.

Литература

1. Кочергин Ю.С., Григоренко Т.И., Nannan Wang. Физико-механические свойства связующих на основе смесей эпоксидных полимеров и олигосульфонов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2019. – № 10. – С. 11-18.
2. Жиронкина Н.В., Павлова Г.А., Костенко В.А., Горбунова И.Ю. Влияние модификаторов полисульфона и полиэфиримида на процесс отверждения эпоксиаминного связующего // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30. – № 10 (179). – С. 28–30.
3. Елбакиева А.В., Хлаинг З.У., Трегубенко М.В., Костромина Н.В., Ивашкина В.Н. Свойства эпоксидных связующих, модифицированных поливинилформальэтилалем // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32. – № 6 (202). – С. 32-34.

УДК 542.676

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Котенко Н.П., Кашпарова В.П., Котенко А.О., Селивёрстова А.А.
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова

Ключевые слова: целлюлоза, натрий-карбоксиметилцеллюлоза, вязкость, степень полимеризации, сыпучесть, белизна, ситовой анализ.

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) является самым широко используемым простым эфиром целлюлозы. В строительстве, транспорте, сельском хозяйстве, медицине, химической и пищевой и промышленности используется натриевая соль – (NaКМЦ), которая применяется в качестве пластификатора, загустителя, стабилизатора дисперсий, клея [1-3].

На предприятие были получены рекламации на качество производимого NaКМЦ, а именно нетоварный серовато-желтоватый вид, образование комков при хранении, плохая сыпучесть.

Для испытаний изготовлено 12 образцов NaКМЦ марки 75Н с содержанием основного вещества более 65 % мас. Объекты исследования:

- целлюлоза «Супер Экстра» (г. Братск), дробленая на ножевой мельнице HETZ с установленной сеткой размером 0,5 мм;
- функциональные добавки, снижающие степень полимеризаци и желтизну продукта.

Анализ экспериментальных данных показал, что:

- эффективными добавками, снижающими вязкость и степень полимеризации продукта являются сульфат кобальта (0,002 мас. %) и сульфонол, (0,2 мас. %);
- сыпучесть материала зависит от влажности, однородности сушки и размера сетки, установленной в мельнице при дроблении материала;
- материал с влагосодержанием 8-10 % измельченный на мельнице ИМ-200 с сеткой 3 мм имеет неудовлетворительную сыпучесть (оценка 2 - 3), а использование сетки 2 мм - обеспечивает отличную сыпучесть (оценка 5).
- измельчение материала с влагосодержанием 10 % на ножевой мельнице HETZ значительно улучшает сыпучесть.

Партии с отличной сыпучестью (оценка 5), имеют насыпной вес до 788 г/л (рисунок 1).

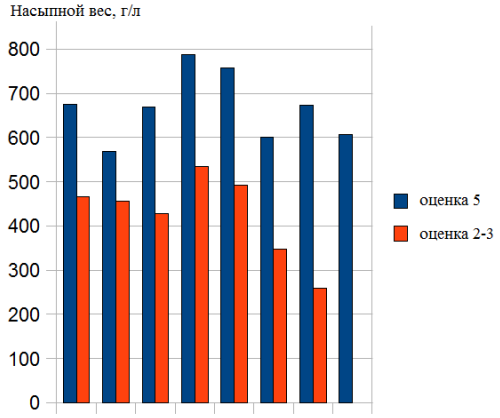


Рисунок 1. Диаграммы зависимости насыпной плотности от сыпучести NaКМЦ

Разработанные мероприятия позволили получить высококачественный продукт NaКМЦ с показателями: вязкость 22-31 мПа·с; цвет – белый. степень полимеризации 270; влажность <10 % ; насыпная плотность ~700 г/л.

Литература

1. Роговин З.А. Химия целлюлозы, М., 1972. – 600 с.
2. Дементьева Д.И., Кононов И.С. Введение в технологию энергонасыщенных материалов. 2-е изд. – 2009. – 380 с.

УДК 542.97

СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЩЕТОК С ОСНОВНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ ЦЕПЬЮ И БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Краснопеева Е.Л.[1], Меленевская Е.Ю.[1], Клапшина Л.Г.[2], Балалаева И.В.[3], Якиманский А.В.[1]
[1]Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Большой пр., д. 31, 199004 Россия
[2]Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49, 603137 Россия
[3]Институт биологии и биомедицины ННГУ им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп.1, 603950 Россия
E-mail:opeeva@gmail.com

Ключевые слова: контролируемая радикальная полимеризация, молекулярные щетки, целлюлоза, полиметакриловая кислота, цианопорфиразины, фотодинамическая терапия

Методом ATRP синтезированы молекулярные щетки Ц-прив-ПМАК с основной целлюлозной (Ц) цепью и боковыми цепями полиметакриловой кислоты (ПМАК). Синтез проводили в несколько стадий, включая синтез целлюлозного макроинициатора с помощью реакции гидроксильных групп целлюлозы с 2-Br-изобутироилбромидом в растворе ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид (BMIMCl) (рис. 1),

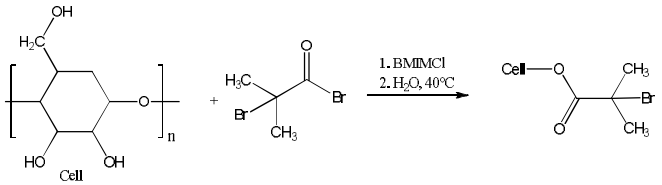


Рисунок 1. Схема получения целлюлозного макроинициатора.

контролируемую радикальную полимеризацию трет-бутилметакрилата (ТБМА) на 2-Br-изобутиратных группах полученного макроинициатора методом ATRP с использованием комплекса Cu(I) с пентаметилдиэтилентриамином (PMDETA) (рис. 2),

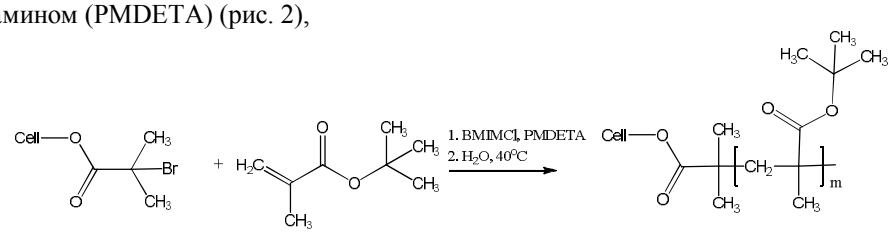


Рисунок 2. Схема синтеза молекулярных щеток Ц-прив-ПТБМА.

и кислотный гидролиз сложноэфирных групп полученных молекулярных щеток Ц-прив-ПТБМА с основной целлюлозной цепью и боковыми цепями поли(трет-бутилметакрилата) (ПТБМА) (рис. 3):

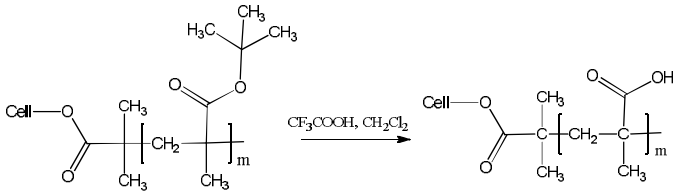


Рисунок 3. Схема синтеза молекулярных щеток Ц-прив-ПМАК.

Комплексообразование производных цианопорфиразинов с Ц-прив-ПМАК приводит к формированию водорастворимых биосовместимых наночастиц, обладающих интенсивной красной люминесценцией. Экспериментами *in vitro* и *in vivo* продемонстрирована высокая фотодинамическая активность этих наночастиц. Показано, что полученные биосовместимые щетки Ц-прив-ПМАК обеспечивают высокую селективность доставки этих агентов в клетки опухоли.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке мегагранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (гос. контракт 14.W03.31.0022).

541.64, 539.199

ТЕРМО- И pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ СОПОЛИМЕРА N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА С МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНО-СОЛЕВОМ РАСТВОРЕ

Красова А.С., Тарабукина Е.Б., Филиппов А.П.
Институт высокомолекуклярных соединений Российской академии наук,
Санкт-Петербург,199004, Большой проспект Васильевского острова, д.31
krasova_anna@bk.ru

Ключевые слова: изопропилакриламид, термочувствительность, pH чувствительность, статическое и динамическое рассеяние, водно-солевой раствор.

Сополимеры N-изопропилакриламида с ионогенными сомономерами (ПНИПААМ) перспективны для доставки лекарственных веществ поскольку они обладают двойной чувствительностью: термо- и pH. В работе изучено термо- и pH чувствительность сополимера ПНИПААМ с малеиновой кислотой. Исследования проводились методами статического и динамического рассеяния света и турбодиметрии в широком интервале pH (от 2.6 до 10.7) и температур (от 15 до 55° С). Были изучены растворы сополимера в 0.5 М NaCl при концентрации 0.5 г/см3.

Определены интенсивность рассеянного света, оптическая пропускание, состав рассеивающих частиц в растворе и гидродинамический радиус этих частиц и установлены их зависимости от температуры. Полученные зависимости были использованы для определения температур начала и завершения фазового разделения. Показано, что в растворе при приближении к температуре фазового перехода наблюдается интенсивное образование агрегатов.

При всех pH фазовое разделение наблюдается при температурах T > 27°. Температура начала фазового разделения и его ширина увеличиваются с возрастанием pH. Показано, что температурный интервал фазового расслоения в водно-солевом растворе находится ниже, чем в водном растворе.

Благодарность:
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, номер государственной регистрации N АААА-Ф 16-116071450046-9.

УДК 547-31/-39

ОБРАТИМОЕ ВОДОПОГЛОЩЕНИЕ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ХИТОЗАНА С АКРИЛАМИДОМ И НАТРИЕВОЙ СОЛЬЮ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Кропотова Л.Н., Мочалова А.Е.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603022, г. Нижний Новгород, проспект Гагарина 21/8
E-mail:kropotova18@mail.ru

Ключевые слова: хитозан; привитая полимеризация; акриламид, акрилат натрия, pH-чувствительные гели, коэффициент набухания.

Полимерные гидрогели - сшитые полимеры на основе гидрофильных макромолекул, способные к равновесному и обратимому набуханию в воде и водных растворах. В последние десятилетия они все больше внедряются на практике в различных отраслях жизнедеятельности человека: сельском хозяйстве, медицине, косметологии, биохимии, пищевой промышленности и т.д. Ключевой проблемой молекулярной биологии и медицины является выбор подходящего биоматериала для имплантации, а также профилактики и лечения заболеваний человека. Особое внимание уделяется стимул-чувствительным гидрогелям, способным нелинейно реагировать на небольшие изменения внешней среды (температуры, pH, ионной силы и т.д.) и обладающих рядом свойств, общих для живых тканей, в том числе эластичными консистенция и низким межфазным натяжением с водой или биологическими жидкостям [1].

Целью работы является получение гелей на основе тройных сополимеров хитозана с акриламидом и натриевой солью акриловой кислоты (ХТЗ-АА-АКNa) и исследование их свойств.

Гели на основе сополимера ХТЗ-АА-АК состава 1:3:1 (основомоль/моль/моль) получали методом растворной радикальной полимеризации мономеров в водно-солянокислом растворе полисахарида при их последовательном введении в реакционную систему, продутую аргоном, в присутствии персульфата аммония. Синтез проводили в течение трех часов при 60 ^{0}С, после чего добавляли сшивающий агент (1% от массы хитозана) и продолжали нагревать в течение двух часов при 80 ^{0}С. Образование гидрогелей контролировали по потере текучести реакционной смеси.

Одной из важнейших характеристик гидрогелей является способность к повторному набуханию, а соответственно и к повторному использованию [2]. Набухание полученного геля исследовали путем последовательного его вымачивания в щелочном (pH=12) и кислом растворе (pH=2) (рис. 1).

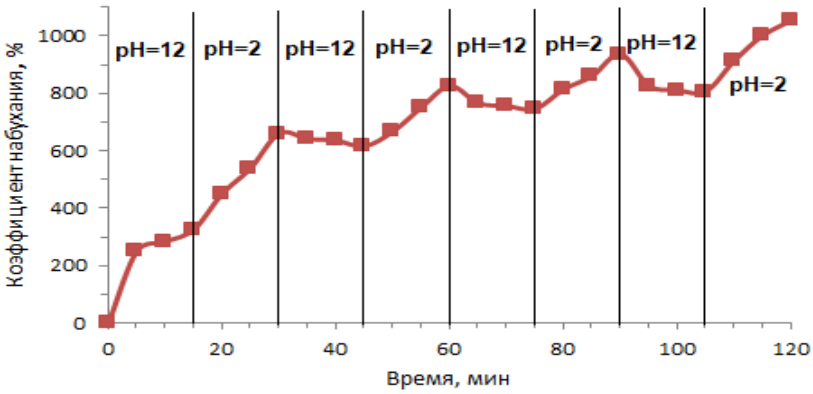


Рисунок 1. Цикличность набухания гидрогеля ХТЗ-АА-АКNa

Из рис. 1 видно, что гидрогель на основе сополимера ХТЗ-АА-АКNa обратимо набухает – сжимается не менее 4 раз при изменении pH от 12 до 2.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект No. 0729-2020-0039).

Литература

1. Будтова Т.В., Сулейменов И.Э., Френкель С.Я. Сильнонабухающие полимерные гели: некоторые проблемы и перспективы// Жур. прикл. химии. –Санкт-Петербург, 1997. –Т.71. –Вып.4. –С.715-731.
2. Wei, M. Stimuli-responsive polymers and their applications / M. Wei, Y. Gao, X. Li, M.J.Serpe // Polymer Chemistry. – 2017. – V. 8. – P. 127–143.

УДК 539

ПРОЦЕСС РАЗРУШЕНИЯ И ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ОРГСТЕКЛА ПРИ ДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Куготова А.М., Таова Э.Ю., Кунижев Б.И.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
г. Нальчик, ул. Чернышевского, 175
E-mail: kam-02@mail.ru

Ключевые слова: полиэтилен, полиметилметакрилат, функция Грюнайзена, лазерное излучение, плотность, температура.

Динамическое сжатие (высокоскоростной удар, импульсное лазерное воздействие) конденсированных сред приводит к большим плотностям потока энергии в веществе к высоким скоростям их изменения. Эти процессы сопровождаются преобразованием видов энергии, изменением фазового состояния материала и может привести к большим градиентам температуры.[1]

Настоящая работа посвящена актуальной проблеме физики высоких плотностей энергии - исследованию влияния импульсного лазерного излучения на механизмы кратерообразования и изменения структуры ПММА. При исследовании влияния лазерного излучения на ПММА использовался рубиновый лазер с длиной волны λ=0,69 мкм, длительностью импульса τ=1,2 мс, диаметр пятна 2мм.

В работе показано, что при импульсном лазерном воздействии в мишени из полиметилметакрилата образуются осесимметричные области, имеющие одинаковые значения плотности и температуры. Значения температуры в различных областях мишени оценивались теоретически по значениям функции Грюнайзена и степени сжатия. Обнаружено также, что при поглощении лазерного излучения материалом мишени толщиной 1 мм в полиметилметакрилате происходят изменения структурной морфологии, которые фиксируются на рентгеновских дифрактограммах.

В зависимости от скорости импульсного воздействия и структуры вещества, приложенные силовые и тепловые нагрузки вызывают существенные структурные изменения в полимерных материалах. [1-4] В настоящее время свойства многих веществ (ионные кристаллы, металлы) подробно исследованы в экстремальных условиях, результаты которых служат основой для построения диаграмм состояния и ударных адиабат конкретных тел. Менее изучены высокомолекулярные соединения, обладающие уникальными физическими свойствами и имеющие сложные фазовые диаграммы. Структурные формулы полимеров сложны и вызывают большие затруднения при расчете их термодинамических свойств в экстремальных условиях методами квантовой статистики. [1-4] К этим веществам относится полиметилметакрилат (ПММА), который является одним из самых технологичных полимеров, и как конструкционный материал широко используется в нанотехнологии, при проведении взрывных испытаний, решении проблем управляемого термоядерного синтеза и в медицине, в частности, офтальмологии.

Поэтому настоящая работа посвящена актуальной проблеме физики высоких плотностей энергии – исследованию влияния импульсного лазерного излучения на механизмы кратерообразования и изменения структуры ПММА.

Литература

1. Гударенко Л.Ф., Жерноклетов М.В., Фортов В.Е. Экспериментальное исследование свойств ударно-сжатого карбогала и оргстекла. // Физика горения и взрыва. – Т. 40. – № 3. – 2004. – С. 104-117.
2. Костин В.В., Кунижев Б.И., Красюк И.К., Темроков А.И., Фортов В.Е. Исследование ударно-волновых и деструкционных процессов при высокоскоростном ударе и лазерном воздействии на мишень из органического материала //ТВТ – Т. 33. – № 6. – 1997. – С. 962-967.
3. Кунижев Б.И., Костин В.В., Сучков А.С., Темроков А.И. Динамическое разрушение полиметилметакрилата при ударе // ЖТФ. – Т. 65. – В. 7. – 1995. – С. 176-179.
4. Молодец А.М., Обобщенная функция Грюнайзена для конденсированных сред. // Физика горения и взрыва. – Т. 31. – №. – 1995. – С. 132-133.

УДК 537.312.6+537.312.9

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОНИКИ – ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ

Кузнецов В.А.[1,2], Федоров А.А.[1,2], Гапич Д.И.[1,2], Чухарева А.С.[1,2], Холхоев Б.Ч.[3], Буинов А.С.[3], Бурдуковский В.Ф.[3]

[1]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, 630090, просп. Акад. Лаврентьева, 3

[2]Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, 630073, просп. Карла Маркса, 20

[3]Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ, 670047, ул. Сахьяновой, 6

E-mail: vitalii.a.kuznetsov@gmail.com

Ключевые слова: электронный транспорт, тензорезистивный эффект, полибензимидазол, хитозан, композит, прыжковая проводимость, туннелирование

Полимерные композиционные материалы всё больший интерес вызывают с точки зрения использования их в качестве элементов сенсорной электроники. В частности перспективной областью для полимерных композитов является использование их в качестве сенсоров деформации – тензорезисторов. Такие материалы решают задачи многократных измерений развитых и больших деформаций, что недостижимо для коммерчески доступных тензорезисторов на основе классических тензорезистивных материалов – полупроводников и металлических проволок или фольг. Механические свойства полимеров позволяют многократно деформировать их без изменения эксплуатационных характеристик. Для применения в области тензометрии перспективным среди прочих полимеров выглядит полибензимидазол (ПБИ). ПБИ помимо выдающихся механических характеристик обладает устойчивостью к длительному воздействию воздуха при температуре 300°C и кратковременным воздействиям при 500°C. Поскольку ПБИ является диэлектриком, для использования его в качестве тензорезистивных элементов необходимым является добавление в его матрицу электропроводящей фазы (ПБИ играет роль механической матрицы). В качестве электропроводящей фазы в рамках настоящей работы были использованы графитовые наночастицы и углеродные нанотрубки. Показана устойчивость композитов до температуры 300°C и работоспособность в качестве приклеиваемых тензорезистивных элементов в диапазоне деформаций ±0,15% до как минимум 3 млн. циклов сжатия-растяжения без ухудшения характеристик. В качестве другой полимерной матрицы в настоящей работе предлагается использовать хитозан (ХЗ). Благодаря его биосовместимости ХЗ может быть перспективным кандидатом для использования в качестве матрицы тензорезисторов для применения в области биомеханики. В работе продемонстрирован тензорезистивный эффект в композитах на основе ХЗ и графитовых наночастиц в диапазоне деформаций ±0,15%.

С точки зрения фундаментальных аспектов исследования электрофизических свойств полимерных композитов информативными являются температурные зависимости электросопротивления. Из таких зависимостей можно получить информацию об электронном транспорте в композитах (механизмах электропроводности). Для образцов композитов на основе матрицы ПБИ были измерены зависимости в диапазоне от 4,2 К до 573 К. Анализ полученных данных показал, что основным механизмом электронного транспорта в композитах является туннелирование, причём в области низких температур наблюдается прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка. Полученные данные послужили, во-первых, подтверждением предположения о том, что в процессе высушивания коллоидных систем на основе графитовых наночастиц и раствора ПБИ в N-метил-2-пирролидоне частицы остаются разделёнными прослойками полимера. А во-вторых, полученные данные позволили понять физическую природу проявляемого тензорезистивного эффекта – изменение электросопротивления образцов композитов при их деформации связано с изменением электросопротивления контактов между частицами проводящей фазы. Для композитов на основе ХЗ получены подобные зависимости, подробный анализ будет представлен в докладе.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 19-42-543018 (работы по синтезу и исследованию композитов на основе полибензимидазола), и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90189 Аспиранты (работы по синтезу композитов на основе хитозана).

УДК 621.319.45

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОПАНТОВ НА ЭЛЕКТРОПАРАМЕТРЫ АЛЮМИНИЕВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ PEDOT:PSS

Кузнецова А.С., Яппарова Г.В., Мехряков А.Я., Волков С.В.
АО «Элеконд», Сарапул, ул. Калинина, д. 3
E-mail: kuznetsova.alex.91@gmail.com

Ключевые слова: алюминиевые полимерные конденсаторы, поли(3,4-этилендиокситиофен), поли(стиренсульфонат)

Тенденция последнего времени показывает постоянное расширение номенклатуры конденсаторов, применяемых при разработке и производстве радиоэлектронной аппаратуры (РЭА). Наряду с этим, ужесточаются требования к параметрам конденсаторов в части создания малогабаритных устройств, стабильно работающих в широком диапазоне температур. Известно, что применение полимерных материалов вместо жидкого рабочего электролита в электролитических конденсаторах приводит к снижению значения эквивалентного последовательного сопротивления благодаря уменьшению диэлектрических потерь. Таким образом алюминиевые полимерные конденсаторы, в которых место жидкого электролита занимает твердый проводящий полимер, показывают высокую стабильную работу в различных эксплуатационных условиях, малую зависимость параметров от температуры и длительный срок службы. Стоит отметить, что на данный момент в России отсутствует производство алюминиевых полимерных конденсаторов.

Из разнообразных проводящих полимерных материалов, применяемых в производстве электролитических конденсаторов, более всего себя зарекомендовал поли(3,4-этилендиокситиофен) (PEDOT), который является коммерчески доступным, обладает высокой термостабильностью и электропроводностью наряду с высокой механической прочностью. PEDOT нерастворим в большинстве органических растворителей, однако он может быть диспергирован в воде при использовании поли(стиренсульфоната) (PSS) в качестве противоиона, который служит отличным оксидирующим агентом и компенсатором заряда [1].

На первом этапе работы были изготовлены опытные образцы алюминиевых полимерных конденсаторов с применением готовых водных дисперсий PEDOT:PSS, с использованием материалов и технической базы АО «Элеконд». Установлено, что на электропараметры готовых изделий максимальное влияние оказывает вязкость дисперсии PEDOT:PSS, а также способ пропитки секций, включая скорость погружения и время выдержки.

На следующем этапе, для уменьшения значений сопротивления (Ом) и тангенса угла диэлектрических потерь (%) полученных экспериментальных образцов, были изучены различные способы увеличения электропроводности проводящих пленок PEDOT:PSS [2,3]:

1. Добавление органических высококипящих полярных растворителей, таких как этиленгликоль, полиэтиленгликоль, диметилсульфоксид, диметилсульфат, сорбитол, ионные жидкости и т. д. ;
2. Обработка готовой пленки PEDOT:PSS полярными соединениями: спиртами, неорганическими и органическими кислотами и т. д.
3. Использование триалкоксипроизводных силана, которые выступают в роли связующего агента между полимерными частицами и поверхностью алюминиевой фольги.

На основании проведенных работ установлена необходимость проведения химической полимеризации мономера 3,4-этилендиокситиофена в присутствии толуолсульфоната железа (III) при изготовлении алюминиевых полимерных конденсаторов номинальным напряжением до 16 В. Подобран оптимальный режим пропитки секций, приводящий к наименьшим значениям сопротивления макетов конденсаторов в температурном диапазоне от минус 40 до 105 °С. Изучено влияние органических допантов на электропараметры макетов алюминиевых полимерных конденсаторов.

Литература

1. Lövenich W. PEDOT – Properties and Applications // Polymer Science. Ser. C. – 2014. – Vol. 56, No. 1. – P. 135-143.
2. Kong F., Liu C., Xu J., Huang Y., Wang J., Sun Z. Thermoelectric Performance Enhancement of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) Composite Films by Addition of Dimethyl Sulfoxide and Urea // Journal of Electronic Materials. – 2012. – Vol. 41, No. 9. – P. 2431-2438.
3. Alemu D., Wei H.-Y., Hod K.-C., Chu C.-W. Highly conductive PEDOT:PSS electrode by simple film treatment with methanol for ITO-free polymer solar cells // Energy Environ. Sci. – 2012. – Vol. 5. – P. 9662-9671.

УДК 541.64; 547.8

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РАСТВОРИМЫХ, ТЕРМО – И ОГНЕСТОЙКИХ ПОЛИЭФИРНАФТИЛИМИДОВ НА ОСНОВЕ БИС(4-НИТРОНАФТИЛИМИД)АРИЛЕНОВ

Кумыков Р.М.[1], Иттиев А.Б.[1], Бамбетова К.В.[2]

[1]Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова, 360030. г.Нальчик, пр-т Ленина 1в

[2]Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М.Сеченова, 119991,Москва, ул. Трубецкая, д.8, стр. 2

E-mail: kbsaa@mail.ru, rektorat@sechenov.ru.

Ключевые слова: динитросоединение, бис-фенол, полинитрозамещение, полиэфирариленимид, растворимость, термостойкость, огнестойкость.

Синтез полиэфирнафтилимидов был осуществлен взаимодействием бис(4-нитронафтилимид) ариленов с бис-фенолами в мягких условиях в среде диметилсульфоксид или смеси диметилсульфоксид - толуол при температуре 75°С в течение 2 часов в абсолютно сухой среде.

Исходные бис(4-нитронафтилимид)арилены получены взаимодействием 4-нитронафталевого ангидрида с фенилендиаминами в условиях высокотемпературной конденсации в м-крезоле при 160 - 175°С в течение 14 часов в присутствии бензойной кислоты – в качестве катализатора, что объясняется низкой реакционной способностью шестичленного ангидридного цикла [1-4]. Выбор именно бис(4-нитронафтилимид)ариленов, являющихся производными 4,4′-диаминодифенилметана, 4,4′-диаминобензофенона и 1,1-дихлор-2,2-бис(n-аминофенил)этилена в качестве одного из исходных соединений в реакциях нуклеофильного полинитрозамещения, объясняется рядом факторов:

- содержанием в молекулах шестичленного нафтилимидного цикла – одного из самых устойчивых гетероциклов (как термически, так и гидролитически) [4];
- содержанием в молекулах бис(4-нитронафтилимидов) «шарнирных» мостиковых групп (дихлорэтиленовые, карбонильные, метиленовые).

Высокая степень циклизации исходных динитронафтилимидариленов, которая объясняется легкостью замыкания термодинамически выгодного нафталимидного цикла, делает их незаменимыми исходными соединениями для синтеза полиэфирнафтилимидариленов с применением реакции нуклеофильного полинитрозамещения [4,5].

Полученные полимеры хорошо растворялись в органических растворителях (N-метил-2-пирролидоне, диметилформамиде, диметилацетамиде, тетрахлорэтане, дихлорэтане)

Температуры размягчения полимеров, согласно данным термомеханического анализа (ТМА), составляют 215-290 °С, а температуры начала разложения (10 % потери массы, согласно данным динамического термогравиметрического анализа) составляют 480-530 °С [4].

Полученные пленки характеризуются умеренными значениями прочности на разрыв (σ_p=130-114 Мпа) и разрывного удлинения (ε_p=17÷21%).Особенностью полученных полиэфирнафтилимидов является значительная разница между температурами интенсивной деструкции и температурами размягчения, что определяет возможность их переработки в изделия традиционными методами и методом 3D-печати.

Анализ огнестойкости полиэфирнафтилимидов показывает, что наибольший кислородный индекс (КИ) у полимеров, где в макромолекулах содержится больше дихлорэтиленовых фрагментов, а наименьший кислордный индекс у полимеров с большим содержанием кислорода.

Уникальные свойства синтезированных полиэфиреафтилимидов позволяют применять их в качестве конструкционного материала в электротехнике, электронике, в аэрокосмической промышленности

Литература

1. Кумыков Р.М. Растворимые, термо- и огнестойкие полигетероарилены на основе производных хлораля. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. -2010. -Т.53. -№ 8. - С. 3-18.
2. Кумыков. Р. М., Вологиров А.К. Ароматические динитросоединения как мономеры для синтеза полиэфиров и полиэфиркетонов. // Известия вузов КБГАУ. -2016. -№4. - С.1-16.
3. Кумыков Р.М., Булычева Е.Г., Русанов А.Л., Микитаев А.К.. Простые ароматические полиэфиры и полиэфиркетоны на основе динитропроизводных хлораля. // Пласт. массы . - 2008.- № 3.- С. 22-24.
4. Кумыков Р.М., Вологиров А.К., Новые ароматические динитропроизводные хлораля как мономеры для синтеза полиэфиров и полигетероариленов.// Изв. вузов. Химия и химическая технология. - 2018 . -Т.61.- вып. 2. - С. 4-14.
5. Кумыков Р.М., Иттиев А.Б. Получение новых полиэфирфталимидов на основе производных хлораля с использованием реакции нуклеофильного полинитрозамещения. Изв. вузов. Химия и химическая технология. - 2019 . - Т.62. вып. 1. -С. 78-84.

УДК 541.64:542.954

НОВЫЕ ПОЛИНАФТИЛИМИДЫ С УЛУЧШЕННОЙ ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОСТЬЮ В ИЗДЕЛИЯ

Кумыков Р.М.[1], Иттиев А.Б.[1], Бамбетова К.В.[2]
[1]Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова, 360030. г.Нальчик, пр. Ленина 1в.
[2]Кабардино-Балкарский государственный университета им. Х.М. Бербекова, 360004.г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.
E-mail: kbsaa@mail.ru, bambetova.karina@mail.ru

Ключевые слова: полинафтилимид, полициклоконденсация, огнестоойкость, растворимость, катализатор.

Не описанные ранее растворимые полинафтилимиды (ПНИ) получены взаимодействтвием 3,3'-диамино -4,4'-дихлорариленов с ароилен-бис(нафталевыми ангидридами), содержащими дихлорэтиленовые, простые эфирные и карбонильные группы. Изучено влияние вводимых атомов хлора в ароматические ядра, дихлорэтиленовых, карбонильных и метиленовых группировок между фенильными ядрами центральных фрагментов макромолекул на растворимость, термические и прочностные свойства синтезированныхполимеров**.**

Синтез полинафтилимидов на основе 3,3′-диамино-4,4′-дихлорариленов и ароилен-бис(нафталевых ангидридов) был осуществлен в условиях высокотемпературной полициклоконденсации в м-крезоле в присутствии бензойной кислоты в качестве катализатора. Реакцию проводили при температуре 140-170 °С в течение 7 часов, затем температуру поднимали до 190-200°С и перемешивали при этой температуре еще 7 часов. Полимер выделяли из реакционной массы высаждением в метанол.

Все синтезированные ПНИ хорошо растворяются в полярных апротонных растворителях - МП, ДМФА, а некоторые даже в хлороформе. Повышенная растворимость рассматриваемых ПНИ по сравнению с традиционными полимерами этого класса связано с наличием в их макромолекулах объемистых атомов хлора в ароматических ядрах диаминового фрагмента и дихлорэтиленовых групп, способствующих, согласно работам [1-4], уменьшению межмолекулярного взаимодействия и образованию менее плотной упаковки полимеров.

Приведенные вязкости растворов синтезированных ПНИ в МП лежали в пределах 0,47-0,67 дл/г Сравнительно низкие вязкостные характеристики полученных ПНИ, вероятно, объясняется пониженной нуклеофильностью исходных диаминодихлорариленов, связанной с: электродонорным характером „мостиковых” карбонильной и дихлорэтиленовых группировок; электроноакцепторным характером атомов, находящихся в о-положениях к аминогруппам; экранированием аминогрупп хлорными о-заместителями.

Температуры размягчения полимеров, согласно данным термомеханического анализа, составляли 210-290°С. Изучение температур деструкции, осуществленное с применением метода ДТГА, показало, что на воздухе при скорости подъема температуры 10 град/мин синтезированные ПНИ теряли 5% исходной массы в температурном интервале 480-530 °С, причем ПНИ с карбонильными группами были более термостойки, чем ПНИ с дихлорэтиленовыми группами на 30-50°С, что вероятно, объясняется большим содержанием хлора на условную единицу молекулярной массы.

Несмотря на невысокие вязкости все ПНИ образуют из растворов в МП пленки, которые характеризуются умеренными деформационно-прочностными характеристиками. Прочности на разрыв (δ_p=110 ÷ 120 МПа) и разрывного удлинения (ε_p = 21 ÷ 19).

Анализ данных по огнестойкости синтезированных полимеров показал, что введение атомов хлора в ароматические ядра приводит к значительно большему увеличению кислородного индекса, нежели использование систем с 1,1-дихлорэтиленовыми группами. В частности, у полинафтилимида на основе 1,1-дихлор-2,2-бис[(3-амино-4-хлорфенил)]этилена и 1,1-дихлор-2,2-бис[4(1,8-дикарбоксинафтоил)фенил этилена КИ составляет 62,5.

Литература

1. Abadie M.J. M., Rusanov A. L., // Practikal Guide to Polyimides Shawbury: Rapra. England, - 2007.
2. Кумыков Р.М., Русанов А.Л., Микитаев А.К. Новые растворимые термо- и огнестойкие полигетероарилены. // М.: Изд-во РХТУ, 2007.
3. Bruma D.,Damaceanu B., Беломойна Н.М., Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л. Новые галогеносодержащие полиимиды на основе диангидрида 1,3-бис(3,4-дикарбоксифенил)–1,1,3,3-тетраметилдисилоксана. // ВМС, - 2011, - Т. 52 (А), - № 4, - С.1-4.
4. Кумыков Р.М., Беев А,А., Беева Д.А., Русанов А.Л., Микитаев А.К. Новые хлорсодержащие полиэфирфталимиды на основе производных хлораля. Изв. вузов. Химия и химическая технология. - 2012 . - Т.54. вып. 8. - С. 43-46.

УДК 678

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СМАЧИВАНИЯ СТЕКЛОВОЛОКНА ОЛИГОФЕНИЛЕНСУЛЬФИДСУЛЬФОНОМ

Курданова Ж.И., Шахмурзова К.Т., Байказиев А.Э., Жанситов А.А., Мусов И.В., Хаширова С.Ю.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М.Бербекова,
г. Нальчик, ул.Чернышевского 173
E-mail: kurdanova09@mail.ru

Ключевые слова: стекловолокно, аппрет, олигофениленсульфидсульфон, краевой угол смачивания, композиты.

Смачиваемость армирующих наполнителей, таких как стеклянные и углеродные волокна, является важным фактором, оказывающим влияние на механические свойства композита [1-5]. Это исследование было сосредоточено на влиянии аппретирования поверхности стекловолокна раствором олигофениленсульфидсульфона различной концентрации на характеристику смачиваемости волокна, которая определяется углом контакта и временем смачивания. В качестве метода определения краевого угла смачивания был выбран метод Адама-Шютте. Олигофениленсульфидсульфон был синтезирован нами в Центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий Кабардино-Балкарского государственного университета. Растворы аппретов с содержанием 0,1 %, 0,3 %, 0,5 %, 1 %, 1,5 % олигофениленсульфидсульфона были нанесены на моноволокна стеклоткани, после предварительного удаления с их поверхности замасливателя. Согласно результатам исследования только 1,5 % раствор олигофениленсульфидсульфона в N,N′-диметилацетамиде дает краевой угол 45˚ и с течением времени образует тонкую пленку на поверхности волокна (рисунок 1), что свидетельствует о достаточно высокой аппретирующей способности.

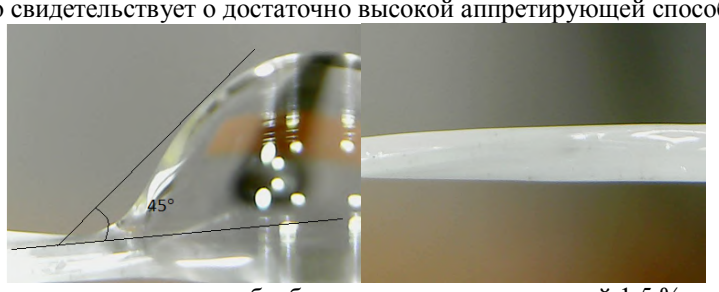


Рисунок 1. Экспериментальные результаты обработки стекловолокна каплей 1,5 % раствора олигофениленсульфидсульфона

Литература

1. Zhao, Z. A comparative study of fibre/matrix interface in glass fibre reinforced polyvinylidene fluoride composites / Z. Zhao, K.K.C.Ho, S.R.Shamsuddin, A.Bismarck, V.Dutschk // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. –2012. – Vol. 413. – P. 58-64.
2. Prolongo, S.G. Comparative study on the adhesive properties of different epoxy resins / S.G. Prolongo, G.D. Rosario, A. Urena // International Journal Adhesion and Adhesives. – 2006. – Vol. 26. – P. 125-132.
3. Toshiya, K. Carbon fiber/epoxy composite property enhancement through incorporation of carbon nanotubes at the fiber-matrix interphase. Pt I. The development of carbon nanotube coated carbon fibers and the evaluation of their adhesion / Kamae Toshiya, Drzal Lawrence T. // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2012. – Vol. 43. – P. 1569-1577.
4. L-M. Zou. Caroline Baillie, and Yiu-Wing Mai, J. Mater.3a. B. Z. Jang, Advanced Polymer Composites, Principlesand Applications // ASM International, Materials Park, Ohio. – 1994.
5. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. – СПб: Научныеосновы и технологии, 2010. – 822 с.

УДК 541

СИСТЕМЫ $(NH_4)_2MoO_4$ – н-C_3H_7OH – H_2O ПРИ 25 °С

Кяров А.А., Хочуев И.Ю., Шидова М.А.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия
E-mail: kyarov.aslan@mail.ru

Ключевые слова: молибдат аммония, пропанол, растворимость, критическая точка, треугольник коннод.

В литературе мало данных о растворимости и свойствах молибдата аммония в присутствии других компонентов, а данные по растворимости в смешанных водно-органических растворителях отсутствуют вовсе [1-3].

В данной работе представлены впервые полученные результаты исследования системы $(NH_4)_2MoO_4$ –н-C_3H_7OH – H_2O при 25 °С.

Растворимость в системе определялась известным изотермическим методом. Анализ жидких фаз проводили: на MoO_4^{2-} – объемным редуктометрическим методом [4] и по сухому остатку, прокаленному при 400-450 °С, содержание аммиака определяли выборочно методом Кьельдаля [5]. Содержание воды и спирта определялось расчетным путем, зная количество взятых исходных растворов и сухой остаток от жидкой фазы.

Геометрический анализ диаграммы растворимости показывает, что изотерма растворимости представлена тремя ветвями: кривой растворимости молибдата аммония в воде в присутствии пропанола; кривой растворимости $(NH_4)_2MoO_4$ в спирте в присутствии воды; большая ветвь кривой растворимости спирта и воды друг в друге в присутствии молибдата аммония, которым эти растворы насыщенны. Особенностью этой биноидальной кривой растворимости является то, что имеется критическая точка, где две жидкие фазы становятся одинаковыми по составу и физико-химическим свойствам.

Выделяемый на диаграмме треугольник коннод и изотерма растворимости четко делят всю диаграмму на пять полей, что демонстрирует сложный характер взаимодействия ионов электролита (NH_4^+ и MoO_4^{2-}) с полярными молекулами воды и спирта в растворах.

Неограниченно смешиваемые растворители (H_2O и C_3H_7OH) в присутствии указанных ионов становятся ограниченно растворимыми, а в присутствии пропанола растворимость $(NH_4)_2MoO_4$) резко уменьшается.

Экспериментально изученные и рассчитанные физико-химические свойства обнаруживают полное соответствие с изменением растворимости. На изотермах свойств четко выделяются, как и на изотерме растворимости, три ветви.

Более симбатно с изменением концентрации молибдата аммония в смешанном растворителе изменяются плотность, показатель преломления и приведенная электропроводность растворов. Для определения степени отклонения экспериментальных изотерм свойств от аддитивности рассчитаны также аддитивны значения этих свойств, что позволило сделать определенные выводы о степени химического взаимодействия в системе.

Наиболее существенным является резкое изменение растворимости молибдата аммония в воде в присутствии пропанола и расслоение растворов на две жидкие фазы, что связано с усилением гидрофобного взаимодействия молекул пропанола в водном растворе в присутствии катиона аммония и молибдат-аниона.

Литература

1. Кяров А.А., Каров З.Г., Хочуев И.Ю., Жилова С.Б., Мирзоев Р.С., Шаваев М.И. Растворимость и физико-химические свойства растворов системы молибдат лития – н-бутиловый спирт – вода при 25°С. //Журнал неорганической химии. – 2007. – Т. 52. – № 3. – С. 508-512.
2. Каров З.Г., Кяров А.А., Шогенова З.Г., Высоцкая Е.А., Валяшко В.М. Растворимость и свойства насыщенных растворов в системе Li_2MoO_4 – изо-$C_5H_{11}OH$ – H_2O при 25°С. //Журнал неорганической химии. – 2001. – Т. 46. – № 8. – С. 1390-1396.
3. Хочуев И.Ю., Кяров А.А. Свойства систем на основе молибдатов щелочных металлов и аммония. Германия, 2015.
4. Кольтгоф И.М., Стенгер В.А. Объемный анализ. /Пер. с англ. Т.2. – М.-Л.: Госхимиздат, 1952. – 444 с. (С. 211).
5. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. – М.: Химия, 1966. – 1112 с. (С. 361).

УДК 541

РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМЕ Na_2MoO_4 – $Na_2C_2O_4$ – H_2O

Кяров А.А., Хочуев И.Ю., Хатажукова М.Ж.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия
E-mail: kyarov.aslan@mail.ru

Ключевые слова: растворимость, молибдат натрия, оксалат натрия, диаграмма растворимости, эвтоническая точка.

Растворимость в системе Na_2MoO_4 – $Na_2C_2O_4$ – H_2O изучена методом изотермического насыщения при 25 °С. Установлено, что система простого эвтонического типа. Экспериментально определены плотность, динамическая вязкость, показатель преломления, удельная электропроводность, коэффициент поверхностного натяжения и pH насыщенных растворов системы.

Настоящая работа является частью исследований по изучению растворимости в системах молибдатов, вольфраматов и оксалатов щелочных металлов и аммония [1-3]. Изучением растворимости в указанной системе занимались многие авторы, однако представления о механизме реакции существенно разнятся. Целью настоящей работы является выявление основных закономерностей в характере взаимодействия солевых компонентов в насыщенных водных растворах и роли катионов водорода в этих процессах.

Анализ жидкой фазы и твердых «остатков» проводили на содержание MoO_4^{2-} – объемным редуктометрическим методом, на $C_2O_4^{2-}$ – объемным перманганатометрическим методом [4]. Состав истинной твердой фазы устанавливали методом Скрейнемакерса. Свойства жидкой фазы изучали по методикам, приведенным в работе [5].

Изотерма растворимости представлена двумя ветвями, ограничивающими поля кристаллизации исходных компонентов. Ветвь кристаллизации $Na_2C_2O_4$ представляет собой плавную кривую, охватывающую большую часть диаграммы растворимости (поле кристаллизации $Na_2C_2O_4$). Ветвь кристаллизации $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ – прямая линия, она значительно меньше.

Выявленная эвтоническая точка отвечает 39,22 масс. % Na_2MoO и 0,10 масс. % $Na_2C_2O_4$.

Такое положение эвтонической точки указывает на значительное высаливающее действие молибдата натрия на оксалат натрия, при этом взаимная растворимость солей уменьшается (ветвь кристаллизации $Na_2C_2O_4$ отрицательно отклоняется от аддитивной прямой). Характер взаимодействия компонентов в данной тройной системе подтверждается физико-химическими свойствами насыщенных растворов и данными микрофотографических исследований. В системе Na_2MoO_4 – $Na_2C_2O_4$ не образуются твердые растворы и химические соединения. Она является простой эвтектической системой, в которой молибдат натрия практически полностью высаливает оксалат натрия из насыщенных растворов.

Природа взаимодействия между ионами молибдата и оксалата в водном растворе представляет интерес с различных точек зрения. Известна способность ионов $C_2O_4^{2-}$ образовывать малодиссоциированные или комплексные соединения с ионами различных металлов в 4-х- и 5-валентном состоянии.

Экспериментальные данные, полученные нами при изучении систем из оксалатов и молибдатов лития, натрия, калия, подтверждают ошибочность взглядов некоторых авторов, «обнаруживших» в щелочных растворах молибдатов и оксалатов «комплексные соединения».

Литература

1. Мирзоев Р.С., Эльмесова Р.М., Кяров А.А., Шетов Р.А., Машуков Н.И., Лигидов М.Х. Количественное построение диаграммы растворимости системы $Na^+||Cl^-$, CO_3^{2-}, MoO_4^{2-} – H_2O при 25 °С с применением уравнений Питцера. //Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57. – № 1. – С. 47-51.
2. Хочуев И.Ю., Кяров А.А. Свойства систем на основе молибдатов щелочных металлов и аммония. Германия, 2015.
3. Мирзоев Р.С., Каров З.Г., Кяров А.А., Шетов Р.А. Растворимость в системе Na_2MoO_4 – K_2MoO_4 – H_2O при 25 и 50 °С. //Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. – 2007. – Т. 140. – № 4. – С. 59-62.
4. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. – М.: Химия, 1966. – 1112 с.
5. Каров З.Г., Кяров А.А., Лепешков И.Н., Эльмесова Р.М. Гетерогенное равновесие и свойства насыщенных растворов в системе молибдат натрия карбонат натрия - вода при 100°С // Журнал неорганической химии. – 1987. – Т.32. – №2. – С. 467-472.

УДК 541

РАСТВОРИМОСТЬ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ МОЛИБДАТ НАТРИЯ – БУТИЛОВЫЙ СПИРТ – ВОДА ПРИ 25 °С

Кяров А.А., Хочуев И.Ю., Апекова А.А.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия
E-mail: kyarov.aslan@mail.ru

Ключевые слова: растворимость, бутанол, критическая точка, биноидальная поверхность, физико-химические свойства.

Впервые изучена растворимость в системе Na_2MoO_4 – н-C_4H_9OH – H_2O при 25 °С. Для исследования использовали перекристаллизованный Na_2MoO_4 (ч.д.а.) и н-бутиловый спирт (ч.д.а.), обезвоженный нагреванием в присутствии $CuSO_4$ и последующей перегонкой.

Растворимость в системе изучали меьодом изотермического насыщения в обычной установке [1], в которую загружали заранее рассчитанное количество насыщенного водного раствора Na_2MoO_4, н-бутилового спирта и дважды дистиллированной воды до достижения общего объема смеси 200 мл. равновесие в системе устанавливалось в зависимости от состава исходной смеси через 3-6 часов непрерывного перемешивания. Анализ жидких фаз и «остатков» проводили на Na_2MoO_4 по сухому остатку от навески после упаривания при 150 °С в течение 1 ч. В некоторых случаях для контроля содержания MoO_4^{2-} использовали гравиметрический метод – осаждение в виде $PbMoO_4$ – и объемный редуктометрический метод [2]. Из полученного при этом фильтрата осаждением серной кислотой удаляли избытки Pb^{2+} в виде $PbSO_4$. В пробах нижнего водного слоя определяли содержание спирта методом ацетилирования [2, с.331], в пробах верхнего спиртового слоя – содержание воды (с помощью расчета Фишера [2, с.344] и Na_2MoO_4 по сухому остатку.

Показано, что в данной системе не образуются новые химические соединения, с увеличением содержания молибдата натрия в системе происходит значительное уменьшение взаимной растворимости н-бутанола и воды.

Данная система является такой, где нет ни верхней, ни нижней критической точки растворимости, и на биноидальной поверхности растворимости обнаруживаются только два далеко разомкнутых участка этой поверхности.

Экспериментальное определение и расчеты свойств насыщенных растворов системы проводились как описано в работах [4-6]. Как показывают полученные результаты, все свойства двух сопряженных жидких фаз (нижнего водного и верхнего спиртового слоев) изменяются вполне закономерно в соответствии с изменением их состава и характера взаимодействия компонентов в системе.

Результаты исследования растворимости и физико-химические свойства системы Na_2MoO_4 – н-C_4H_9OH – H_2O при 25 °С показывают, что главным фактором, определяющим характер изменения растворимости и, следовательно, свойств насыщенных растворов в системе, является процесс гидрофобизации бутилового спирта в присутствии гидрофильного электролита Na_2MoO_4. При этом происходит разрыв слабой водородной связи между разнородными молекулами спирта и воды, гидратация гидрофильных ионов Na^+ и MoO_4^{2-}, усиление самоассоциации гидрофобизированных молекул спирта и их отрыв от остальной гидрофильной части системы. Это приводит к значительному уменьшению взаимной растворимости спирта и воды, то есть к более глубокому расслаиванию системы на две жидкие фазы, сильно различающиеся по составу и физико-химическим свойствам.

Литература

1. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. – М.: Химия, 1966. – 1112 с.
2. Губен-Вейль. Методы органической химии. – Т.II. Методы анализа. – М.: Химия, 1963. – 1032 с.
3. Хочуев И.Ю., Кяров А.А. Свойства систем на основе молибдатов щелочных металлов и аммония. – Германия, 2015.
4. Каров З.Г., Кяров А.А., Шогенова З.Х. и др. Растворимость и свойства насыщенных растворов в системе Li_2MoO_4 – изо-$C_5H_{11}OH$ – H_2O при 25 °С //Журнал неорганической химии. – 2001. – Т.46. – №8. – С. 1390-1396.
5. Кяров А.А., Хочуев И.Ю., Мирзоев Р.С. и др. Система Li_2MoO_4 – н-C_4H_9OH – H_2O при 25 °С //Журнал неорганической химии. – 2007. – Т.52. – №3. – С. 455-459.
6. Кяров А.А., Мукожева Р.А., Хочуев И.Ю. и др. Растворимость и физико-химические свойства насыщенных растворов в системе молибдат цезия – изобутиловый спирт – вода при 25 °С //Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2020. – Т.63. – Вып.5. – С. 38-44.

УДК 54.05; 66.095.261.2

СИНТЕЗ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА НА ОСНОВЕ П-ДИБРОМБЕНЗОЛА

Ламашвили Л.С.[1], Такова Д.Х.[1], Давыдова В.В.[2], Дубовицкая Л.Л.[2], Хаширова С.Ю.[1]
[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М.Бербекова,
г. Нальчик, ул.Чернышевского 173
[2]Российский государственный университет туризма и сервиса,
Россия, Московская область, 141221, дп. Черкизово, ул. Главная, 99
E-mail: luki-786.90@mail.ru, d.tackova@yandex.ru

Ключевые слова: полифениленсульфид, синтез, ИК-спектр, ДСК.

Благодаря большому количеству литературных источников по синтезу новых полимеров обзорного, патентного и прикладного характера не прекращается поиск новых типов реакций, катализаторов и способов инициирования процессов, которые позволяют получать полимеры с комплексом заданных уникальных свойств [1-2].

Целью нашей работы является синтез ПФС на основе п-дибромбензола.

Синтез полифениленсульфида проводили поликонденсацией сульфида натрия п-дибромбензола по механизму нуклеофильного замещения при эквимольном соотношении в среде апротонного полярного растворителя при температуре 160-180 °С без катализатора. Выход продукта теоретического составлял 95 %, а практического получили 40 %.

Синтезированные порошки ПФС на основе п-дибромбензола представляют собой вещества коричневого цвета, нерастворимые в органических растворителях при нормальных условиях.

Важно отметить нецелесообразность проведения синтеза ПФС при более высоких температурах, выше 200 °С. В работе [3] авторы отмечают негативное влияние повышение температур на конечный продукт синтеза – ПФС. Строение полученного, таким способом ПФС подтверждали методом ИК-спектроскопии (рис. 1).

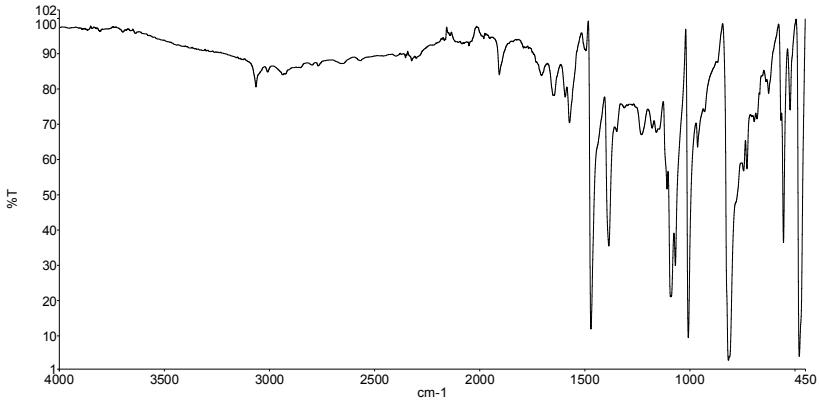


Рисунок 1. Ик-спектр ПФС на основе п-дибромбензола

Основная полимерная молекула состоит из ароматических циклов, скелетным колебаниям связей (-С=С-) которых соответствуют найденные на ИК полосы поглощения в области 1580, 1480 и 1400 см$^{-1}$. Также были обнаружены пики полос в области 1080 и 1020 см$^{-1}$, соответствующие деформационным колебаниям (С-Н). Пик, обнаруженный в области 750 см$^{-1}$, соответствует валентным колебаниям связей фенил-хлор, а пик в области 1095 см$^{-1}$ – валентным колебаниям фенил-сера, что полностью подтверждает структуру полученного полимера.

Исследования методом ДСК показали близкие значения Тпл. и Ткр., однако примечательно, что наш образец полифениленсульфида, полученный без катализатора имеет наиболее высокую степень кристалличности, что по-видимому говорит о его низкой молекулярной массе.

Из всего сказанного можно сделать вывод, что синтез ПФС на основе п-дибромбензола является невыгодным.

Литература

1. Сергеев В.А., Неделькин В.И., Шитиков В.К. Полиариленсульфиды: способы получения, строение и свойства // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 11. С. 2065-2095.
2. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Неделькин В.И. Полиариленсульфиды новый класс гетероцепных полимеров // Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М: ВИНИТИ, 1977. Т. 11. С. 53-83.
3. Шляхтер Р.А. Полисульфидные каучуки // Энциклопедия полимеров под ред. Кабанова В.А., М.: Советская энциклопедия, 1974. -Т. 3. С. 45-50.

УДК 541(64+515):547:39

ПСЕВДОЖИВАЯ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С ФТОРАКРИЛАТАМИ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Лебедев О.А., Григорьева А.О., Зайцев С.Д.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, к. 5
E-mail: belved2014@ya.ru

Ключевые слова: RAFT полимеризация, N-винилпирролидон, фторакрилаты, изотермы Ленгмюра, кривая состава, амфифильность.

Одной из задач науки о полимерах является управление их свойствами путем контроля процессов образования макромолекул. Здесь важную роль играют методы контролируемой радикальной полимеризации. Они показывают высокую эффективность в создании материалов с заданными свойствами. Наиболее удобным способом является псевдоживая радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ полимеризация). Ее преимущества – толерантность используемых соединений к функциональным мономерам, широкие возможности в получении макромолекул сложной архитектуры, достаточно мягкие условия их синтеза [1].

Интерес к изучению фторированных полимеров обусловлен их способностью значительно улучшать свойства покрытий, используемых в современных изделиях. Фторсодержащие полимеры обладают высокой химической стойкостью, низкой поверхностной энергией, коэффициентом трения и показателем преломления. N-винилпирролидон (NВП) является стабильным, гидрофильным соединением, которое показывает хорошую биологическую совместимость [2]. Опираясь на эти свойства, NВП отлично подходит для использования в качестве второго блока сополимеров. Данный тип сополимеров, включает в себя положительные свойства как от фторполимеров (низкая поверхностная энергия), так и от полимеров N-винилпирролидона (нетоксичность).

Одним из основных применений таких сополимеров может стать создание покрытий с пониженной поверхностной энергией (гидрофобных) со скользкой поверхностью, препятствующей обрастанию.

Можно ожидать, что полученные сополимеры будут проявлять амфифильность и улучшенную способность к самоорганизации за счёт наличия гидрофобных и гидрофильных звеньев.

Целью данной работы является исследование особенностей RAFT-сополимеризации 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилата (ГФИПА) и NВП; 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата (ОФПА) и NВП. Помимо сополимеризации в присутствии низкомолекулярного агента обратимой передачи цепи (дибензилтритиокарбоната) исследована сополимеризация в присутствии высокомолекулярных RAFT-агентов на основе ПГФИПА и ПОФПА. Также важной задачей стоит получение кривых состава сополимеров, расчет относительных активностей мономеров методами Файнмана-Росса и Келена-Тюдеша [3], изучение изотерм поверхностного давления.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-03-00843).

Литература

1. Chernikova, E.V. Reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization: Fundamentals and use in practice / E.V. Chernikova, E.V. Sivtsov // Polymer Science, Series B. – 2017. – Vol. 59. – P. 117–146.
2. Liu, X. Poly(N-vinylpyrrolidone)-modified surfaces for biomedical applications / X. Liu, Y. Xu, Z. Wu, H. Chen // Macromolar Bioscience. – 2013. – Vol. 13. – P. 147–154.
3. Kelen, T. Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. 1. A New Improved Linear Graphic Method / T. Kelen, F. Tudos // Macromol. Sci. Chem. – 1975. – Vol. 9. – P. 1–27.

УДК 678.8:620.1

ПРИМЕНЕНИЕ РЕГЕНЕРИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Лебедева Е.А.[1], Астафьева С.А.[1], Истомина Т.С.[1], Трухинов Д.К.[1], Корнилицина Е.В.[1], Ильиных Г.В.[2], Слюсарь Н.Н.[2]

[1]Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук – филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук
614013, Пермский край, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3
[2]Пермский национальный исследовательский политехнический университет
614990, Пермский край, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29
E-mail: itch.elena@mail.ru

Ключевые слова: армированные полимерные композиционные материалы, углеродного волокно, аддитивные технологии

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) с углеродным волокном, широко используются в аэрокосмической, автомобильной, военной, робототехнической, медицинской и других сферах благодаря высокой прочности, легкому весу, высокой демпфирующей способности и отличной устойчивости к коррозии [1]. Накопленные огромные количества отходов армированного углеродным волокном полимера требуют вторичной переработки. Целью работы является разработка подхода к переработке ПКМ, который объединяет регенерацию углеродного волокна и аддитивное производство композитов. Этот подход позволяет преобразовать отходы углепластика в трехмерные (3D) объекты.

Углеродные волокна извлечены методом низкотемпературного сольволиза из препрега и армированных пластиков на его основе [2] с получением регенерированных углеродных волокон (rCF). RCF в количестве 5% измельчали вручную с размером менее 1мм, смешивали с 10% раствором акрилонитрил бутадиен стирола в ацетоне и затем получали пластины для исследования механических свойств. В качестве исходных соединений использованы: препрег углеплатика ВСЭ-1212/Porcher 3692 (далее препрег) на основе углеродной ткани Porcher 3692 и российского связующего ВСЭ-1212, ТУ 1-595-12-1068 (ФГУП «ВИАМ»).

Поверхность углеродных волокон, извлеченных из препрега и пластиков была охарактеризована с помощью сканирующей электронной микроскопии, термического анализа, инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье и рамановской спектроскопии.

Физико-механические характеристики модельных образцов определяли на универсальной испытательной машине INSTRON-3365. Прочность при растяжении для образцов с извлеченным углеродным волокном была выше на 5 % для углеродных волокон извлеченных из углепластика, и на 18 % для rCF, извлеченных из препрега чем образцов с исходным волокно.

Таким образом, продемонстрирована перспективность применения извлеченного углеродного волокна в аддитивных технологиях.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края (проекты № 19-43-590024 р_а).
Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН

Литература

1. Haihong, Huang. An additive manufacturing-based approach for carbon fiber reinforced polymer recycling / Haihong Huang, Weihao Liu, Zhifeng Liu // CIRP Annals. – 2020. – Vol. 69, No. 1. – P. 33-36.
2. Lebedeva, E.A. Application of Low-Temperature Solvolysis for Processing of Reinforced Carbon Plastics / Lebedeva, E.A., Astaf'eva, S.A., Istomina, T.S., Il'inykh, G.V., Slyusar', N.N. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2020. – Vol. 93, No. 6. – P. 845–853.
3. Kornilitsina, E.V. Modification of carbon fiber by magnetite particles / Kornilitsina, E.V., Lebedeva, E.A., Astaf'Eva, S.A., Trukhinov, D.K. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2021. – Vol. 1047 , No. 1. – P. 012051.

УДК 544.526, 544.722.132, 547.677.6

ОПТИЧЕСКАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ТРЁХМЕРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ОБЪЕКТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХИНОНСОДЕРЖАЩИХ ФОТОИНИЦИИРУЮЩИХ СИСТЕМ

Леньшина Н.А., Арсеньев М.В., Батенькин М.А., Чесноков С.А.
Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева Российской академии наук,
Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
E-mail: lennin@iomc.ras.ru

Ключевые слова: фотополимеризация, фотомодификация, диметакрилат, о-хиноны.

Распространенным способом вторичной функционализации поверхности полимерных материалов является проведения прививочной полимеризации, инициируемой УФ-излучением. Использование видимого излучения, в значительно меньшей степени поглощаемого образцом, позволит использовать стандартное проекционное оборудование и компьютерные фотошаблоны, что может существенно упростить процесс функционализации. Некоторые *о*-хиноны способны инициировать радикальную фотополимеризацию под действием видимого излучения в присутствии доноров водорода – чаще всего спиртов или аминов – за счет прохождения реакции фотовосстановления. Ранее [1] было показано, что поверхность пор полимерных матриц на основе диметакрилатов является донором водорода для фотовозбуждённой молекулы 9,10-фенантренхинона (PQ), и PQ может инициировать прививочную полимеризацию под действием видимого излучения на поверхности пористых полимеров [2]. Для изучения возможности усиления водород-донирующей способности матрицы синтезированы пористые полимеры на основе олигокарбонатдиметакрилата α,ω-бис-(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси) этиленоксиэтилена (ОКМ-2), поверхность пор которых на стадии синтеза функционализирована спиртовыми фрагментами за счет сополимеризации с 2-гидроксиэтилметакрилатом (ГЭМА). Исследовано фотовосстановление PQ и 3,6-дитретбутил-о-бензохинона (36Q) в порах матриц на основе ОКМ-2 с функционализированной поверхностью пор. Установлено, что функционализация поверхности пор полиОКМ-2 гидроксиэтиленовыми фрагментами приводит к ускорению фотовосстановления PQ в два раза. Фотовосстановления 36Q в пористой матрице сополимера ОКМ-2 и ГЭМА не происходит. Для определения влияния функционализации поверхности пор полиОКМ-2 на последующую прививочную полимеризацию гидрофобизирующего мономера изодецилметакрилата исследована зависимость угла смачивания водой (θ) полимерной матрицы после прививки от содержания ГЭМА в композиции для синтеза. Обнаружено, что зависимость угла смачивания от содержания ГЭМА является экстремальной с максимумом θ = 120º при 2 мас. % ГЭМА. Далее с ростом концентрации ГЭМА угол смачивания снижается и при содержании ГЭМА более 8 мас.% падает до 80° (при [ГЭМА] = 15 мас.%). С введением в композицию ГЭМА на поверхности пор появляются гидроксиэтиленовые фрагменты, которые эффективны в качестве Н-доноров для фотовосстановления PQ с образованием радикальных центров – инициаторов прививочной полимеризации изодецилметакрилата. Но одновременно увеличивается и гидрофильность поверхности за счёт гидроксильных групп, а также уменьшается средний размер пор. По-видимому, этими разнонаправленными тенденциями и определяется наличие максимума на зависимости угла смачивания от концентрации ГЭМА.

Благодарность
При выполнении работы использовалось оборудование центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» (г. Нижний Новгород). Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (№ 19-73-10173).

Литература

1. Леньшина Н.А, Захарина М.Ю., Ковылин Р.С., Батенькин М.А., Куликова Т.И., Арсеньев М.В., Чесноков С.А. Фотовосстановление 9,10-фенантренхинона в присутствии диметакриловых олигомеров и их полимеров // Химия Высоких Энергий. – 2018. – Т.52. – № 5. – С. 1-6.
2. Леньшина Н.А, Батенькин М.А., Арсеньев М.В., Чесноков С.А. Фотолитический синтез и гидрофобизация толстых пористых полимеров на основе МДФ-2 // Известия Академии Наук. Серия химическая. – 2019. – Вып. 68. – №. 9. – С. 1741—1747

УДК 539.376

СРАВНЕНИЕ НАПРЯЖЁННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВРАЩАЮЩЕГО ПОЛИМЕРНОГО ТЕЛА В НЕЛИНЕЙНОЙ И ЛИНЕАРИЗОВАННОЙ ПОСТАНОВКАХ

Лесняк Л.И., Языев Б.М., Литвинов С.В.
Донской государственный технический университет», город Ростов-на-Дону, площадь Гагарина, 1
E-mail: trush-l@mail.ru, ps62@yandex.ru, litvstep@yandex.ru

Ключевые слова: полимерный цилиндр, релаксационная вязкость, метод конечных элементов, метод конечных разностей, температурное нагружение, инерционные силы.

В основе проводимых научных изысканий лежит обобщенное нелинейное уравнение Максвелла-Гуревича — закон, максимально точно описывающий связь напряжений и деформаций в полимерном теле.

При исследовании напряжённого состояния полимерных тел полная деформация представляется тремя слагаемыми: $\varepsilon = \sigma/E + \varepsilon^* + \alpha\cdot\Delta T$, где ε — полная деформация, σ/E – упругая деформация, ε^* — деформация ползучести (высокоэластическая деформация), $\alpha\cdot\Delta T$ — температурная деформация.

Скорость высокоэластической деформации определяют при помощи уравнения Максвелла-Гуревича: $\partial\varepsilon^*_{ij} / \partial t = f^*_{ij} / \eta^*$, где f^*_{ij} — функция напряжений, η^* — коэффициент релаксационной вязкости.

В свою очередь: $f^*_{ij} = 3/2\cdot(\sigma_{ij} - p\delta_{ij}) - E_\infty \varepsilon^*_{ij}$; $1/\eta^* = 1/\eta^*_0\cdot\exp\{-|f^*_{\max}|/m^*\}$.

Из последнего выражения отчётливо видна нелинейная суть уравнения Максвелла-Гуревича. Тем не менее, данная форма, как говорилось ранее, даёт максимально точную связь напряжения-деформации. В практических расчётах данная форма не всегда удобна для применения, в результате чего используют его линеаризованную форму, при которой коэффициент релаксационной вязкости принимается равным коэффициенту начальной релаксационной вязкости, или, иначе, $1/\eta^* = 1/\eta^*_0$. При этом актуальным становится вопрос сходимости линеаризованного решения с решением в нелинейной постановке.

Рассматривается модельная задача, представляющая собой полый цилиндр из эпоксидианой смолы термического отверждения, вращающийся с частотой 1000 $с^{-1}$. Геометрические характеристики указанного цилиндра: $R_a = 8$ мм, $R_b = 28$ мм — внутренние и внешние радиусы цилиндра соответственно; $P_a = P_b = 0$ МПа — давление на внутреннем и внешнем торцах соответственно. Данная задача является обобщением и развитием работ [1-4]. Распределение температуры непостоянно по толщине цилиндра и изменяется от $T_a = 20$°C на внутренней поверхности до $T_b = 60$°C на внешней.

Анализ полученного решения показывает, что значения напряжений, полученных при рассмотрении нелинейной постановки задачи и её линеаризованного варианта, не имеют выраженных отличий между собой количественно. Качественно в нелинейной постановке в начальный момент времени $t = 0$ ч возникает скачок — неустановившаяся ползучесть — являющийся отличительной чертой полимерных материалов и выявляемый расчётах только при помощи нелинейного уравнение Максвелла-Гуревича. Аналогичное качественное сравнение двух постановок задачи справедливо и для высокоэластических деформаций $\varepsilon^*_{cr,\theta}$, однако количественно результаты решения оказываются примерно в 1.5 раза выше именно в нелинейной постановке на внутренней поверхности цилиндра; на наружной поверхности деформации практически совпадают.

В заключении можно сказать, что, в случае необходимости беглой оценки напряжённо-деформированного состояния возможно использование линеаризованной постановки, что позволяет получить выигрыш в скорости вычислений по сравнению с нелинейной постановкой, так как при определении коэффициента релаксационной вязкости уходит несколько алгебраических операций. В случае научных изысканий, требующих максимально точного определения напряжённо-деформированного состояния, нелинейная постановка не имеет альтернативных решений.

Литература

1. Дудник А.Е., Чепурненко А.С., Литвинов С.В. Определение реологических параметров поливинилхлорида с учетом изменения температуры // Пластические массы. 2016. № 1-2. С. 30-33.
2. Дудник А.Е., Чепурненко А.С., Литвинов С.В., Денего А.С. Плоское деформированное состояние полимерного цилиндра в условиях термовязкоупругости // Инженерный вестник Дона. 2015. № 2, ч. 2.
3. Litvinov S. V., Trush L. I., Yazyev S. B. Flat Axisymmetrical Problem of Thermal Creepage for Thick-Walled Cylinder Made Of Recyclable PVC // Procedia Engineering. 2016. № 150. С. 1686-1693.
4. Литвинов С.В. Задача термовязкоупругости для многослойного неоднородного полимерного цилиндра // Материалы III Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». Нальчик: КБГУ, 2007. С. 27-32.

УДК 676.164.3.023.1

СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К ОТБЕЛКЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННЫХ ПОРОД

Липин В.А., Софронова Е.Д.
Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных д. 4
E-mail:vadim.lipin@km.ru

Ключевые слова: целлюлозно-бумажная промышленность, отбелка, растворимая целлюлоза

Несмотря на перспективность производства растворимой целлюлозы и ее востребованность на современном рынке, в настоящее время российскими предприятиями данный вид целлюлозных полуфабрикатов практически не изготавливается. Возобновление производства в России беленой целлюлозы для химической переработки (растворимой целлюлозы) в настоящее время является актуальной задачей для целлюлозно-бумажной отрасли. Большое внимание следует уделить целлюлозе, предназначенной для санитарно-гигиенических изделий и упаковки пищевых продуктов, к качественным характеристикам которой предъявляются наивысшие требования в связи с широким спектром дальнейшего применения беленой целлюлозы этих направлений. Высокое содержание органических, а в особенности связанных на целлюлозном волокне соединений хлора негативно влияет на конкурентоспособность продукции производителя [1-3]. Производство традиционного сырья для данных целей - хлопка в последние годы сокращается и не может удовлетворить спрос на производство целлюлозных продуктов, который увеличился в результате изменений на рынке из-за множества факторов, включая рост населения и истощение невозобновляемых ресурсов [4,5].

Целлюлоза, производимая из древесины лиственных пород, является альтернативой хлопковому сырью для получения беленой целлюлозы химического и санитарно-гигиенического назначения. Достоинством лиственных пород является их скороспелость, а также возможности плантационного лесовыращивания [6].

Варьирование селективных и неселективных химических реагентов позволяет управлять физико-химическими процессами, которые происходят при отбелке целлюлозы, а, следовательно, и влияет на эффективность отбелки и качественные характеристики полученной продукции.

Развитие технологии отбелки и увеличение доли использования ферментов, а также кислородсодержащих реагентов – озона, пероксида водорода, кислорода – привело к формированию нового направления отбеливания – ECF-light. На данный момент эта технология является наиболее перспективной для внедрения в производство, т.к в нее включены лучшие достижения ECF и TCF технологий отбеливания. На основе ECF-light в настоящее время разрабатываются новые проекты и модернизируются уже действующие отбельные последовательности [1,6].

Была разработана технология отбелки лиственной сульфатной целлюлозы, включающая озонирование, отбелку диоксидом хлора, окислительное щелочение, отбелку пероксидом водорода и кисловку. Данная технология отличается высокой избирательной способностью окислять лигнин и разрушать красящие вещества, практически не деструктирует целлюлозу [7].

Литература

1. Sharma N., Nishi K. Bhardwaj N.K., Singh R.B.P. Environmental issues of pulp bleaching and prospects of peracetic acid pulp bleaching: A review // Journal of Cleaner Production. - 2020. - Vol. 256. - 120338.
2. Липин В.А., Сидельников В.И., Суставова Т.А., Софронова Е.Д. О повышении качества целлюлозы для медицинских и санитарно-гигиенических изделий // В сборнике научно-технической конференции: Управление качеством в образовании и промышленности. Севастополь, - 2020. - С. 249-252.
3. Софронова Е.Д., Липин В.А., Орлова А.В., Добош А.Ю. Влияние схемы отбелки на содержание общего и связанного хлора в целлюлозе // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. - 2020. - № 230. - С. 215-225.
4. Kaur P., Bhardwaj N.K., Sharma J. Pentosan reduction from mixed hardwood kraft pulp with alkali treatment and its statistical optimization // Lignocellulose. – 2017. - Vol. 6. - No. 1. - P. 23-35.
5. Chen C., Duan C., Li J., Liu Y., Ma X., Zheng L., Stavik J., Ni Y. Cellulose (dissolving pulp) manufacturing processes and properties: A mini-review // BioResources. - 2016. - Vol. 11. - No. 2. - P. 5553-5564.
6. Федоскин И.А., Софронова Е.Д., Липин В.А. Отбелка сульфатной целлюлозы из древесины лиственных пород // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 4: Промышленные технологии. - 2020. - № 3. - С. 90-94.
7. Липин В.А., Софронова Е.Д., Орлова А.В. Способ отбелки целлюлозы Патент: RU 2724362 C1, заявка 2019121308 Дата регистрации: 04.07.2019. Дата публикации: 23.06.2020. Бюл. №18.

УДК 628.3364:577.15

ФЕРМЕНТ ЛИПАЗА - ПЕРСПЕКТИВЫ ЭФФЕКТИВНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ОТБЕЛКЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Липин В.А., Федоскин И.А.

Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных д. 4

E-mail:vadim.lipin@km.ru

Ключевые слова: целлюлозно-бумажная промышленность, отбелка, ферменты, липаза

Использование биотехнологии в процессах производства целлюлозы и бумаги представляется перспективным подходом к «чистому» процессу отбелки. Удаление лигнина из крафт-целлюлозы пульпы с помощью биологических средств известно, как биоотбелка. Ферментативная обработка увеличивает отбеливаемость целлюлозы и снижает дозировку отбеливающих химикатов на последующих стадиях отбелки. В результате предварительной обработки ферментом достигается снижение числа каппа (повышается степень делигнификации), расхода самих отбеливающих химикатов, содержания органически связанного хлора, как в сбросах, так и в самой товарной целлюлозе. К настоящему времени нашли применение в промышленности для биологической отбелки целлюлозы ксиланазы и лакказы. Ксиланазы поглощают осажденный ксилан на поверхности волокна и делают лигнин доступным для реакции с отбеливающими химическими веществами на последовательных стадиях отбелки. Лакказы с помощью медиатора непосредственно атакуют лигнин, окисляют и делают лигнин растворимым на стадии экстракции [1-3].

Фермент липаза также рассматривался как один из возможных вариантов использования для отбелки. Было установлено, что липаза, как фермент для улучшения отбелки крафт-целлюлозы, является более эффективным, чем ксиланаза [4-6].

Была изучена делигнификация целлюлозы с целью поиска оптимальных условий применения фермента липаза перед стадией совместного использования для отбелки пероксида водорода и щелочи (EP). В работе использовали ферментный препарат липолитического действия Lipex 100L (производства фирмы Novozymes, Дания). Делигнификации подвергалась сульфатная небеленая крафт-целлюлоза («International paper», г. Светогорск). Степень делигнификации оценивалась по численному значению числа Каппа, согласно ISO 302:2015.

Стадия делигнификации с использованием фермента липаза исследовалась в соответствии с последовательным статистическим планом трех переменных (концентрация фермента, температура ферментной обработки и время обработки). Полученные результаты были проанализированы в соответствии с планом Бокса-Уилсона - методом эмпирического моделирования, предназначенным для оценки взаимосвязи набора контролируемых экспериментальных факторов и наблюдаемых результатов [7].

Из полученных результатов был сделан вывод, что наиболее сильное влияние на число Каппа оказывает температура ферментной обработки, т.к. он имеет наибольший по абсолютной величине коэффициент. После него по силе влияния на отклик следует продолжительность ферментной обработки.

Модель может использоваться для прогнозирования свойств целлюлозы после делигнификации в зависимости от рабочих условий ферментной обработки. Она позволяет оценить влияние каждой из исследованных операционных переменных на число Каппа.

Литература

1. Болотова К.С., Новожилов Е.В. Применение ферментных технологий для повышения экологической безопасности целлюлозно-бумажного производства // Химия растительного сырья. - 2015. - №3. - С. 5-23.
2. Bajpai P. Biotechnology for Pulp and Paper Processing. Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2018. - 588 p.
3. Sharma N., Nishi K. Bhardwaj N.K., Singh R.B.P. Environmental issues of pulp bleaching and prospects of peracetic acid pulp bleaching: A review // Journal of Cleaner Production. - 2020. - Vol. 256. - 120338.
4. Емельянова М.В., Чухчин Д.Г., Новожилов Е.В. Перспективы использования липазы в целлюлозно-бумажном производстве // ИзвВУЗов. Лесной журнал, 2007. - № 1. - С. 111-119.
5. Nguyen D., Zhang X., Jiang Z.H. Tsang A. Bleaching of kraft pulp by a commercial lipase: Accessory enzymes degrade hexenuronic acids // Enzyme and Microbial Technology. - 2008. - Vol. 43. - No. 2. - P. 130-136.
6. Rashedi H., Amoabediny Gh., Eskandary S., Shirkolaee Y.Z. Application of a commercial lipase enzyme on biobleaching of kraft bagasse pulp // Cellulose Chemistry and Technology. - 2008. - Vol. 42. - No. 7. - P. 397-402.
7. Montgomery D.C. Design and Analysis of Experiments, 2019. 10th Edition, John Wiley & Sons, Inc. - 688 p.

УДК 544.723.21 + 773.432

УДАЛЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИАМФОЛИТНЫМИ ГИДРОГЕЛЯМИ

Липин В.А., Суставова Т.А.

Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных д. 4

E-mail:vadim.lipin@km.ru

Ключевые слова: полиамфолитные гидрогели, алифатические диамины, сорбция, анионные красители, тяжелые металлы

Присутствие красителей и тяжелых металлов в растворенной форме в сточных водах оказывает негативное влияние на экосистему водоемов, препятствуя фотосинтезу растений. Среди используемых физических методов очистки водных растворов от красителей и тяжелых металлов наиболее эффективным и дешевым является адсорбция [1]. Использование полиамфолитных гидрогелей позволяет повысить эффективность сорбции за счет наличия кислотных и основных групп [2-3].

Были получены полиамфолитные гидрогели на основе гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов (этилендиамин, 1,3-диаминопропан, 1,4-диаминобутан) [4]. Исследовано влияние pH и ионного состава водных растворов на набухание полиамфолитных гидрогелей. Установлено, что степень набухания практически не изменяется в диапазоне pH 4-11. Сравнительный анализ полученных полиамфолитных гидрогелей показал, что степень набухания гидрогелей в водных растворах уменьшается с увеличением числа углерода в радикале алифатического диамина. Присутствие в водных растворах одновалентных сильных электролитов не оказывает влияние на набухание гидрогелей, двухвалентных - снижает степень набухания в 2-3 раза.

Исследовалась сорбционная способность полиамфолитных гидрогелей по отношению к анионным красителям (индигокармину и пиразолоновому желтому). Установлено, что полученные гидрогели обладают высокой сорбционной способностью (40-80 мг/г) в диапазоне pH 4-11. Равновесная сорбция индигокармина хорошо описывается моделью Ленгмюра, а пиразолонового желтого – моделью Темкина. Рассчитанные значения коэффициента Ленгмюра R_L (0,026-0,103) свидетельствуют об энергетически выгодном процессе сорбции для всех полиамфолитных гидрогелей. Показано, что сорбция анионных красителей полученными полимерами протекает по механизму хемосорбции. Согласно расчетам молекулярной механики, присоединение красителей происходит за счет образования водородных связей.

Способность полиамфолитных гидрогелей образовывать координационные комплексы с Cu (II) исследовалась методом ИК-Фурье спектрометрии и элементного анализа. Образующиеся комплексные соединения сильно гидрофобизируются и не растворяются в этаноле, этилацетате, диметилсульфоксиде и диметилформамиде. Установлено, что присоединение происходит валентных связей с кислородом карбоксильных групп. Результаты элементного анализа показали, что наибольшей сорбционной способностью обладает гидрогель на основе этилендиамина (23 мг/г).

Показано, что полученные полиамфолитные гидрогели могут быть использованы в качестве эффективных материалов для удаления красителей различной природы в широком диапазоне pH и концентраций и тяжелых металлов из водных растворов.

Литература

1. Elsharma E.M., Saleh A.Sh., Abou-Elmagd W.S.I., Metwally E., Siyam T. Gamma radiation induced preparation of polyampholyte nanocomposite polymers for removal of Co(II) // International Journal of Biological Macromolecules. – 2019. – Vol.136. – P. 1273-1281.
2. Липин В.А., Евдокимов А.Н., Суставова Т.А., Петрова Ю.А. Синтетические полиамфолитные гидрогели на основе различных алифатических диаминов для удаления красителей из водных растворов // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. – 2020. – Т.42. – Вып. 4. – С. 149-158.
3. Липин В.А., Суставова Т.А., Петрова Ю.А., Баржеева И.С. Получение и свойства полиамфолитного гидрогеля на основе полиакриламида и этилендиамина // Известия СПбГТИ (ТУ). – 2020. – Т.52(78). – С. 41-45.
4. Липин В.А., Суставова Т.А., Евдокимов А.Н., Горкина Т.Е. Способ получения полиамфолита: пат. 2714670 Рос. Федерация N 2019121309; заявл. 04.07.2019; опубл. 19.02.2020, Бюл. N 5.

УДК 661.185.3 + 541.6 + 504.06

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПОЛИАМФОЛИТ-АМФОТЕРНЫЙ ПАВ

Липин В.А., Горкина Т.Е., Суставова Т.А.
Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных д. 4
E-mail:vadim.lipin@km.ru

Ключевые слова: полиамфолит, ПАВ, комплексы, электролит, лакокрасочные материалы

В настоящее время изучение и получения комплексов «полиамфолит - ПАВ» стало актуальной задачей различных отраслей промышленности. В медицине такие комплексы могут быть использованы при изготовлении гибридных биоорганических высокоупорядоченных структур и конструировании ДНК-чипов, помимо этого они могут быть применены в качестве компонентов лакокрасочных материалов (ЛКМ) для придания большей стойкости получаемых покрытий [1-3].

С теоретической точки зрения, как полиамфолиты, так и макромолекулярные комплексы полиамфолитов (МКП) интересны для понимания механизма сворачивания белков, молекулярного моделирования полиамфолитово-белковых комплексов, ферментативных свойств белково-металлических комплексов, функций биологических тканей, мембран и др. С практической точки зрения фундаментальные результаты МКП могут быть использованы в области био - и нанотехнологий, медицины, катализа, гидрометаллургии, нефтяной промышленности и охраны окружающей среды [4].

Исследований посвященных комплексообразованию «полиамфолит - ПАВ» достаточно мало, поскольку эта тема только недавно начала привлекать внимание исследователей, и не изучено влияние концентраций, состава и природы компонентов на процесс комплексообразования.

Целью работы является изучение комплексообразующей способности полиамфолитов нового состава, взятых в гомологическом ряду, и амфотерного ПАВ.

Для изучения комплексообразующей способности были использованы полиамфолиты, синтезированные на основе полиакриловой кислоты и алифатических диаминов (этилендиамина (ЭДА),1,3-диаминопропана (ПДА), 1,4-диаминобутана (БДА)) [5], а также кокамидопропилбетаин в качестве амфотерного цвиттерионного ПАВ.

Было установлено, что полученные полиамфолиты способны образовывать мицеллоподобные комплексы с ПАВ. Так, комплексы с полиамфолитом на основе ЭДА имеют набольшую поверхностную активность в кислой среде, а комплексы с полиамфолитами на основе ПДА и БДА проявляют наибольшую поверхностную активность в диапазоне значений pH=5-11. Присутствие сильного электролита оказывает благоприятное влияние на процесс ассоциации, обуславливая образование более крупных агломератов «полиамфолит-ПАВ».

Образующиеся комплексные соединения «полиамфолит-ПАВ» способны увеличивать эмульгирующие и связеобразующие свойства ЛКМ, за счёт высокой поверхностной активности. Увеличение этих свойств благоприятно скажется на стойкости лакокрасочных покрытий.

Литература

1. Лядинская В.В. Дилатационная поверхностная реология растворов смеси полиэлектролитов и ПАВ: дис. канд. хим. наук : 02.00.11 // Лядинская В. В.; Санкт-Петербургский Государственный Университет. — Санкт-Петербург, 2017. — 134 с.
2. Howe A., Pitt A. Rheology and stability of oil-in-water nanoemulsions stabilised by anionic surfactant and gelatin 1) addition of nonionic, cationic and ethoxylated-cationic co-surfactants // Advances in Colloid and Interface Science . — 2008. — Vol. 144. No. 1-2.— P. 24-29.
3. Горкина Т.Е., Суставова Т.А., Липин В.А. Изучение взаимодействия полиамфолита и додецилсульфата натрия // Сборник тезисов IX Межвузовской конференции-конкурса (с международным участием) научных работ студентов имени члена корреспондента АН СССР Александра Александровича Яковкина – СПб.:СПбГТИ(ТУ), - 2020.- С. 90.
4. Kudaibergenov S.E. Macromolecular complexes of polyampholytes // Pure Appl. Chem.. — 2020. — No. 92 (6). — P. 839-857.
5. Липин В.А., Суставова Т.А., Евдокимов А.Н., Горкина Т.Е. Способ получения полиамфолита: пат. 2714670 Рос. Федерация N 2019121309; заявл. 04.07.2019; опубл. 19.02.2020, Бюл. N 5.

УДК 678.5

ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ВОДОПОГЛОЩАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ПОЛИКАПРОЛАКТАМА

Липкин М.С.[1], Пожидаева С.А.[1], Стрельников В.В.[1], Иванова Т.Г.[1], Любченко С.Н.[2], Данюшина Г.А.[3]

[1]Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова, г. Новочеркасск, Ростовская обл., ул. Просвещения, 132

[2]Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, ул.Большая Садовая, 105/42

[3]Особое конструкторско-технологическое бюро «Орион», г. Новочеркасск, Ростовская обл., ул. Михайловская, 150а

E-mail: strelok-789@mail.ru

Ключевые слова: поликапролактам, анионная полимеризация, водопоглощение, хелатные комплексы.

Благодаря своим высоким эксплуатационным свойствам полиамиды занимают одно из ведущих мест по применению их в различных отраслях промышленности.

Высокая прочность и эластичность, низкие коэффициенты трения, хорошие коррозионная и химическая стойкость делают полиамиды важнейшими конструкционными материалами для машино- и приборостроения, автомобильной и авиационной промышленности. Детали из полиамидов способны выдерживать нагрузки, допустимые для цветных металлов и сплавов.

Однако, несмотря на достоинства, полиамиды обладают существенным недостатком – это высокое водопоглощение, которое в некоторых случаях достигает 10-12%.

Решению данной проблемы посвящено много работ. Авторы работы [1] предлагают способ модификации ε-капролактама путём гидролитической полимеризации с последующей сушкой. Суть метода заключается в том, что модификацию поликапроамида ведут на молекулярном уровне на стадии сушки 3 - 4 %-ным раствором 1,1,5-тригидроперфторпентанола в уксусной кислоте в течение 30 мин. В результате улучшаются физико-химические свойства полимеров, в том числе снижается водопоглощение.

Особый интерес представляют работы, связанные с получением композиционных материалов непосредственно в процессе полимеризации, такие материалы обладают низкими коэффициентом трения, высокой износостойкостью, а также характеризуются низкими значениями водопоглощения [2].

Известен ряд стабилизаторов, введение которых в полимеры, способствуют снижению водопоглощения и защите полимера от воздействия света [3].

В данной работе для синтеза поликапролактама использовался анионный метод, при котором в качестве катализатора использовался металлический натрий. Основываясь на ранее выполненных работах, авторами была рассмотрена возможность введения в расплав ε-капролактама одновременно с натрием 0,1%-ного раствора хелата Но [4]. Предполагалось, что раствор хелата Но будет способствовать более полной конверсии мономера и, тем самым, снижать водопоглощение.

Результаты исследований по использованию хелатных комплексов в качестве катализаторов при синтезе капролактама показали снижение водопоглощения до 0,3 % по сравнению с исходным капролактамом, полученным без использования хелатов. Дальнейшие исследования проводились по отработке технологии и определению оптимальных концентраций вводимых компонентов.

Литература

1. Ерманов С. Н. / Получения композиционных материалов на основе термопластов с использованием метода компактизации. //Канд. Дис. М., 2001 215с.
2. Патент РФ № 2012117718, 02.05.2012 / Композиция для анионной полимеризации лактама // Патент России № 2605997. 2012. Бюл. № 31/ Клитшке Я., Бергманн К.
3. А.с. 1169975 Способ термосветостабилизации поликапроамида. Опубл. 16.08.80. / Л.Н. Смирнов [и др.].
4. Патент РФ № 2011135404/05, 27.02.2013. Полиамидная композиция и способ ее получения // Патент России № 2488613, 2011. Бюл. № 6. / Могильницкий В.М., Дерлугян П.Д., Данюшин Л.М. [и др.].

УДК 544.032.4; 546.865.31

ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСУРЬМЯНЫМИ КИСЛОТАМИ

Лупицкая Ю.А., Ярошенко Ф.А., Тимушков П.В., Филоненко Е.М.
Челябинский государственный университет, Челябинск, 454001, Братьев Кашириных, 129
E-mail: lupitskaya@gmail.com

Ключевые слова: наноструктурированные композиционные твердые электролиты, протонная проводимость гетерополикислот, полимерные протонпроводящие мембраны, электрохимические топливные элементы

В настоящее время возрос интерес к поиску новых функциональных материалов, обладающих ионообменными свойствами, селективностью к различным ионам и высокой протонной проводимостью при низких температурах [1]. Твердые электролиты и композиты на их основе позволяют создать источники тока, накопители энергии и низкотемпературные топливные элементы [2].

Базовыми полимерами, на основе которых могут быть синтезированы композиционные материалы, являются мембраны Nafion и полибензимидазолы. Это обусловлено их высокой химической и термической устойчивостью. Аналогичные физико-химические свойства имеет отечественная мембрана МФ-4СК. Модификация МФ-4СК неорганическими допантами приводит к улучшению ее характеристик - увеличению рабочей температуры и снижению чувствительности мембран к условиям низкой влажности.

Известными соединениями, обладающими высокой протонной проводимостью, являются гетерополикислоты (ГПК) [2]. Допирование полимерных мембран ГПК приводит к возрастанию протонной проводимости при низкой относительной влажности воздуха, что связано с увеличением влагосодержания и появлением дополнительных носителей заряда. Однако существенным недостатком многих ГПК является их хорошая растворимость в воде, что может привести к вымыванию их из мембран при работе в устройствах. В связи с этим актуальным является поиск новых неорганических материалов, обладающих протонной проводимостью и низкой растворимостью.

К таким соединениям можно отнести полисурьмяную кислоту (ПСК), которая практически не растворима в воде и хорошо известна как хороший катионообменник и протонный проводник. Согласно [3], наличие в структуре ПСК ионов оксония, молекул воды и одиночных протонов обуславливает ионообменные свойства и обеспечивает высокую протонную проводимость в широком интервале температур.

В настоящей работе синтезированы новые композиционные протонпроводящие материалы на основе полимеров МФ-4СК и поливинилового спирта, модифицированных полисурьмяными кислотами, определены состав и структура фаз, образующихся при термолизе полисурьмяных кислот и изучены физико-химические свойства полученных композиционных материалов.

Литература

1. Сафронова Е.Ю., Ярославцев А.Б. Перспективы практического использования гибридных мембран // Мембраны и мембранные технологии. – 2016. – Т. 6. – № 1. – С. 3-16.
2. Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Низко- и среднетемпературные протонпроводящие электролиты // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53. – № 3. – С. 241-251.
3. Белинская Ф.А., Милицина Э.А. Неорганические ионообменные материалы на основе труднорастворимых соединений сурьмы (V) // Успехи химии. – 1980. – Т. 49. – Вып. 10. – С. 1904-1936.

УДК 541.64: 539.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК (НАНОВОЛОКОН) КАК МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛУБКОВ - ПАРАМЕТРЫ РАСТВОРИМОСТИ

Магомедов Гас.М.[1], Магомедов Гус.М.[1], Долбин И.В.[2], Козлов Г.В.[2]

[1]Дагестанский государственный педагогический университет, г. Махачкала, ул. Ярагского, 57
[2]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173
E-mail: i_dolbin@mail.ru

Ключевые слова: нанокомпозит, углеродные нанотрубки, растворимость, фрактальная размерность, кольцеобразные формирования.

Как известно [1-4], углеродные нанотрубки (УНТ) или нановолокна (УНВ) образуют в полимерной матрице нанокомпозита кольцеобразные формирования, структурно аналогичные макромолекулярным клубкам разветвленных полимеров. В рамках фрактальной модели полимерных растворов было показано, что размерность клубка снижается при уменьшении разности параметров растворимости полимера и растворителя. В настоящем сообщении выполнена проверка этого общего постулата для нанокомпозитов полипропилен/УНТ (ПП/УНТ) и ПП/УНВ, в котором кольцеобразные формирования УНТ или УНВ трактуются как молекулярные клубки, а полимерная матрица – как растворитель.

Величину параметра растворимости полимерной матрицы $\delta_{ПП}$ можно определить с помощью уравнения [1]:

$$D_{ПП} = 1{,}57\left(\delta_{ПП}^{1/2} - 2{,}83\right), \quad (1)$$

где $D_{ПП}$ – фрактальная размерность макромолекулярного клубка матричного полимера, а параметр растворимости нанонаполнителя (УНТ или УНВ) $\delta_{УНТ}$ – с помощью формулы [1]:

$$D_{ПП} = \left(\delta_{ПП}^{1/2} - 27/\delta_{УНТ}\right), \quad (2)$$

где величины $\delta_{ПП}$ и $\delta_{УНТ}$ даются в (кал/см^3)$^{1/2}$.

Согласно уравнениям (1) и (2) вариация указанных выше параметров реализуется в следующих пределах: $D_{ПП}$=0,318-1,633, $\delta_{ПП}$=9,2-15,0 (кал/см^3)$^{1/2}$ и $\delta_{УНТ}$=10,0-12,1 (кал/см^3)$^{1/2}$.

Зависимость фрактальной размерности кольцеобразных формирований УНТ (УНВ) D_f радиуса $R_{УНТ}$ от разности параметров растворимости $\Delta\delta=\delta_{ПП}-\delta_{УНТ}$ как и в случае полимеров показала рост D_f по мере повышения $\Delta\delta$ и описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$D_f = 1{,}86 + 0{,}143\Delta\delta\,. \quad (3)$$

Предельные значения D_f получены при условиях: D_f=1,0 при $\Delta\delta$=-5,80 (кал/см^3)$^{1/2}$, D_f=3,0 при $\Delta\delta$=7,97 (кал/см^3)$^{1/2}$. Следовательно, из указанных условий и уравнения (3) следует, что предпочтительным является критерий $\delta_{УНТ}>\delta_{ПП}$, что предполагает меньшие значения D_f и более высокие – $R_{УНТ}$.

Таким образом, структура кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок (нановолокон) в полимерной матрице определяется разностью параметров растворимости нанонаполнителя и матричного полимера.

Литература

1. Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В. Физико-химия нанокомпозитов полимер-углеродные нанотрубки. – М.: Изд-во «Спутник +», 2020. – 292 с.
2. Козлов Г.В., Долбин И.В. Влияние реального уровня анизотропии углеродных нанотрубок на степень усиления полимерных нанокомпозитов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2017. – Т. 60. – № 6. – С. 72-76.
3. Козлов Г.В., Долбин И.В. Перенос механического напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю в дисперсно-наполненных нанокомпозитах // Материаловедение. – 2018. – № 8. – С. 23-27.
4. Козлов Г.В., Долбин И.В. Фрактальная модель структуры нанонаполнителя, влияющей на степень усиления нанокомпозитов полиуретан - углеродные нанотрубки // Прикладная механика и техническая физика. – 2018. – Т. 59. – № 3 (349). – С. 141-144.

УДК 541

НОВЫЕ АЗИДОПРОПИЛСИЛОКСАНЫ, ОТВЕРЖДАЕМЫЕ СИЛОКСАНОВЫМИ ОЛИГОМЕРАМИ С АЛКИННОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ГРУППОЙ

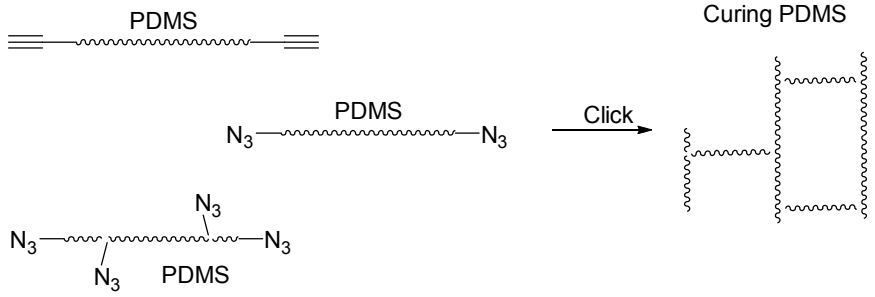
Майоров В.Ю.[1], Тапехина П.Н.[2], Безлепкина К.А.[1], Дроздов Ф.В.[1], Миленин С.А.[1], Музафаров А.М.[1]

[1]Институт Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, ул. Профсоюзная 70, Москва, 117393, Россия

[2]Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Миусская пл. 9, Москва, 125047, Россия

Силоксаны являются одним из важнейших классов соединений в современной химии, они обладают сочетанием важных качеств и необычных свойств, таких как биосовместимость, атмосферо- и термостойкость, долгий срок службы, высокая изоляционная и смазочная способность. В настоящее время крайне актуальной проблемой является применение силоксанов в аддитивном производстве и создании различных покрытий. В современной химии материалов, в частности, в химии силоксанов, крайне важна экологичность производства, разумное использование природных ресурсов, а также внедрение атом-сберегающих процессов. Переработка и способность к разложению также являются неотъемлемой частью требований к новому материалу, особенно при его широком применении. В предложенных на сегодняшний день методах сшивания силоксанов, в частности, в коммерческом SYLGARD® 184, используют платиновый катализатор для реакции гидросилилирования, что экономически невыгодно.

В нашей работе мы представляем простой способ получения полидиметилсилоксанов, содержащих азидопропильные функциональные группы [1]. Использование таких ПДМС открывает путь к созданию полимерных композиций, отверждаемых по механизму азид-алкинового циклоприсоединения. Такой процесс не требует специфических катализаторов и идет без образования низкомолекулярных продуктов реакции, поэтому имеет высокий потенциал для практического применения и замены существующих процессов.



Литература

1. Milenin S. A. et al. Acid-Catalyzed Rearrangement of Azidopropyl-Siloxane Monomers for the Synthesis of Azidopropyl-Polydimethylsiloxane and Their Carboxylic Acid Derivatives //Macromolecules. – 2021. – Т. 54. – №. 6. – С. 2921-2935.

УДК 541.6

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ САМОПРОИЗВОЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N,N-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С БЕНЗОЛОМ И *П*-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТАМИ

Малкандуев Ю.А.[1], Джалилов А.Т.[2], Кокоева А.А.[1]
[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им Х.М. Бербекова,
Россия, КБР, 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского 173,
[2]Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии,
Узбекистан, г. Ташкент, ул. Алишера Навои 32.
E-mail: malkanduev@mail.ru; al-aneta@mail.ru

Ключевые слова: самопроизвольная полимеризация, полимерные протонированные соли, кинетика полимеризации, N,N-диметиламиноэтилметакрилат, ароматические сульфокислоты, бензол.

Рассмотрена радикальная полимеризация, которая протекает самопроизвольно в системах N,N-диметиламиноэтилметакрилат (ДМАЭМА)–бензолсульфокислота (БСК), и ДМАЭМА–п-толуолсульфокислота (ТСК). Исследование влияния природы растворителя на характер полимеризационного процесса в изучаемых системах ДМАЭМА–БСК и ДМАЭМА–ТСК, показало, что с увеличением полярности среды скорость процесса полимеризации и ММ образующихся полимеров (характеристическая вязкость) возрастает [1-6].

Исключение составляет случай полимеризации в среде этанола. Исследование кинетики полимеризации в системах ДМАЭМА–БСК и ДМАЭМА–ТСК, проведённое в смешанном растворителе этанол-вода, показало, что с увеличением доли воды скорость полимеризационного процесса и значение характеристической вязкости снижаются.

Выявленное ускорение полимеризационного процесса в среде этанола описано ранее для других полимеризационных систем и позволяет предположить, что наблюдаемая аномалия – следствие межмолекулярного взаимодействия растворителя-этанола с полимеризующимися молекулами мономера, способствующее возрастанию скорости полимеризации в изучаемых системах.

Для определения общей энергии активации процесс полимеризации в изучаемых системах проводили при различных температурах. Значения энергии активации, определённые по температурным зависимостям скорости полимеризации в системе ДМАЭМА–БСК составили 70,64 кДж/моль в среде ДМФА и 65,32 кДж/моль в среде H_2O, в системе ДМАЭМА–ТСК –74,57 кДж/моль и 71,62 кДж/моль соответственно.

Установлено, что скорость процесса полимеризации и значение характеристической вязкости образующихся полимерных продуктов в системе ДМАЭМА–БСК заметно выше в сравнении с системой ДМАЭМА–ТСК во всех выбранных растворителях. Сравнительно невысокая реакционноспособность п-ТСК в сравнении с БСК связана с наличием в ароматическом кольце ТСК метильной группы, расположенной в пара-положении по отношению к электрофильной сульфогруппе, способствующей перераспределению электронной плотности бензольного кольца.

Литература

1. Альмова А.А. Синтез и полимеризация диаллиловых мономеров на основе производных карбоновых кислот. автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук / Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова. Нальчик, 2013.
2. MalkanduevYu.A., Begieva M.B., Kokoeva A.A., Mikitaev M.A., Dzhalilov A.T., Vindizheva M.K. Synthesis and properties of polymers based on n-vinyl-pyrrolidone and halogen-containing compounds of acrylic acids. Key Engineering Materials. 2020. Т. 869. С. 303-307.
3. Kokoeva A.A., Begieva M.B., MalkanduevYu.A. The polyelectrolytes on the dasis of alpha-aminoacids. Вкниге: Book of Abstracts. 2008. С. 4.
4. Альмова А.А., Бегиева М.Б., Казанчева Ф.К., Малкандуев Ю.А. Исследование поверхностно-активных свойств мономеров и полимеров на основе диаллильных производных. В мире научных открытий. 2010. № 4-15 (10). С. 101-102.
5. Бегиева М.Б., Хараев А.М., Малкандуев Ю.А., Микитаев А.К., Бажева Р.Ч., Альмова А.А. N,N-диаллиламиноэтановая кислота и способ получения. Патент на изобретение RU 2458045 C2, 10.08.2012. Заявка № 2010108879/04 от 09.03.2010.
6. Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Багов А.М., Тебаев И.И., Тхакахов Р.Б. Контактное взаимодействие в системе полимер-полимер на примере СКН-26 и ПВХ. Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2015. Т. 79. № 11. С. 1565.

УДК 541.6

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОТОНИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N,N-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА И АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОКИСЛОТ

Малкандуев Ю.А.[1], Джалилов А.Т.[2], Бегиева М.Б.[1], КокоеваА.А.[1]
[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им Х.М. Бербекова,
Россия, КБР, 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского 173,
[2]Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии,
Узбекистан, г. Ташкент, ул. Алишера Навои 32.
E-mail: malkanduev@mail.ru; al-aneta@mail.ru

Ключевые слова: самопроизвольная полимеризация, полимерные протонированные соли, кинетика полимеризации, N,N-диметиламиноэтилметакрилат, ароматические сульфокислоты.

Исследована реакция самопроизвольной полимеризации, протекающая при взаимодействии N,N-диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА) с бензолсульфокислотой (БСК), п-толуолсульфокислотой (ТСК), сульфокатионитом КУ-2, а также проведена модификация хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ) при температурах (Т = 20-50 ^{0} С) как в массе, так и в среде различных растворителей. Методами элементного анализа, ИК-, ПМР-спектроскопии доказано, что образующиеся в результате полимеризационного процесса высокомолекулярные продукты по составу и структуре соответствуют полимерным протонированным солям [1-3].

Кинетику реакции спонтанной полимеризации ДМАЭМАпри взаимодействии с БСК и ТСК изучали дилатометрическим методом в среде растворителей, обеспечивающих гомогенность полимеризационной системы, т.е. как исходный мономер, так и образующиеся высокомолекулярные продукты при данных концентрациях должны полностью растворяться в реакционных растворах. С учётом этих требований были выбраны следующие растворители: этанол, диметилформамид, водная среда, водно-этанольная среда. Для установления основных закономерностей реакции самопроизвольной полимеризации процесс проводили в широком интервале концентраций реагентов (0,5–3,0 моль/л) в среде этанола. Установлено, что в исследованном интервале температур порядок реакции по концентрации ДМАЭМА в системах ДМАЭМА–БСК и ДМАЭМА–ТСК близок к 1,0. Порядки реакции по концентрации БСК и ТСК составили 1,1 и 1,05 соответственно. В соответствии с полученными результатами уравнение скорости реакции можно записать в виде:

$$V=Kn[M][HX],$$

где Kn – константа скорости протонирования; М – исходная мольная концентрация ДМАЭМА; НХ – исходная мольная концентрация БСК (ТСК).

В случае эквимольного соотношения исходных реагентов порядок реакции в изучаемых системах ДМАЭМА–БСК и ДМАЭМА–ТСК оказался близок к 2,0. В этом случае уравнение скорости принимает вид:

$$V=K_n[M]^2.$$

Совокупность приведенных кинетических исследований позволяет сделать вывод о том, что в изучаемых системах процесс протекает в соответствии с закономерностями, характерными для описанных ранее систем аминоалкилакрилаты – галоидалкилы. То есть, первоначальной стадией реакции является протонирование N,N-диметиламиноэтилметакрилатаарилсульфокислотой с образованием мономерной соли, самопроизвольная полимеризация которой приводит к образованию высокомолекулярных продуктов, по составу и структуре соответствующих полимерным протонированным солям.

Литература

1. Альмова А.А. Синтез и полимеризация диаллиловых мономеров на основе производных карбоновых кислот. автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук / Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова. Нальчик, 2013.
2. MalkanduevYu.A., Begieva M.B., Kokoeva A.A., Mikitaev M.A., Dzhalilov A.T., Vindizheva M.K. Synthesis and properties of polymers based on n-vinyl-pyrrolidone and halogen-containing compounds of acrylic acids. Key Engineering Materials. 2020. Т. 869. С. 303-307.
3. Kokoeva A.A., Begieva M.B., MalkanduevYu.A. The polyelectrolytes on the dasis of alpha-aminoacids. Вкниге: Book of Abstracts. 2008. С. 4.

УДК541.6

МЕХАНИЗМ САМОПРОИЗВОЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N,N-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА И СУЛЬФОКИСЛОТ В СРЕДЕ РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Малкандуев Ю.А.[1], Джалилов А.Т.[2], Бегиева М.Б.[1], Кокоева А.А.[1]
[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им Х.М. Бербекова,
Россия, КБР, 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского 173,
[2]Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии,
Узбекистан, г. Ташкент, ул. Алишера Навои 32.
E-mail: malkanduev@mail.ru; al-aneta@mail.ru

Ключевые слова: самопроизвольная полимеризация, полимерные протонированные соли, кинетика полимеризации, N,N-диметиламиноэтилметакрилат, ароматические сульфокислоты.

Исследована реакция самопроизвольной полимеризации, протекающая при взаимодействии N,N-диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА) с бензолсульфокислотой (БСК), п-толуолсульфокислотой (ТСК), сульфокатионитом КУ-2, при температурах (T=20-40^{0}C) в среде растворителей. Методами элементного анализа, ИК-, ПМР-спектроскопии доказано, что образующиеся в результате полимеризационного процесса высокомолекулярные продукты по составу и структуре соответствуют полимерным протонированным солям. [1-5]. Выявлен также, что в результате эффекта сопряжения повышается электронная плотность на атоме серы, вследствие чего подвижность протона ограничивается, что снижает активность ТСК в реакции солеобразования. Установлено, что на исследуемую реакцию не оказывают заметного ингибирующего действия ингибиторы радикальных процессов. Это позволяет предположить протекание полимеризации в данной системе по ионному механизму. Результаты изучения закономерностей образования катионных полимеров на основе указанных соединений дают основание предположить, что в данном случае процесс протекает аналогично механизму полимеризации для системы диалкиламиноалкилакрилаты – галогенсодержащие соединения и включает стадию: протонирование N,N-диметиламиноэтилметакрилата с арилсульфокислотой.

Таким образом, кинетическая схема процесса полимеризации в системах ДМАЭМА–БСК и ДМАЭМА–ТСК может быть представлена в виде следующей совокупности элементарных стадий:

1) Реакция протонирования мономерного амина арильсулфокислотой.
2) Инициирование.
3) Сольватация мономерной соли после её образования, протекающая параллельно с инициированием. В результате стадии образуется мономерная соль с протиивоионом, уже не способная участвовать в реакции инициирования.
4) Рост цепи.
5) Обрыв реакционной цепи присоединением протона.

Таким образом, на основании полученных результатов исследований можно констатировать, что приведённая кинетическая схема полностью описывает процесс самопроизвольной полимеризации N,N-диметиламиноэтилметакрилата при взаимодействии с бензол- и п- толуолсульфокислотами, который протекает по анионному механизму.

Литература

1. Альмова А.А. Синтез и полимеризация диаллиловых мономеров на основе производных карбоновых кислот. автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук / Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова. Нальчик, 2013.
2. MalkanduevYu.A., Begieva M.B., Kokoeva A.A., Mikitaev M.A., Dzhalilov A.T., Vindizheva M.K. Synthesis and properties of polymers based on n-vinyl-pyrrolidone and halogen-containing compounds of acrylic acids. Key Engineering Materials. 2020. Т. 869. С. 303-307.
3. Kokoeva A.A., Begieva M.B., MalkanduevYu.A. The polyelectrolytes on the dasis of alpha-aminoacids. Вкниге: Book of Abstracts. 2008. С. 4.
4. Альмова А.А., Бегиева М.Б., Казанчева Ф.К., Малкандуев Ю.А. Исследование поверхностно-активных свойств мономеров и полимеров на основе диаллильных производных. В мире научных открытий. 2010. № 4-15 (10). С. 101-102.
5. Бегиева М.Б., Хараев А.М., Малкандуев Ю.А., Микитаев А.К., Бажева Р.Ч., Альмова А.А. N,N-диаллиламиноэтановая кислота и способ получения. Патент на изобретение RU 2458045 C2, 10.08.2012. Заявка № 2010108879/04 от 09.03.2010.

УДК 541.6

«ОТВЕРЖДЕНИЯ» ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА

Мамхегов Р.М., Мурзаканова М.М., Шабаев А.С., Хаширова С.Ю.
Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М.Бербекова, г. Нальчик, ул.Чернышевского 173
e-mail: mamheg@bk.ru

Ключевые слова: полифениленсульфид, «отверждение», газовая хроматография, термообработка, продукты термораспада.

Много работ посвящено изучению термических свойств полифениленсульфида [1-3], но все-таки мало изученным остается термическая и термоокислительная деструкция, основанная на анализе летучих и жидких продуктов термораспада. Для решения такой задачи был использован газовый хроматограф «ЦВЕТ-800» с детектором по теплопроводности, а также термические анализы ТГА и ДСК. Из имеющихся литературных данных давно известно, что для повышения механической прочности полифениленсульфида линейной структуры проводят термообработку (ТО), так называемую «отверждением». Олигофениленсульфид подвергали «отверждению» в специально созданной для этих исследований приставке к хроматографу по методике [4].

По полученным данным ТГА, во всех термически обработанных образцах ПФС 2% потеря массы начинается при температурах примерно на 100 °С выше температур их плавления без термообработки. В связи с этим для определения оптимальных режимов термообработки были проанализированы основные газообразные продукты, образующиеся при пиролизе образцов ПФС при температурных режимах от 310 °С до 500 °С с интервалом 20 °С. Навеска образцов, составляла 60 мг, время пиролиза – 300 минут.

Среди газообразных продуктов были обнаружены водород, диоксид углерода, вода и незначительное количество оксида углерода и метана.

Известно, что при «отверждении» сульфидов выделяются H_2 и H_2O. По их количествам можно судить о степени «отверждения» полимеров, а по количествам образовавшихся CO, CO_2, CH_4, поглощению кислорода выявить начало деструктивных процессов.

По полученным данным газовой хроматографии были сделаны следующие выводы:

- термообработка образцов ПФС при различных режимах приводит к структурным изменениям характеризующиеся изменением упруго-прочностных и пластических свойств.
- термообработка при температурах 310 °С - 350 °С показало закономерное увеличение выхода водорода, свидетельствующая о происходящих процессах структурирования. Более заметное увеличение выхода водорода с течением большего времени ТО указывает на происходящее самопроизвольное сшивание.
- термообработка при температурах 350 °С – 400 °С одновременно приводит как к процессам «отверждения», так и к процессам деструкции, при чем процессы деструкции превалируют над процессами структурирования при ТО ближе к 400 °С с большим значением времени ТО.
- термообработка при температуре выше 400 °С сопровождается образованием жидкостных продуктов, оксида углерода и воды, что также свидетельствует о процессе деструкции.
- влияние режимов ТО на термическую и термоокислительную устойчивость более наглядно показали кинетические кривые выделения воды, где для образцов, термообработанных при температурах выше 400 °С выход воды даже больше чем у исходного не термообработанного образца. Это также говорит о происходящей термоокислительной деструкции.

Таким образом можно предположить, что термообработка при режимах ниже 400 °С, но с большим течением времени даст более положительный эффект для «отверждения» полифениленсульфида.

Литература

1. Tabor B.J., Magre E.P., Boon J. The crystal structure of poly-*p*-phenylene sulphide // Eur Polym J. 1971. Vol 7. P. 1127.
2. Lu D., Mai Y-W., Li RKY., Ye L. Impact strength and crystallization behavior of nano-SiOx/poly(phenylene sulfide) (PPS) composites with heat treated PPS // Macromol Mater Eng - 2003. – P. 693
3. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. - СПб: Профессия, 2006. - 261 с.
4. . Shabaev A.S., Zhansitov A.A., Kurdanova Zh.I., Khashirova S.Yu., Mikitaev A.K. New Method of Investigation of Polysulfone Thermal Destruction// Polymer Science, Series B. - 2017. - Vol. 59, No. 2. P. 216–224.

УДК 66.081.6

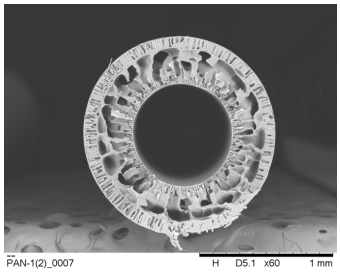
ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛА НА ТОКИ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО РАЗРЯДА ЧЕРЕЗ МЕМБРАНЫ С ЗАДАННЫМ РАЗМЕРОМ ПОР

Матвеев Д.Н., Борисов И.Л., Василевский В.П.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991, Ленинский пр-т, д. 29
E-mail: dmatveev@ips.ac.ru

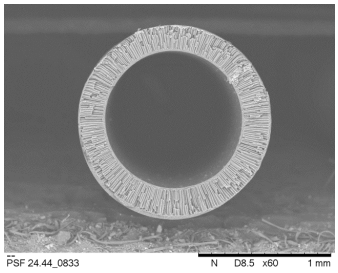
Ключевые слова: экспресс-метод, пористая структура, электрические поля высокой напряженности, полимерные мембраны, распределение размера пор.

Актуальной задачей мембранной науки является разработка нового метода неразрушающего контроля как регулярной пористой структуры мембраны, так и локальных дефектов мембраны для последующего прицельного приготовления образцов для их изучения «разрушающими» методами исследования [1-2]. В данной работе рассмотрен такой метод, суть которого заключается в том, что с помощью системы электродов в поровом пространстве мембраны возбуждается слабый электрический разряд; генерируемый при этом поток заряженных частиц (электронов) движется сквозь поровое пространство мембраны под действием сил электрического поля и регистрируется в виде тока в цепи электродов. В работе была проведена оценка влияния химической структуры материала на токи высоковольтного разряда в сильно неоднородном электрическом поле через мембраны с заданным размером пор.

Оценка проводилась с использованием двух типов половолоконных мембран: полиакрилонитрил (ПАН) и полисульфон (ПСФ). На рисунке 1 приведены СЭМ изображения поперечного сечения половолоконных мембран. Можно заметить, что мембраны имеют асимметричную структуру с двумя тонкими селективными слоями (на внутренней и внешней сторонах полого волокна) и промежуточным пористым слоем с пальцевидными макропустотами в случае ПСФ мембраны и крупными вакуолями в случае полого волокна из ПАН. Из изображений СЭМ были оценены средние значения геометрических параметров волокна, таких как внешний и внутренний диаметр ($D_{внеш}$ и $D_{внут}$), толщина стенки волокна d (Таблица 1). Параметры пористой структуры мембран были определены по следующим величинам: размеры наиболее крупных и наименьших пор, средний размер пор по потоку (Mean flow pore size – MFP), определяемый как размер пор, при котором 50% потока проникает через поры большего размера и 50% потока проникает через поры меньшего размера. Из таблицы 1 видно, что средний размер пор, характеризуемый параметром "MFP" отличается для полученных мембран не более, чем на 8%. Оценка влияния химической структуры материала проводилась при высоком напряжении 15 кВ и нормальных условиях. Результаты представлены в таблице 1. Полученные данные показывают, что для случая наиболее распространенных мембранных материалов ПАН и ПСФ влияния химической структуры материала на ток коронного разряда при идентичных поровых параметрах не обнаружено.



а)



б)

Рисунок 1. СЭМ фотографии поперечного скола половолоконных мембран из а) ПАН, б) ПСФ.

Таблица 1. Характеристики половолоконных мембран

Мембранный материал	$D_{внеш}$, мм	$D_{внут}$, мм	d, мм	Максимальный размер пор, нм	MFP, нм	Минимальный размер пор, нм	Средний ток разряда, мкА
ПАН	1,43	0,73	0,35	18,2	14,9	13,9	15
ПСФ	1,45	1,01	0,22	22,4	13,9	12,9	16

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00814.

Литература

1. Zhao C., Zhou, Yue X.Y. Determination of pore size and pore size distribution on the surface of hollow-fiber filtration membranes: a review of methods // Desalination. – 2000. – Vol. 129, №. 2. – P. 107–123.
2. Bannwarth S., Breisig H., Houben V., Oberschelp C., Wessling M. Membrane impedance porometry // Journal of Membrane Science. – 2017. – Vol. 542. – P. 352–366.

УДК 66.081.6

ВЛИЯНИЕ КОНСТРУКТИВНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМОВОЧНОЙ ФИЛЬЕРЫ НА ПАРАМЕТРЫ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИСУЛЬФОНА

Матвеев Д.Н., Василевский В.П.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991, Ленинский пр-т, д. 29
E-mail: dmatveev@ips.ac.ru

Ключевые слова: половолоконная мембрана, полисульфон, дизайн фильеры, распределение пор по размерам, газоразделение.

Конструкция и размерные характеристики формовочной фильеры определяют, прежде всего, геометрию полого волокна (внешний и внутренний диаметры, толщину стенки), но также могут влиять на морфологию и транспортные свойства половолоконной мембраны [1-3]. При экструзии формовочного раствора через кольцевое отверстие фильеры его реологические свойства определяются создаваемым напряжением сдвига внутри канала фильеры, которое влияет на конформацию цепей макромолекул и приводит к их ориентации в селективном слое в процессе инверсии фаз [1].

В таблице 1 представлены данные геометрических параметров (средний внешний диаметр $D_{внеш}$ и толщина стенки волокна δ), результаты измерения газопроницаемости по CO_2 и идеальной селективности He/CO_2 половолоконных мембран из полисульфона (ПСФ), полученных с использованием различных фильер (Ф-1 с внешним/внутренним кольцевыми диаметрами – 1,7/0,8 мм; Ф-2 с внешним/внутренним кольцевыми диаметрами – 0,8/0,5 мм). Для оценки параметров пористой структуры мембран были определены следующие величины: размеры наиболее крупных и наименьших пор; средний размер пор по потоку (Mean flow pore size – MFP), определяемый как размер пор, при котором 50% потока проникает через поры большего размера и 50% потока - через поры меньшего размера. Результаты по оценки размера пор коррелируют с полученными данными по газопроницаемости исследуемых половолоконных ПСФ мембран. При использовании формовочной фильеры с большими кольцевыми диаметрами половолоконная мембрана получается с меньшим параметром MFP, который, по-видимому, во многом определяет производительность газоразделительных мембран. Также наблюдается зависимость между значением идеальной селективности и максимальным размером пор мембран, который оказывает влияние на разделительные свойства половолоконных мембран из ПСФ. В то же время, довольно сложно судить о зависимости значения идеальной селективности от минимального размера поры, поскольку исследуемые образцы демонстрируют довольно близкие значения данного параметра пористой структуры.

Таблица 1. Геометрические, газотранспортные свойства и параметры пористой структуры половолоконных ПСФ мембран.

Фильера	$D_{внеш}$, [мм]	δ, [мм]	P/l (CO_2), [$м^3$(н.у.)·$м^{-2}$·$ч^{-1}$·$бар^{-1}$]	α (He/CO_2)	Максимальный размер пор, [нм]	MFP, [нм]	Минимальный размер пор, [нм]
Ф-1	1,59	0,22	37	3,2	12	9	5
Ф-2	0,70	0,15	59	2,6	22	15	7

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90236.

Литература

1. Feng C.Y., Khulbe K.C., Matsuura T., Ismail A.F. Recent progresses in polymeric hollow fiber membrane preparation, characterization and applications // Separation and Purification. Technology. – 2013. – Vol. 111. – P. 43–71.
2. Peng N., Chung T.S. The effects of spinneret dimension and hollow fiber dimension on gas separation performance of ultra-thin defect-free Torlon® hollow fiber membranes // Journal of Membrane Science. - 2008. – Vol. 310, №. 1-2. – P. 455–465.
3. Ahmad A.L., Otitoju T.A., Ooi B.S. Hollow fiber (HF) membrane fabrication: A review on the effects of solution spinning conditions on morphology and performance // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2018. – Vol. 70. – P. 35-50.

УДК 547.785.51

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ФОТОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

Матвеев З.А., Холхоев Б.Ч., Бурдуковский В.Ф.
Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ, улица Сахьяновой 6, 670047
E-mail: matveevzahar98@gmail.com

Ключевые слова: полибензимидазолы, 3D-печать, аддитивные технологии, фотополимерные композиции, УФ-отверждаемая печать.

Полибензимидазолы (ПБИ) относятся к классу линейных гетероциклических полимеров, содержащих бензимидазольные фрагменты как часть повторяющейся единицы. Ароматическая основа ПБИ обеспечивает полимеру высокую термическую стабильность, превосходную химическую стойкость, жесткость и ударную вязкость. Эти свойства ПБИ вызывают интерес у многих исследователей в последнее время. Но существенной проблемой в использовании ПБИ является их переработка в конечные изделия, из-за высоких показателей температур стеклования/размягчения. Из-за данной проблемы изделия из ПБИ являются дорогостоящими и энергозатратными, лишь единицы из представителей полибензимидазолов являются коммерчески успешными.

Для решения данной проблемы авторы предлагают следующее решение: изделия из ПБИ получать с помощью 3D-печати, а именно методом DLP печати. Благодаря данному подходу снижаются энергозатраты на изготовление изделий из ПБИ, и дополнительно позволяет расширить представителей класса ПБИ используемых в промышленности.

В основе процесса для получения изделий является тиол-еновая реакция, инициируемая УФ-излучением. Для этого использовали хорошо растворимый ПБИ, содержащий УФ-реакционноспособные кратные связи, а в качестве тиольного компонента использовали тетратиол – пентаэритритолтетракис (3-меркаптопропионат).

На начальном этапе производили химическую модификацию исходного ОПБИ. Для этого ОПБИ последовательно обрабатывали гидридом натрия и бромистым аллилом (Рисунок 1). Степень замещения имидазольных атомов водорода на аллильный фрагмент по данным H^1-ЯМР спектроскопии составляла почти 100 %.

После химической модификации разрабатывали оптимальный состав фотополимерной композиции, который бы обеспечивал максимальную степень сшивки аллильных групп АОПБИ. Исходя из этого, был разработан следующий состав фотополимерной композиции: гидрохинон (ингибитор фотополимеразации), в качестве фотоинициатора использовали Irgacure 819 и растворитель – N-метил-2-пирролидон.

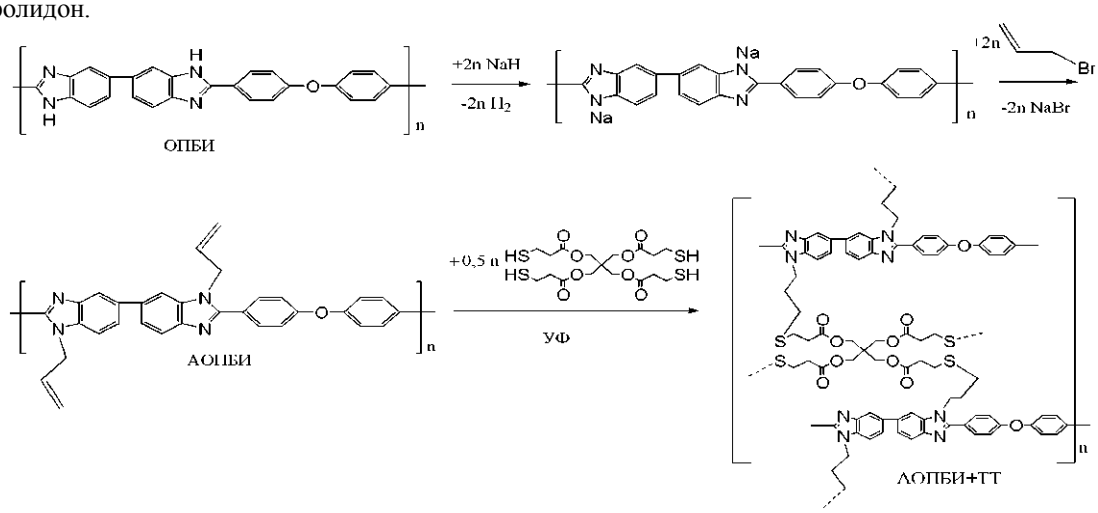


Рисунок 1. Схема модификации ПБИ и его отверждение пентаэритритолтетракис (3- меркаптопропионатом).

Разработанная фотополимерная композиция позволяла получать изделия с высокой точностью с использованием широкодоступного коммерческого 3D принтера Anycubic Photon mono. Полученные данным методом изделия демонстрируют высокие показатели механической прочности и термической стойкости и практически не уступают ПБИ, полученными традиционными методами.

УДК 541.678.046

НАПОЛНЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Манафов М.А.[1], Халилова С.М.[1], Джафаров В.Д.[1], Шарифова М.Т.[2], Гаджиева Э.М.[2], Гурбанова Г.Ю.[2]

[1]Институт Полимерных Материалов НАНА, г. Сумгаит,ул.С.Вургуна, 124
[2]Гянджинское отделение НАНА, г, Гянджа, пр. Г.Алиев, 153
E-mail: sharifova54@mail.ru

Ключевые слова: отработанный полимер, наполнитель, вторичная переработка, физико-механические свойства, применение

В современном мире постоянно повышаются требования к различным полимерным композиционным материалам и получаемым из них изделиям по улучшенным эксплуатационным свойствам за счет подбора сырьевых материалов и технологических параметров производства [1]. Существенное изменение присущих материалу свойств и придание ему новых физико-механических характеристик возможно модификацией минеральными добавками (наполнителями), изменяющими его свойства[2-4].

В области модификации свойств большими перспективами обладают полимеры и их отходы. В данной работе приводятся результаты исследований по созданию композиционного материала на основе отработанного полиэтилена низкой плотности и отхода известняка Дашсалахлинского месторождения Казахского района Азербайджана.

Гянджинским Отделением и Институтом Полимерных Материалов НАНА проводятся совместные научно- исследовательские работы по использованию природных минеральных отходов Западного региона в качестве наполнителей в производстве полимерных композиционных материалов. С этой целью отходы известняка Дашсалахлинского месторождения были подвержены измельчению для получения тонкодисперсного порошка, разделение которого осуществляли путём просеивания (марка сита «ENDA ETS 1410”).

Исследованы физико-механические свойства, химический и минералогический составы данного наполнителя с целью возможного его применения для получения композиционного материала. Композиционный материал получен путем смешения при различных соотношениях компонентов на лабораторных вальцах при температуре валиков 120/140□□5□, время вальцевания 10-15 минут. Было установлено, что в выбранной системе наилучшие результаты получены при 60 % наполнении полимера. При более высоком наполнении отработанного полиэтилена образующийся композиционный материая обладает меньшей прочностью, что объясняется его хрупкостью.

Полученные результаты позволяют рекомендовать изделия из данного материала для применения в аграрной промышленности, а также для технических целей. Утилизация природных минеральных и полимерных отходов, наряду с экономией сырья, способствует улучшению экологической обстановки в регионе.

Литература

1. Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткалова И.А, Торлова А.С., Пикалов Е.С. Наполнители для модификации современных полимерных композиционных материалов //Фундаментальные исследования. -2017,-№10-3.с.459-465.
2. Джафаров В.Д. Наполненные композиционные материалы на основе отработанного полиэтилена низкой плотности. //Аз.хим. журн.-2005.- №1.-С.124 -126.
3. Джафаров В.Д.,Бабаева Г.Р., Велиев И.В. Создание высоконаполненных композиций на основе полиэтилена низкой плотности, каолина и полимерного аппрета. Вестник Азербайджанской Инженерной Академии, Баку 2013.- том 5.- №2.- С. 83-87.
4. Алханов П.Ш., Мусаева Г.Г., Джафаров В.Д., Шарифова М.Т., Гаджиева Э.М., Асланова З.А., Гаджиева Р.Ф. Глина Мискинлинского месторождения Западного региона Азербайджана-наполнитель полимерной композиции. //Материалы XVI Международной научно-практической конференции.-Нальчик: Издательство « Принт Центр», 2020.-С.34-37.

УДК 547.639.5+541.64

ЗАМЕЩЁННЫЕ ПИЛЛАР[5]АРЕНЫ КАК НОВЫЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ БЛОКИ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ

Махмутова Л.И., Шурпик Д.Н., Стойков И.И.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань
E-mail:lays_9393@mail.ru

Ключевые слова: поливинилтетразолы, макроциклы, супрамолекулярная химия, самосборка, пиллар[n]арены

Одним из приоритетных направлений развития современной супрамолекулярной химии является создание ситимул-отзывчивых динамических систем способных к адресной доставке лекарственных соединений. Среди таких супрамолекулярных ансамблей особое место занимают полимерные системы [1]. Наиболее перспективными системами доставка лекарственных средств являются водорастворимые полимеры. Стоит отметить, что использование водных полимерных систем осложняется неуправляемыми процессами ассоциации и агрегации высокомолекулярных полимерных звеньев [2]. Для решения этой проблемы было предложено использование различных полифункциональных макроциклических соединений, способных к контролируемому взаимодействию с полимером, что приводит к образованию устойчивых ассоциатов в воде [3]. На сегодняшний день наиболее перспективными макроциклическими соединениями являются представители нового класса *пара*-циклофанов – пиллар[*n*]арены [4].

Методами спектроскопии 2D ЯМР ^{1}H-^{1}H NOESY и DOSY, УФ и флуоресцентной спектроскопии показана способность пиллар[5]арена, содержащего третичные аминогруппы, образовывать комплекс включения с красителем флуоресцеином (K_a = 10614) и теразольными фрагментами полимера (K_a = 2993.95). Методами динамического светорассеяния и сканирующей электронной микроскопии было установлено, что тройная система пиллар[5]арен/флуоресцеин/полимер образует в водных растворах сферические ассоциаты со средним диаметром 66 нм. Согласно данным флуоресцентной спектроскопии при переходе от нейтрального pH 7 к кислому (pH = 5) наблюдается резкое разгорание флуоресценции в системе пиллар[5]арен/флуоресцеин/полимер, что свидетельствует о разрушении ассоциатов и высвобождении красителя при pH близкому к 5.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-2499.2020.3).

Литература

1. Fa S., Kakuta T., Yamagishi T. A., Ogoshi T. Pillar-Shaped Macrocyclic Hosts Pillar[n]arenes: New Key Players for Supramolecular Chemistry // CCS Chemistry. 2019, №1, p. 50-63.
2. Smolko V., Shurpik D., Porfireva A., Evtugyn G., Stoikov I., Hianik T. Electrochemical aptasensor based on poly(Neutral red) and carboxylated pillar[5]arene for sensitive determination of Aflatoxin M1// Electroanalysis. 2018,№30, p. 486-496.
3. J. Zhong, Q. Tang, Y. Ju, Y. Lin, X. Bai, J. Zhou, H. Luo,Z. Lei, Z. Tong,J. Upper critical solution temperature polymer-grafted hollow mesoporous silica nanoparticles for near-infrared-irradiated drug release// Biomater. Sci. Polym. Ed.2019, №30, p.202-214.
4. Шурпик Д. Н., Назарова А. А., Махмутова Л. И., Кижняев В. Н., Стойков И. И. Незаряженные водорастворимые амидные производные пиллар[5]арена: синтез и супрамолекулярная самосборка с тетразолсодержащими полимерами // Известия Академии наук. Серия химическая. 2020. № 1.с. 97-104

УДК 546.711:538.214

АДАПТИВНЫЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Машуков Н.И.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173
E-mail: mnurali@mail.ru

Ключевые слова: нанокомпозиционный полимер, адаптивный материал, наномодификатор, ультрадисперсная металлическая среда.

Конденсированные материалы, обладающие качеством самодиагностирования и самоадаптации к переменным воздействиям внешней среды, приобретают возрастающую популярность в полимерном материаловедении.

В настоящее время идентифицируются три основных типа адаптивных полимерных материалов:
1) пассивные, в которые вводят детекторы (разные ингредиенты), трансформирующие свои свойства при внешних воздействиях;
2) реактивные- самопроизвольно реагирующие на внешние воздействия;
3) интеллектуальные-нивелирующие негативные внешние воздействия до уровня нормативных параметров. Такие системы способны производить самодиагностику и реализовать самовосстановление

В связи с этим серию нанокомпозиционных полимерных материалов НКПМ, разрабатываемых в последние десятилетия в лабораториях Кабардино-Балкарского госуниверситета, можно отнести, по существу, к таким адаптивным материалам АМ.

Базовым регулятором адаптивных свойств НКПМ является активный наномодификатор на основе ультрадисперсной металлической среды УДС (например, смесь Fe/FeO, получаемая термораспадом соответствующей соли по специальной технологии).

Такие НКПМ демонстрирует автостабилизирующие адаптивные свойства на всех стадиях своей эволюции, т.к. УДС защищает матрицу НКПМ от термоокислительного, светового старения, гидромеханической деструкции и сдвиговых напряжений [1]. В этом отношении показательной является внутриматричная трансформация УДС с адаптивными последствиями для НКПМ, в результате которых последние обладают повышенной и длительной термо- и светостойкостью, устойчивостью к гидромеханической деструкции, а упрочнение полимерной матрицы противостоит сдвиговым деформациям. Известно, что наблюдаемые эффекты для НКПМ определяются восстановлением окисленных форм УДС за счет восстановительного потенциала матрицы НКПМ, генерируемого в процессе эксплуатации (лабильные атомы водорода, карбонильные, карбоксильные и др. функциональные группы) по обратимой схеме [2]:

$$Fe^{o} \leftrightarrow (FeO;\ Fe_3O_4;\ Fe_2O_3)$$

Важно отметить, что реализация адаптивных свойств НКПМ при трансформации УДС происходит в режиме нивелирования факторов внешнего воздействия по мере их проявления (температуры, света, влаги, сдвиговых напряжений, и др.) как в расплаве, так и в конденсированном состоянии, что является достаточным аргументом того, что НКПМ обладают выраженными адаптивными свойствами [3,4].

Можно утверждать, что рассматриваемые НКПМ обладают полным набором признаков, характерных для АМ.

Литература

1. N.I. Mashukov. Mechanisms of Formation of Macrodynamic Thermal Properties of Crystallizing Polymer Nanocomposites / N.I. Mashukov, A.M. Kharaev, A.A. Kyarov, and R.Ch. Bazheva // Polymer Science. Series D. - 2019. - Vol. 12, No. 3. - P. 305–310.
2. Гладышев Г.П., Жапабаев А.К., Гладких И.Ф. Высокоэффективная регенерация акцепторов кислорода при стабилизации полимеров и органических композиций // ДАН СССР. 1990. Т.310. №2. с. 384-387.
3. Машуков Н.И., Хараев А.М., Шустов Г.Б., Хараева Р. А. Особенности формирования физико-механических свойств дисперсно-наполненных кристаллизующихся термопластичных нанокомпозитов // Современные проблемы прикладной математики, информатики и механики сборник трудов международной научной конференции. Нальчик. 2019. Т. III. с. 56-62.
4. Mashukov N.I. The Effect of “Double” Nanotechnology as a Tool for Regulation of PhysicochemicalProperties in the Development of Crystallizing / Mashukov N.I. Kharaev A.M., Bazhevaa R.Ch., and Kharaeva R.A. //Polymer Nanocomposites. Polymer Science. Series D. - 2020. - V. 13, No. 2. - P. 201–205.

УДК 546.711:538.214

АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННОГО НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПЭВП

Машуков Н.И.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173
E-mail: mnurali@mail.ru

Ключевые слова: нанокомпозиционный полимер, акустические свойства, наномодификатор, ультразвук.

Акустические свойства зачастую определяют способность различных полимерных материалов ПМ поглощать или транспортировать акустическую энергию в зависимости от частотно-амплитудных колебаний. Основными акустическими характеристиками ПМ являются звукопоглощение и скорость распространения звуковых колебаний. Для оценки акустических свойств нанокомпозиционных полимерных материалов НКПМ важным фактором является сочетание в одном ПМ вязкоупругих и вязкопластических характеристик. В связи с этим в работе исследована скорость распространения звуковых колебаний в НКПМ на основе ПЭВП. Установлена экстремальная зависимость скорости распространения ультразвука С от содержания дисперсного наномодификатора НМ с минимумом значений С для оптимальных составов НКПМ, демонстрирующих повышенный комплекс физико-химических свойств [1] (рис. 1). Эти составы НКПМ обладали повышенными значениями межфазной контактной поверхности, максимальным содержанием плотноупакованных межфазных областей и минимальной межфазной свободной энергией [2].

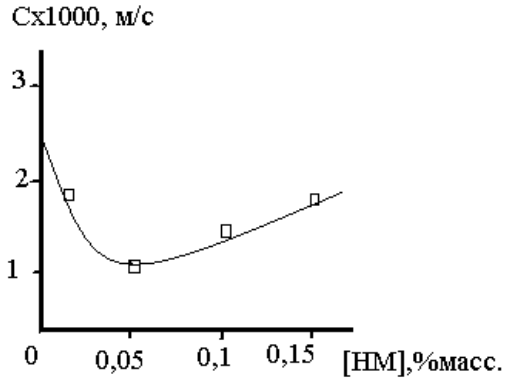


Рисунок 1. Зависимость скорости распространения звуковых колебаний С от концентрации НМ.

Следствием таких структурных особенностей является преобладающий вклад вязкопластических компонентов матрицы НКПМ в механизм упрочнения над вязкоупругими, по сравнению с исходным ПЭВП. Последнее обстоятельство вместе с минимальной межфазной свободной энергией определяют аномальный характер зависимости C=f ([НМ]).

В настоящей работе предпринята попытка показать на частном примере, что разработка НКПМ на основе кристаллизующихся термопластов и активных дисперсных наномодификаторов происходит в результате сложного и многофакторного взаимодействия и взаимовлияния компонентов гетерофазной системы. При этом происходит разрушение крупных сферолитов, уменьшение и усреднение ламеллярных кристаллитов, формирование повышенной плотности сетки межмолекулярных зацеплений. Последствиями таких трансформации является значительное повышение комплекса физико-химических и технологических свойств. В ряде случаев такие трансформации определяют формирование новых, не присущих данному классу термопластов. В данной работе к таким свойствам можно отнести практичес-ки значимое изменение акустических свойств.

Литература

1. Mashukov N. I. The Effect of “Double” Nanotechnology as a Tool for Regulation of PhysicochemicalProperties in the Development of Crystallizing / Mashukov N. I. Kharaev A. M., Bazhevaa R. Ch., and Kharaeva R. A. //Polymer Nanocomposites. Polymer Science. Series D. - 2020. - V. 13, No. 2. - P. 201–205.
2. Ozden S. Mechanisms of stabilization of high density polyethylene against oxidation using highly dispersed Fe – FeO mixtures / S. Ozden, M.A. Hatsukova, N.I. Mashukov, G.V. // Plastics, Rubber and Composites, 2000. - Vol. 29. -№5. -c. 212-215.

УДК 546.711:538.214

МЕХАНИЗМ УСИЛЕНИЯ АДГЕЗИИ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Машуков Н. И., Кяров А.А.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173
E-mail: mnurali@mail.ru

Ключевые слова: нанокомпозиционный полимер, «структура-свойства», компатибилизатор, малеиновый ангидрид.

Одним из основных направлений полимерного материаловедения является развитие физико-химии адгезионных явлений в дисперсно-наполненных нанокомпозиционных полимерных материалах НКПМ. Определяется это тем, что такие НКПМ в настоящее время широко применяются практически во всех отраслях экономики в силу повышенных свойств по сравнению с аналогичными традиционными материалами. Часто это гетерогенные полимерные системы: полимер + дисперсный наполнитель- модификатор ДНМ (металлическая среда с частицами нанодиапазона) с сильно развитыми поверхностями раздела фаз [1, 2].

Важным элементом теории и практики создания подобных НКПМ является исследование поверхностных явлений, определяемых характером взаимодействия и взаимовлияния матрицы полимера и ДНМ, оказывающих ключевое влияние на формирование комплекса физико-химических свойств. Особый научно-прикладной интерес представляют НКПМ на основе полипропилена ПП и ДНМ в силу формирования уникальной предыстории между матрицей термопласта и ДНМ, в последующем формирующей новый уровень соотношения «структура-свойства» [1]. В свою очередь, последующая реализация предыстории, во многом, зависит от «качества» адгезии между фазами. В связи с этим в работе в качестве основного объекта исследован газофазной гомополимер ПП промышленного производства с показателем текучести расплава ПТР = 3,5 г/(10 мин). В качестве аппрета-антирелаксатора ДНМ и интерусилителя адгезии между ПП и наночастицами ДНМ исследован малеиновый ангидрид МА, применяемый как эффективный компатибилизатор в производстве НКПМ на основе ПП (рис. 1).

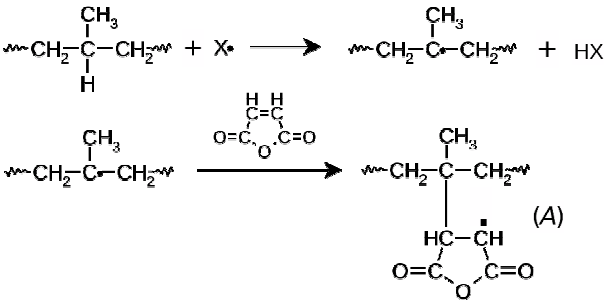


Рисунок 1. Механизм взаимодействия Ма с ПП.

По специальной технологии был приготовлен суперконцентрат: ДНМ+МА. Исследована серия образцов НКПМ состава: ПП+ДНМ+МА. Сравнительный анализ результатов исследования образцов НКПМ показал повышение физико-механических на 20-30 %, термических на 15-20 % по сравнению с промышленными образцами.

Механизмы взаимодействия и взаимовлияния между ПП и ДНМ подробно изложены в работах [1]. В данной работе предполагается, что МА выступает в качестве компатибилизатора, уменьшающего энергию поверхностного натяжения на границе раздела фаз между ПП и ДНМ.

Литература

1. Mashukov N. I. The Effect of “Double” Nanotechnology as a Tool for Regulation of Physicochemical Properties in the Development of Crystallizing / Mashukov N. I. Kharaev A. M., Bazhevaa R. Ch., and Kharaeva R. A. //Polymer Nanocomposites. Polymer Science. Series D. - 2020. - V. 13, No. 2. - P. 201–205.
2. Осама Абдулькарим Аль Хело. Материалы на основе полипропилена с регулируемыми свойствами. Автореферат на соискание ученой степени канд. техн. наук. – Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2009. – 19 с.
3. Канцалиев Т.Р., Кучмезова А.М.,, СвириденкоА.А., Машуков Н.И. Модификация полипропилена органическими пероксидными соединениями. // Материалы VII Междунар. науч.-практ. конф. «Новые полимерные композиционные материалы». – Нальчик. – 2011. – С. 81-83.

УДК 546.711:538.214

ЭФФЕКТ "ДВОЙНОЙ" НАНОТЕХНОЛОГИИ ПРИ МОДИФИКАЦИИ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ТЕРМОПЛАСТОВ КАК СТУПЕНЧАТАЯ ПЕРКОЛЯЦИОННАЯ СИСТЕМА

Машуков Н.И., Кяров А.А.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173
E-mail: mnurali@mail.ru

Ключевые слова: многофункциональный термопластичный нанокомпозит, физико-химические свойства, наномодификатор, ступенчатый перколяционный режим.

Теория перколяции является наиболее разработанным и общим подходом к описанию процессов переноса в неупорядоченных системах. С помощью перколяции удобно изучать возможность образования наноструктур (кластеров), их структурная дислокация и трансформации, приводящие к пороговым изменениям соотношения «структура-свойства». В случае разработки многофункциональных термопластичных нанокомпозитов МТНК формирование порогов, часто, определяется структурой и свойствами как ингредиента так и матрицы полимера, а также характером их взаимовлияния и взаимодействия. В таких МТНК «картина» их взаимовлияния и взаимодействия. окончательно оформляется в макродинамических условиях взаимодействия и взаимовлияния между матричным полимером и ультра- (нанодисперсными) добавками различной природы как компонентами сложной гетерофазной системы [1]. Важно отметить, что в настоящее время природа поведения таких гетерофазных систем как МТНК при совместном применении двух наномодификаторов различной активности и механизма действия, своего рода «двойная» нанотехнология (ДНТ) носит, в том числе, ступенчатый перколяционный характер.

В настоящее время создание многофункциональных МТНК методом «двойной нанотехнологии» представляет значительный интерес, т.к. совместное применение двух наномодификаторов различной природы и активности позволяет достичь резкого повышения комплекса физико-химических свойств и обеспечивает более точное прогнозирование и последующее регулирование специфических свойств МТНК [2]. Однако характер поведения таких МТНК слабо изучен. Важным признаком реализации такого подхода при разработке МТНК является ступенчатый перколяционный режим формирования соотношения «структура-свойства», обусловленный новым уровнем физико-химических свойств N при помощи разных наномодификаторов М1 и М2 (рис. 1).

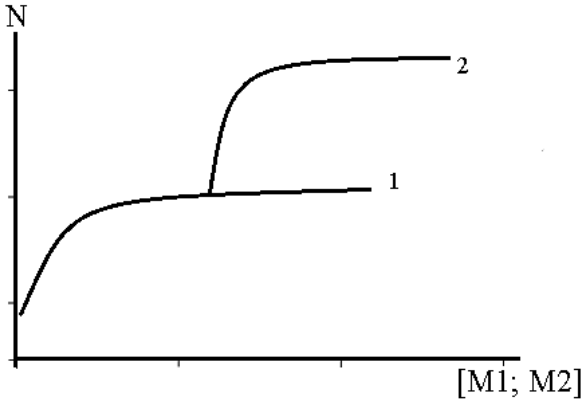


Рисунок 1. Зависимость уровня комплекса физико-химических свойств N (усл.ед.) МТНК от концентрации наномодификаторов М1 и М2.

Литература

1. Mashukov N. I. The Effect of “Double” Nanotechnology as a Tool for Regulation of Physicochemical Properties in the Development of Crystallizing / Mashukov N. I. Kharaev A. M., Bazhevaa R. Ch., and Kharaeva R. A. //Polymer Nanocomposites. Polymer Science. Series D. - 2020. - V. 13, No. 2. - P. 201–205.
2. Машуков Н.И. Эффект "двойной" нанотехнологии при разработке мультифункциональных полиолефиновых нанокомпозитов // Новые полимерные композиционные материалы: Материалы 13 Международной научно-практической конференции. Нальчик. 2018. С. 174-177.

УДК 544.169

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Мельникова С.Д., Ларин С.В.
Институт высокомолекулярных соединений РАН,
Санкт-Петербург, Большой проспект Васильевского острова, 31
E-mail: sofia.melnikova122@gmail.com

Ключевые слова: полимерные материалы; полилактид; полигидроксибутират; компьютерное моделирование; молекулярная динамика

На сегодняшний день многослойные полимерные пленки находят широкое применение для упаковки пищевых продуктов и медицинских препаратов. Основная специфика многослойных пленок заключается в возможности сочетания в одном материале слоев, обладающих различными функциональными и механико-прочностными свойствами. Наибольший интерес представляет создание многослойных пленок с помощью метода коэкструзии благодаря возможности получения материалов с регулируемой архитектурой путем реализации непрерывного технологического процесса [1]. При этом толщина отдельных слоев может варьироваться в пределах от нескольких нанометров до нескольких десятков микрометров. Возникающие в таких пленках эффекты и особенности их структуры могут значительно влиять на эксплуатационные свойства материалов. Особый интерес для исследования представляют многослойные коэкструзионные пленки на основе биоразлагаемых и экологичных полимеров, к которым относятся полилактид (ПЛА) и полигидроксибутират (ПГБ). Целью настоящей работы являлось изучение структурных свойств многослойных полимерных пленок на основе биоразлагаемых полимеров ПЛА и ПГБ с помощью молекулярно-динамического моделирования.

В данной работе проводилось компьютерное моделирование многослойных пленок методом полноатомной молекулярной динамики с помощью программного пакета Gromacs 5.1.4 [2]. Для описания валентных и невалентных взаимодействий использовалось силовое поле GAFF (General Amber Force Field) [3]. Были разработаны модели как гетерогенных пленок с чередующимися слоями полимеров ПЛА/ПГБ, так и гомогенных пленок ПЛА/ПЛА, учитывающие наличие границ между слоями. При этом варьировалась толщина слоев в пленках. Полимеры находились в состоянии расплава, что соответствует состоянию пленки непосредственно в процессе ее получения.

Анализ профилей плотности цепей ПЛА и ПГБ в слое, рассчитанных вдоль нормали к плоскости пленки до начала процесса межслойной диффузии, показал наличие приповерхностных областей, в которых наблюдается флуктуации плотности полимера, что является характерной особенностью цепей полимеров вблизи плоских поверхностей [4]. При этом для малой толщины слоев равной 2 нм приповерхностные области пересекались. В случае систем ПЛА/ПЛА с толщиной слоев 4 нм и 7,5 нм наблюдалась анизотропия подвижности атомов ПЛА: атомы диффундировали быстрее в плоскости пленки, чем по направлению вдоль нормали к границе между слоями. Такая анизотропия может быть следствием «эффекта ограничения», возникающего из-за наличия межслоевых границ в многослойных полимерных пленках. При этом для системы с толщиной слоев 2 нм анизотропия подвижности атомов отсутствовала, поскольку слои быстро перемешивались, и система являлась фактически однородной. Аналогично анизотропия подвижности атомов наблюдалась для пленок ПЛА/ПГБ с толщиной слоев 4 нм и 7,5 нм. Анализ глубины межслойной диффузии в случае моделей пленок ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПЛА с толщиной слоев 7,5 нм показал, что системы после 300 нс моделирования достигают метастабильного состояния, при этом глубина межслойной диффузии сопоставима с толщиной приповерхностной области равной 1,5 нм.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (грант № 075-15-2020-794)

Литература

1 Li Z., Olah A., Baer E. Micro- and nano-layered processing of new polymeric systems // Prog. Polym. Sci.Elsevier Ltd, – 2020. – Vol. 102. – P. 101210.
2 Abraham M., Hess B., Van der Spoel D., Lindahl E. Gromacs user manual version 5.1.4. Royal Institute of Technology and Uppsala University, Sweden, – 2016. – 254 p.
3 Wang J., Wolf R.M., Caldwell J.W., Kollman P.A., Case D.A. Development and testing of a general Amber force field // J. Comput. Chem. – 2004. – Vol. 25, No. 9. – P. 1157–1174.
4 Hudzinskyy D., Lyulin A.V., Baljon A.R.C., Balabaev N.K., Michels M.A.J. Effects of strong confinement on the glass-transition temperature in simulated atactic polystyrene films // Macromolecules. – 2011. – Vol. 44, No. 7. – P. 2299–2310.

УДК 547.863.15:547.866.5

СИНТЕЗ НОВЫХ МОНОМЕРОВ НА ОСНОВЕ 6-(2-ГИДРАЗИНИЛИДЕН-2-ФЕНИЛЭТИЛ)-6Н-ИНДОЛ[2,3-B]ХИНОКСАЛИНА

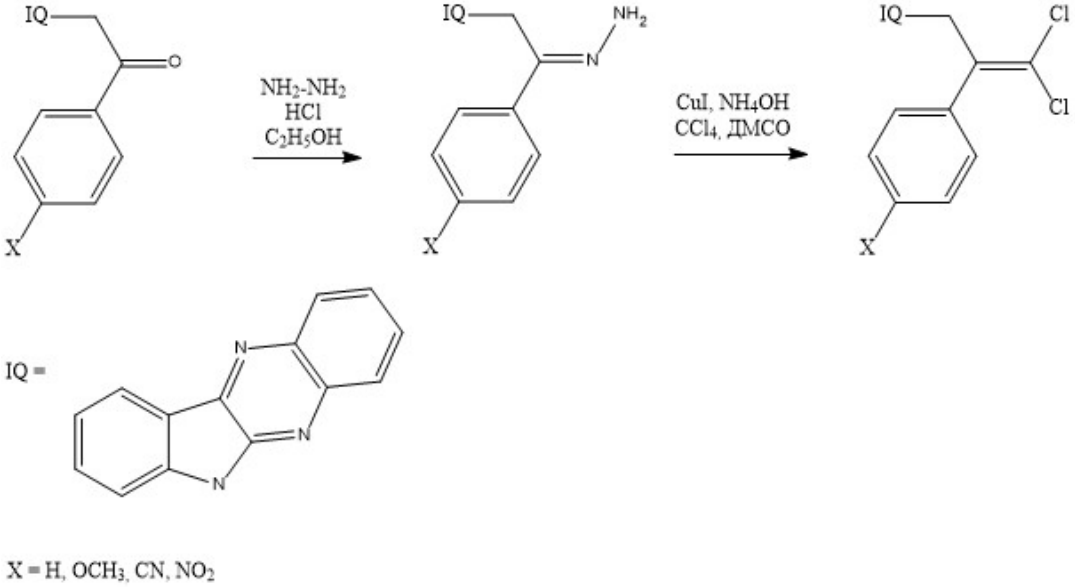
Мельниченко В.Э., Кудрявцева Т.Н., Кудрявцев Т.А., Екимченко М.А., Суржикова К.Д.
Курский государственный университет, г. Курск, ул. Радищева 33
E-mail: vasiliyerikovich@gmail.com

Ключевые слова: 6Н-индол[2,3-b]хиноксалин, замещенные стиролы, гидразоны, реакция олефинирования, мономеры

Среди современных материалов важное место занимают полимеры и материалы на их основе, поэтому синтез новых мономеров, позволяющих расширить спектр свойств полимеров, остается важной задачей. Так, например, замещенные стиролы привлекают большое внимание как сомономеры для модификации коммерческих полистиролов [1]. Помимо этого, за счет введение в полимерную цепь хромофорного фрагмента 6Н-индол[2,3-b]хиноксалина, возможно получение полимера, обладающего способностью к флуоресценции.

Нами был осуществлен синтез новых замещенных стиролов путем взаимодействия исходных 2-(6Н-индол[2,3-b]хиноксалин-6-ил)-1-фенилэтанонов с гидразином и дальнейшим олефинированием полученных гидразонов по методике Шастина-Ненайденко. [2].

Все полученные соединения были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии и представляют собой твердые вещества желтого цвета с ярко выраженной флуоресценцией.



Литература

1. Kharas G.B. Synthesis and styrene copolymerization of novel trisubstituted ethylenes: 3. Alkoxy ring-substituted isopropyl 2-cyano-3-phenyl-2-propeonates / G.B. Kharas, N. Shinde, J.K. Jody, E.K. Mosher, N. Kaur, A.A.R. Oriol, D.M. Perez, R. Ranganathan, A. Renteria, T.A. Rydbom, C. Yeager, W.S. Schjerven // Designed Monomers and Polymers. – 2018. – Vol. 21, No. 1. – P. 163-171.
2. Shastin A.V. A novel synthetic approach to dichlorostyrenes / A.V. Shastin, V.N. Korotchenko, V.G. Nenajdenko, E.S. Balenkova // Tetrahedron. – 2000 – Vol. 56, Issue 35. – P. 6557-6563.

УДК 541.64

ВЫСОКОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ТРИАЗОЛ- ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНЫ РАЗВЕТВЛЁННОГО СТРОЕНИЯ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Мигулин Д.[1], Миленин С.[1], Черкаев Г.[1], Зезин А.[1,2], Музафаров А.[1]

[1] *N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials, Russian Academy of Science, 117393 Moscow, Profsoyuznaya st. 70, Russia*

[2] *Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Vavilova st. 28, Russia*

E-mail: migulinda@ispm.ru

Ключевые слова: Hyperbranched polyorganosiloxane, Heterofunctional condensation, Copper(I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition.

На основе синтезированных ранее 3-азидопропилдиэтоксисиланолятов натрия - кремнийорганических мономеров AB_2-типа [1] была продемонстрирована возможность получения ряда новых высокофункциональных поли-1,2,3-триазолорганоэтоксисилоксанов разветвлённого строения. Было установлено, что наличие в синтезированных кремнийорганических полимерных матрицах координационноспособных триазольных групп в совокупности с разветвленной молекулярной архитектурой полимерного силоксанового остова, позволяет использовать новые функциональные полимеры для координации ионов переходных металлов и стабилизации наноразмерных металлических частиц и получения на их основе новых полимерных нанокомпозитных материалов.

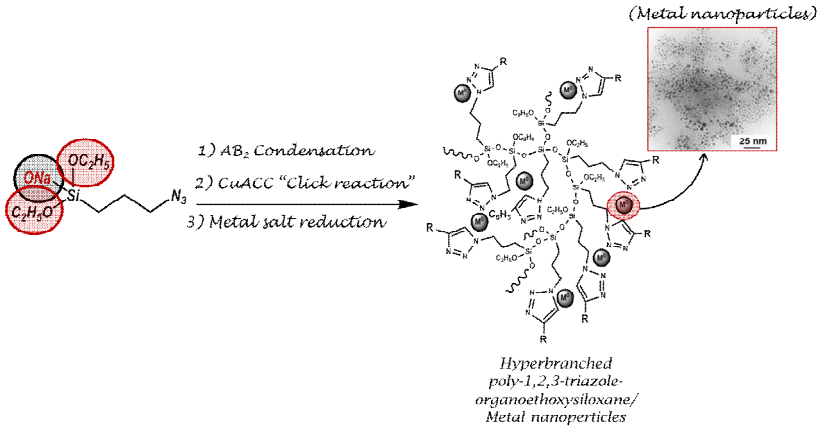


Рисунок 1. Общая схема синтеза разветвлённых координационноспособных триазол-полиорганоалкоксисилоксанов.

Благодарность

Работа была выполнена при поддержке гранта РНФ № 21-13-00437.

Литература

1. Dmitry Migulin, Sergey Milenin, Georgy Cherkaev, Alexey Zezin, Elena Zezina, Aziz Muzafarov Sodium 3-azidopropyldialkoxysilanolate - A versatile route towards new functional 1,2,3–triazole based hyperbranched polyorganoalkoxysiloxanes // Reactive and Functional Polymers -2020 – Vol. 154, P. 104648-104656.

УДК 535(06) + 004(06)

ЛАЗЕРНЫЕ АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ ФУКНЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ БИОМЕДИЦИНЫ И ФОТОНИКИ

Минаев Н.В.
Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,
Троицк, Москва, Пионерская ул, 2
E-mail: minaevn@gmail.com

Ключевые слова: лазерные аддитивные технологии, стереолитография, двухфотонная полимеризация, нелинейная фемтосекундная оптическая литография.

В докладе будет представлен обзор актуальных научных работ, ведущихся в Институте фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, связанных с разработкой лазерных методов формирования функциональных полимерных структур для биомедицины и фотоники.

Будет рассмотрено формирование с использованием технологии двухфотонной фемтосекундной лазерной полимеризации, трехмерных конструкций из биосовместимых и биорезорбируемых материалов (скаффолдов) с разрешением микронного масштаба сантиметровых размеров. Эти структуры лежат в основе разрабатываемого подхода к формированию функциональных эквивалентов биологических тканей для регенеративной медицины, способных к выполнению основных функций конкретных тканей и постепенному замещению их новой тканью. Создание трехмерных структур проводится в соответствии с принципами биомиметики, т.е. максимального приближения к параметрам биологической ткани по составу, морфологии, и механическим параметрам.

Метод двухфотонной полимеризации позволяет задавать требуемую внутреннюю архитектонику по исходной трехмерной модели, а также варьировать объемные, поверхностные и механические свойства структуры, что важно при оптимизации свойств формируемого скаффолда для конкретных применений. Будут представлены результаты формирования трехмерных скаффолдов из фотоотверждаемых полимерных композиций на основе алифатических полиэфиров (полилактида) и производных натуральных полисахаридов и белков, которые могут быть использованы при восстановлении костной ткани. Оптимизирована механическая прочность и архитектоника пространственной структуры скаффолдов, что позволило провести процесс их функционализации клеточным материалом, а также последующие манипуляции при имплантации.

Также, в рамках доклада будут рассмотрены результаты формирования функциональных полимерных и композитных трехмерных структур с микронным масштабом для использования в задачах фотоники и планарной оптоэлектроники. С использованием комбинации методов двухфотонной полимеризации и нелинейной фемтосекундной оптической литографии отрабатывались методики формирования перспективных компонентов интегральной оптики, микрооптики, нанофотоники (в том числе квантовой) и микросенсорных высоко интегрированных оптоэлектронных систем.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части развития лазерных аддитивных технологий.

УДК 535(06)+004(06)

ФОРМИРОВАНИЕ ТРЕХМЕРНЫХ СТРУКТУР ИЗ ПОЛИЛАКТИДА МЕТОДОМ ПОВЕРХНОСТНО-СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЕКАНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРИИМПЛАНТНОГО ФИБРОЗА

Минаева Е.Д.[1,2], Файзуллин А.Л.[3], Минаев Н.В.[2]

[1]Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Каширское шоссе, 31
[2]Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристалография и фотоника» РАН, Троицк, Москва, Пионерская ул, 2
[3]Институт регенеративной медицины, Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова (Сеченовский университет), Москва, Трубецкая ул., 8
E-mail: minaeva.e.d@bk.ru

Ключевые слова: полилактид, биосовместимые полимеры, лазерные аддитивные технологии, тканевая инженерия, фиброз

Тканевая инженерия направлена на решение задачи восстановления поврежденных или утраченных фрагментов тканей или органов путем формирования и имплантации в место дефекта тканеинженерных конструкций —пористых трехмерных структур, в которые вводятся биоактивные агенты и клеточные культуры. Однако биосовместимые имплантаты вызывают в организме иммунные реакции на инородное тело, ограничивающие функциональные результаты имплантации. Периимплантное образование фиброзной капсулы является естественным результатом реакции на инородное тело, вызывающей скрытое рубцевание ткани. Для изучения влияния имплантируемых материалов на механизмы регуляции периимплантного фиброза предлагается сформировать серии трехмерных структуры различной внутренней структуры из полимерного порошкового материала - полилактида.

Применение лазерных аддитивных технологий позволяет создавать трехмерные конструкции различной сложности из полимерных материалов по заданной трёхмерной модели. Одной из распространенных аддитивных технологий является селективное лазерное спекание (СЛС). Модификацией данного метода СЛС является поверхностно-селективное лазерное спекание (ПСЛС). В отличие от СЛС, в котором спекание происходит за счет поглощения лазерного излучения самим материалом и его плавления, в процессе ПСЛС используется сенсибилизатор нагрева, который поглощает лазерное излучение и передает часть энергии полимерному материалу. Таким образов, в процессе ПСЛС сам материал не поглощает излучение и не подвергается переплавлению. Использование мелкодисперсного водяного тумана в качестве сенсибилизатора нагрева позволяет формировать трёхмерные полимерные структуры без влияния на их биосовместимость.

Целью работы являлось получение мелкосерийных партий образцов из различных фракций полимерного порошкового материала полилактида для проведения исследований на животных. В ходе работы по формированию трёхмерных структур использовано три фракции порошка, различающихся по размерам частиц полимера: < 56 мкм, 56 - 100 мкм, 100 - 200 мкм. Для формирования образцов была использована экспериментальная система ПСЛС, состоящая из тулиевого волоконного лазера (λ=1960 нм), гальваносканера LScanH-10 (Атеко-ТМ, Россия) с F-theta объективом SL-2000-100-160 (Ronar-Smith, Сингапур), системы дозирования и подачи порошка, а также системы формирования и нанесения мелкодисперсного водяного тумана, который использовался в качестве сенсибилизатора нагрева.

В процессе исследования отработан алгоритм подбора параметров ПСЛС порошка полилактида для различных фракций. Подобраны оптимальные параметры лазерного излучения для эффективного ПСЛС трехмерных структур с требуемой внутренней структурой. Сформированные трёхмерные структуры использовались для проведения in vivo биологических экспериментов.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ 19-315-90058) в части in vivo экспериментов и Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части развития лазерных аддитивных технологий.

УДК 54.057

СИНТЕЗ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ТЕЛЕХЕЛЕВЫХ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ В СРЕДЕ АММИАКА

Миняйло Е.О.[1], Крылов Ф.Д.[1], Анисимов А.А.[1], Темников М.Н.[1], Перегудов А.С.[1], Щеголихина О.И.[1], Музафаров А.М.[1,2]

[1]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия
[2]Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия
E-mail:ekaminyaylo1995@mail.ru

Ключевые слова: полидиметилсилоксаны, полимеризация, аммиак, узкодисперсные полимеры.

Полисилоксаны – это класс кремнийорганических соединений, обладающих превосходными химическими и физическими свойствами. Среди широкого разнообразия полисилоксановых структур особый интерес представляют полидиметилсилоксаны (ПДМС). Благодаря своим физико-химических свойствам, таким как, например, химическая и термическая стабильность, низкие температуры стеклования, полидиметилсилоксаны находят широкое применение во многих областях промышленности, включая использование их в качестве смазочных материалов, герметиков, изоляционных и лакокрасочных материалов, клеев.

Основным методом получения узкодисперсных ПДМС служит анионная полимеризация гексаметилциклотрисилоксана (D_3), инициируемая металлоорганическими соединениями, преимущественно алкиллитиевыми солями. Однако, при этом необходим жесткий контроль за чистотой используемого мономера и растворителей, а также полное отсутствие влаги в системе и проведение реакции в инертной атмосфере, чтобы избежать побочных реакций, таких как обрыв цепи, передача цепи и деполимериация. Также, такой многостадийный метод синтеза требует больших экономических затрат. В этой связи поиск новых простых, экологичных и эффективных подходов к синтезу узкодисперсных ПДМС различной молекулярной массы остается по-прежнему актуальной задачей в химии силиконов.

В данной работе представлен новый метод получения линейных узкодисперсных телехелевых полидиметилсилоксанов, основанный на проведении полимеризации с раскрытием цикла гексаметилциклотрисилоксана в среде аммиака, инициируемой водой (рисунок 1). В данном случае аммиак выступает как в качестве растворителя, так и в качестве катализатора процесса полимеризации. Использование аммиака обусловлено рядом таких факторов, как экономическая доступность, хорошая растворимость в нем многих органических и неорганических соединений, низкие значения вязкости и плотности, а также возможность выведения его из зоны реакции посредством декомпрессии.

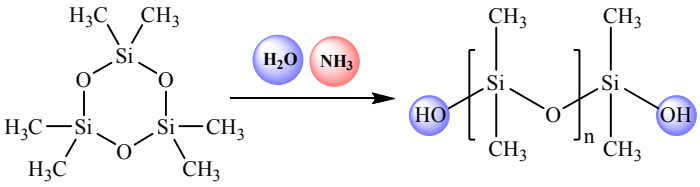


Рисунок 1. Схема синтеза гидроксилсодержащих полидиметилсилоксанов в среде аммиака

В ходе проведенной исследовательской работы было изучено влияние концентрации инициатора, температуры и времени проведения процесса на молекулярно-массовые характеристики получаемых ПДМС. Структура и чистота полученных ПДМС установлена комплексом методов физико-химического анализа: ГПХ, ^{1}H, ^{29}Si ЯМР и ИК-спектроскопии.

Благодарность
Данная работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант «РНФ № №21-73-20225»)

УДК 676.017

ИССЛЕДОВАНИЕ БУМАГООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ СОЛОМЫ ОВСА И ЛЮЦЕРНЫ

Момзякова К.С.[1], Казаков Я.В.[2], Пуляева М.А.[2], Канарский А.В.[1], Дебердеев Т.Р.[1], Александров А.А.[1], Дебердеев Р.Я.[1]

[1]Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 420015, ул. Карла Маркса, 68

[2]Северный (Арктический) Федеральный университет им. М.В. Ломоновова, Архангельск, 163002, ул. Набережная Северной Двины, 17

E-mail:ksunya-fadeeva@yandex.ru

Ключевые слова: волокна целлюлозы, солома овса, солома люцерны, структурно-морфологические свойства, деформационно-прочностные свойства.

Целью настоящей работы является сравнительное исследование структурно-морфологических и деформационно-прочностных свойств белёной и небелёной целлюлозы соломы овса и люцерны, полученных по экструзионной технологии [1] с литературными данными.

Получение небелёной целлюлозы осуществлялось путём обработки соломы овса и люцерны в растворе 3% NaOH и 0,1% H_2O_2 в течение 60 мин при T=90-95°C и гидромодуле 1:10, с последующей обработкой целлюлозы на модифицированном экструзионном агрегате [2]. Целлюлозную массу, полученную после обработки на экструдере, отмывали до нейтральной реакции, сушили и размалывали на молотковой дробилке MOLOT 200/400/800. Отбелку целлюлозы овса и люцерны проводили по перекисно-молибдатному способу в кислой среде [3]. Структурно-морфологические свойства целлюлозы определены на анализаторе волокна L&W Fiber Tester. Определение деформационно-прочностных характеристик волокон целлюлозы осуществлялось согласно ГОСТ 13525.1-79.

Установлено, что при одинаковых условиях получения небелёной целлюлозы из соломы овса и люцерны первая характеризуется гораздо более длинными и тонкими волокнами – $l_{ср}$=0,696 мм, $b_{ср}$=21,6 мкм, а также меньшим содержанием мелочи - 22,6% против 33,5%. Образцы бумаги, полученные из небелёной целлюлозы овса, имеют по сравнению с небелёной целлюлозой люцерны бо́льшие значения разрывной длины – 6020 м против 3006 м, сопротивления продавливанию - 75,1 КПа против 24,5 КПа, сопротивления раздиранию -145,43 мН против 86,81 мН, разрушающего напряжения - 38,76 МПа против 18,16 МПа и деформации разрушения 2,05% против 1,14%.

Показано, что волокна белёной и небелёной целлюлозы овса и люцерны по значениям длины и ширины сопоставимы с такими промышленными образцами, как пшеничная целлюлоза Unicell WF 500 и лиственная белёная целлюлоза фракции 0,16, но содержат высокую долю мелочи: небелёная целлюлоза овса – 22,6%, люцерны – 33,5%; белёная целлюлоза овса – 33,9%, люцерны – 46,7%. Отбелка целлюлозы люцерны по перекисно-молибдатному способу в кислой среде приводит к увеличению разрывной длины, межволоконных сил связи, сопротивления продавливанию, разрушающего напряжения при уменьшении сопротивления раздиранию и деформации разрушения.

Таким образом, предлагаемая технология получения целлюлозы из соломы овса и люцерны позволяет выделять волокна целлюлоз, сравнимые с некоторыми товарными образцами целлюлозы, полученными по стандартным технологиям, что свидетельствует о перспективности данного подхода. При этом использование целлюлозы из соломы овса для получения бумажных изделий более предпочтительно, ввиду относительно высокой длины её волокон и высоких деформационно-прочностных характеристик бумаги, полученной на её основе.

Благодарность

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ, проект № 18-29-18077.

Литература

1. Research of physical and chemical properties of powder cellulose from various type of raw materials / K.S. Momzyakova, T.R. Deberdeev, Z.T. Valishina et al. // Materials Science Forum. - 2019. - Vol. 992. - P.791-795.
2. Исследование дисперсного состава порошков целлюлозы полученных с использованием экструзионных технологий / К.С. Момзякова, Т.Р. Дебердеев, З.Т. Валишина и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2019. - Т22. - №6. – С.75-78.
3. Управление яркостью травянистой целлюлозы на стадии её отбелки / К.С. Момзякова, Т.Р. Дебердеев, А.А. Александров и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2021. - Т.24, №2. – С.49-56.

УДК 535.012.2

ФОРМИРОВАНИЕ ГРАДИЕНТА ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ В ПОЛИ(ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ)

Морозова С.М.[1,2], Стаценко Т. Г.[1,2], Ермолаев Г.А.[3], Гец Д.С.[1], Колчанов Д.С.[1], Полежаев А.В.[2], Волков В.С.[3]

[1]Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, Москва, 105005, 2-я Бауманская ул., 5/1, Россия
[2]Университет ИТМО, г. Санкт-Петербург, 197101, Кронверкский пр., д. 49, литер А, Россия.
[3]Центр фотоники и 2D материалов, Московский Физико-технический институт, г. Долгопрудный, 141700, Институтский пер., 9., Россия
E-mail: sofia.morozova@utoronto.ca

Ключевые слова: поли(ионные жидкости), микролинзы, градиент показателя преломления, эллипсометрия, оптическая анизотропия

Создание градиента показателя преломления (Δn) является биовдохновленной стратегией, которая позволяет достигать того же оптического эффекта, что и в материалах с высоким показателем преломления (ПП) n>1,8 [1]. Действительно, глаза животных имеют относительно небольшой ПП в диапазоне 1,33-1,52 при поразительном качестве изображения. Было разработано несколько решений для имитации природных линз: экструзия множества тонких слоев и формирование кавитационных пузырей [1,2]. Однако все эти процессы очень трудоемки, в то время как достигнутый градиент ПП составляет Δn < 0,1. Поэтому разработка полимеров с градиентом показателя преломления является актуальной задачей.

В данном проекте впервые градиент ПП был обнаружен для поли(диметилдиаллиламмония нитрата) в тонких пленках. Ионный полимер был синтезирован реакцией ионного обмена (рис. 1а).

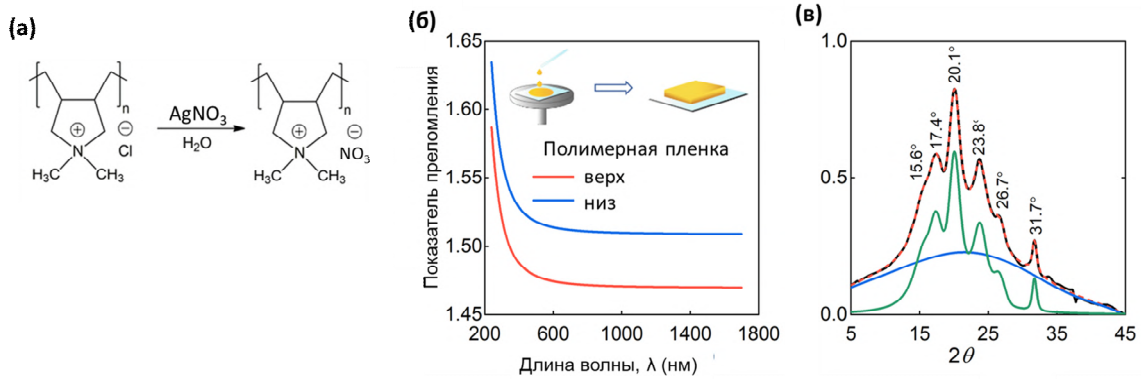


Рисунок 1. (а) схема синтеза поли(диметилдиаллиламмония нитрата); (б) данные эллипсометрии для пленки с толщиной 3000 нм; (в) рентгеновская дифракция поли(диметилдиаллиламмония нитрата)

Методом спин-коатинга были получены пленки, исследование которых методом эллипсометрии продемонстрировало наличие градиента ПП Δn до 0,13 по z оси (рис. 1б). Согласно данным дифференциально-сканирующей калориметрии полимер является кристалличным, что также подтвердилось данными рентгеновской дифракции (рис. 1в). Предполагается, что градиент Δn связан со специфичной кристаллизацией полимера.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант Президента РФ для молодых кандидатов наук МК-5116.2021.4).

Литература

1. Ji S. et al. Polymeric nanolayered gradient refractive index lenses: technology review and introduction of spherical gradient refractive index ball lenses //Optical Engineering. – 2013. – Т. 52. – №. 11. – С. 112105.
2. Allam A., Sabra K., Erturk A. 3D-Printed Gradient-Index Phononic Crystal Lens for Underwater Acoustic Wave Focusing //Physical Review Applied. – 2020. – Т. 13. – №. 6. – С. 064064.

УДК 51-73

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ НАХОЖДЕНИЯ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПЕРКОЛЯЦИОННОГО ПРОЦЕССА В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАХ С АНТИСТАТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Москалюк О.А., Вольнова Д.В, Цобкалло Е.С.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург, Россия, 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18
E-mail: olga-moskalyuk@mail.ru

Ключевые слова: композиты, полипропилен, углеродные нанонаполнители, порог протекания, проводящий кластер, математическое моделирование

На данный момент существует большое количество литературы, где можно найти экспериментальные данные концентрационной зависимости электрического сопротивления полимера от углеродных нанонаполнителей различного вида, которые дают представление об изменении электрического сопротивления при увеличении концентрации частиц наполнителя, но не дает точных значений порога перколяции, необходимого содержания наполнителя для придания материалу антистатических свойств. Следует отметить, что проведение эксперимента по вычислению электрического сопротивления только при одном конкретном значении наполнителя является очень трудоемким и дорогостоящим процессом. В этой связи разработка методики прогнозирования свойств материала от вида углеродного наполнителя является одной из важнейших задач современной науки.

Цель данной работы состоит в разработке методики моделирования и прогнозирования порога протекания и величины концентрации нанонаполнителя, при которой материал будет иметь антистатические свойства, в зависимости от вида углеродного нанонаполнителя и степени ориентационной вытяжки образца без использования эксперимента.

Исследования проводились с использованием экспериментальных данных, полученных для композиционного материала изотактического полипропилена (ПП) Бален 01270 производства ОАО «Уфаоргсинтез», наполненного углеродными наночастицами, имеющими различную форму и размеры. В качестве наполнителей применялись частицы технического углерода, углеродных нановолокон и углеродных нанотрубок. Процесс изготовления полимерных композитов происходил по расплавной технологии и подробно описан в работах [1-2].

В работе [3] были рассмотрены вопросы о формировании проводящих кластеров в матрице на основе полипропилена с нанонаполнителями различной формы и доказано, что не зависимо от вида наполнителя и степени вытяжки образца концентрационная зависимость может быть описана с помощью функции вида (1):

$$R = R_2 + \frac{R_1 - R_2}{1 + a^{\frac{K - K_0}{\Delta K}}}, \qquad (1)$$

где R_2 – значение логарифма конечного удельного электрического сопротивления, R_1 – значение логарифма удельного электрического сопротивления полимерной матрицы, K_o– критическая точка, соответствующая порогу протекания, ΔK – постоянная величина, зависящая от размера системы.

В работе разработана методика прогнозирования порога протекания и величины электрического сопротивления при различных видах наполнителя и степени ориентационной вытяжки образца без использования эксперимента; а также методика вычисления концентрации наполнителя, при которой полимер будет иметь антистатические свойства. Показано, что величина порога протекания зависит от вида наполнителя, но практически не изменяется при ориентационной вытяжке полимера. Выявлено, что неоднородность распределения наполнителя по матрице может быть и достоинством, при больших длинах волокон, и недостатком, при малых длинах. Установлено, что электрическое сопротивление полимера зависит от геометрии наполнителя, более длинные волокна проскальзывают друг по другу при вытяжке, и от его склонности к агломерации.

Литература

1. Moskalyuk O.A., Tsobkallo E.S., Stepashkina A.S., Yudin V.E. Composites Dased on Thermoplastic Polymeric Matrix and Carbon Nanoparticles with Special Functional Properties. New Polymer Composite Materials. - 2019. - Vol. 816 of Key Engineering Materials. - P. 244–249.
2. Степашкина А.С., Цобкалло Е.С., Москалюк О.А., Алешин А.Н. Моделирование электропроводности композитных материалов, полученных на основе полипропилена и технического углерода. Письма в журнал технической физики. – 2015. – Т. 41. Вып. 2. - С. 7-15.
3. Вольнова Д.В., Цобкалло Е.С., Мещерякова Г.П. Математическое описание электропроводящих свойств композиционных материалов, наполненных углеродными наночастицами // Дизайн. Материалы. Технология. 2019. - Вып. 3. - С. 52–57.

УДК54.057; 542.874

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ПОЛИФЕНИЛЕДИПИРРОЛОВ

Мусаев Ю.И[1]., Мусаева Э.Б.[1], Санакоева М.О.[2]
[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
[2]Юго-Осетинский государственный университет им. А.А. Тибилова
E-mail: maradonna.kbr@mail.ru

Ключевые слова: мономер, полигетероарилен, пиррольные фрагменты, допирование, электропроводящие полимеры, импеденсная спектроскопия.

По своей природе абсолютное большинство полимерных материалов являются диэлектриками, т.к. обладает высокими электрическими сопротивлениями. Основным преимуществом электропроводящих полимеров является их технологическая адаптивность, следовательно, они могут сочетать такие механические свойства, как гибкость, прочность, эластичность с высокой электропроводностью. С помощью различных методов синтеза возможно регулирование их свойств в необходимых направлениях. Полипирролы относятся к классу проводящих полимеров. Они обладают достаточно высокой проводимостью (до 10^{-5} Ом$^{-1}$ см$^{-1}$), высокой стабильностью свойств [1].

Реакцией неравновесной поликонденсации нами были получены полифенилендипирролы различного строения и их пленки, обладающие высокой степенью адгезии. Оптимальные условия синтеза полифениленэфирдипирролов главным образом, на стадии образования арилдиоксиматных анионов (стадия химического инициирования) и на завершающей стадии реакции (обрыв цепи) определяются совокупностью ряда факторов. Особое значение в данных реакциях имеют температурные условия. Так, повышение температурных режимов проведения синтеза свыше 120 °С, с одной стороны благоприятствует увеличению степени активности диоксиматных дианионов, но при синтезе ПФЭдП происходит стремительный риск возрастания побочных процессов, уводящий реакцию в сторону N-винилирования, тем самым нарушая эквимолекулярное соотношение между функциональными группами исходных мономеров и снижая $\eta_{пр}$ полимера [2, 3, 4].

Окисление раствора полифенилендипиррола проводили раствором HCl различной концентрации. Следует отметить, что раствор для высаждения полимера выполняет также роль допирующего агента. Для определения электрических свойств ПФЭдП использовали образцы пленки, которые представляли собой диски диаметром 25±1 мм и толщиной 15-50 мкм. Полученные образцы пленки полифенилендипиррола были исследованы методом импедансной спектроскопии, в температурном интервале 80−350 K (23-50 °С).

На импедансных диаграммах образца полученной пленки пирролсодержащего полимера наблюдалось два участка зависимости мнимой и действительной составляющих импеданса (ZRe и Zim) от частоты. Первый участок с относительно небольшими изменениями величин сопротивлений от частоты в диапазоне 50 000 Гц до ≈300 Гц и второй участок с частотой <300 Гц. Удельная электрическая проводимость рассчитывалась для участка 1. Для пленки полифениленэфирдипиррола составила $2{,}12\cdot10^{-2}$ Ом·м$^{-1}$, что укладывается в литературные данные [1, 5]. Предварительные исследования, заключающиеся в разработке электрохимического способа допирования ПФЭдП, показали, что проводимость допированных пленок полифенилендипирролов может достигать ~10^{2} Ом$^{-1}$см$^{-1}$, а проводимость не допированных пленок при комнатной температуре составляла ~10^{-6}-10^{-7}Ом$^{-1}$см$^{-1}$.

Таким образом, были разработаны возможные способы химического допирования пирролсодержащих полимеров. В настоящее время исследования с подбором оптимальных условий допирования продолжаются.

Литература

1. Верницкая, Т. В. Полипиррол как представитель класса проводящих полимеров (синтез, свойства, приложения) / Т. В. Верницкая, О.Н. Ефимов // Успехи химии. – 1997. – Т. 66. – №5. – С.489–505.
2. Патент № 2265622 (РФ). Полимеры, содержащие в основной цепи пиррольные циклы и способ их получения / Ю.И. Мусаев, А.К. Микитаев, Э.Б. Мусаева, О.С. Хамукова.
3. Мусаев, Ю.И. Особенности синтеза и механизмы реакций получения полиарилатов, простых ароматических полиэфиров и полипирролов в неводных средах: дисс. ... д-ра хим. наук: 02.00.06. / Мусаев Юрий Исрафилович. – Нальчик., 2004. – 301 с.
4. Балаева, М.О. Синтез и свойства полимеров, содержащих в основной цепи пиррольные фрагменты: дис.… канд. хим. наук: 02.00.06. / Балаева Марина Олеговна. – Нальчик., 2017. – 158 с.
5. Гнеденков, С.В. Импедансная спектроскопия в исследовании процессов переноса заряда / С.В. Гнеденков, С.Л.Синебрюхов // Вестник ДВО РАН. – 2006. – № 5. – С. 6–16.

УДК 678.742

ОЦЕНКА ОСТАТОЧНОЙ ДЛИНЫ ДИСКРЕТНЫХ УГЛЕВОЛОКОН В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПЭИ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

Мусов И.В., Слонов А.Л., Жанситов А.А., Курданова Ж.И., Хаширова С.Ю.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М.Бербекова,
г. Нальчик, ул.Чернышевского 173
E-mail: ismel@mail.ru

Ключевые слова: полиэфиримид, углепластик, дискретные углеродные волокна, 3D-печать, модификатор вязкости.

Наиболее перспективными материалами для 3D-печати являются полимерные композиты, армированные жесткими и прочными волокнами, в частности углеродными. Давно известно, что углепластики, полученные с использованием непрерывных углеродных жгутов, имеют очень высокие физико-механические характеристики, сопоставимые даже с некоторыми металлами. Однако ограничения, связанные с самой технологией 3D-печати, затрудняют изготовление деталей с использованием непрерывных углеродных или иных волокон [1]. В связи с этим для данной отрасли большое распространение получили композиты, армированные дискретными, прерывными волокнами. Физико-механические свойства таких материалов значительно ниже, в связи с ограниченностью длины волокон, от которой напрямую зависят свойства материала, а также невозможностью регулировать их ориентацию в полимерной матрице при получении. Однако, несмотря на это, композиты, армированные дискретными углеродными волокнами, имеют ряд преимуществ перед композиционными материалами с непрерывными волокнами [2-5].

В работе проведена оценка влияния кратности экструдирования и вязкости расплава на остаточную длину дискретных углеродных волокон в композитах на основе полиэфиримида для 3D-печати. Предложена методика проведения измерения остаточной длины углеволокон в композитах. Анализ результатов полученных в ходе исследований показал, что в процессе экструзионного смешения полимерного расплава с углеродными волокнами происходит их интенсивное разрушение и значительное уменьшение длины. При этом, независимо от исходных линейных размеров углеволокон, значения их остаточной длины в композитах достаточно близки. Так у композитов полученных с добавлением углеродных волокон с исходным размером как 0,2 мм так и 3 мм, остаточная длина волокон сокращается до 80 – 120 мкм. Обнаружено, что основное разрушение волокон происходит на этапе первого экструдирования. Повторное экструдирование одного и того же материала не оказывает сильного разрушительного действия на углеродные волокна в композите. Кроме того, вязкость расплава влияет на степень разрушения волокон во время экструдирования и их остаточную длину. Выявлено что чем ниже вязкость расплава, тем больше средняя остаточная длина углеродных волокон. Применение специальных модифицирующих добавок, для понижения вязкости расплава в процессе переработки, позволяет снизить степень разрушения волокон с 60 % до 30 % и повысить физико-механические свойства композитов на 30-40%.

Литература

1. Van der Klift, F. 3D Printing of Continuous Carbon Fibre Reinforced Thermo-Plastic (CFRTP) Tensile Test Specimens / F. van der Klift, Y.Koga, A.Todoroki, M.Ueda, Y.Hirano, R.Matsuzaki // Open Journal of Composite Materials . – 2015. – Vol. 6. – № 1. – P. 18.
2. Tekinalp, H.L. Highly oriented carbon fiberepolymer composites via additive manufacturing / H.L.Tekinalp, V.Kunc, G.M.Velez-Garcia, C.E.Duty, L.J.Love, A.K.Naskar, C.A.Blue, S.Ozcan // Composites Science and Technology. – 2014. – Vol. 105. – P. 144-150.
3. Ning, F. Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling / F.Ning, W.Cong, J.Qiu, J.Wei, S.Wang // Composites Part B: Engineering. – 2015. – Vol. 80. – P. 369-378.
4. Love, L.J. The importance of carbon fiber to polymer additive manufacturing / LJ.Love, V.Kunc, O.Rios, C.E.Duty, A.M.Elliott, B.K.Post, R.J.Smith, C.A.Blue // Journal of Materials Research. – 2014. – Vol. 29. – № 17. – P. 1893-1898.
5. Ning, F. Additive manufacturing of carbon fiberreinforced plastic composites using fused deposition modeling: Effects of process parameters on tensile properties / F.Ning, W.Cong, Y.Hu, H.Wang // Journal of Composite Materials. – 2016. – Vol. 51. – № 4. – P. 451-462.

УДК 547.592.661.7

СИНТЕЗ МЕТИЛЦИКЛОАЛКИЛАЦЕТОФЕНОНОВ

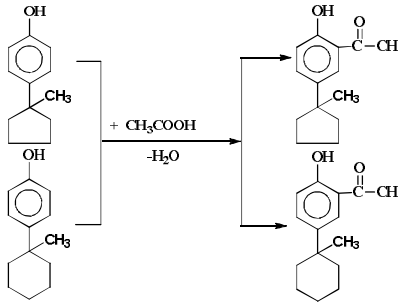
Нагиева М.В., Гейдарли Г.З.
Институт Нефтехимических процессов НАН Азербайджана, г.Баку
Азербайджанская Республика, г. Баку, пр. Ходжалы 30
e-mail: mehri.nagieva@mail.ru

Ключевые слова: пара-метилциклоалкилфенолы, уксусная кислота, нанокаталитическая система, ацилирование, 2-гидрокси-5(1-метилциклоалкил)ацетофеноны, ингибитор

Из литературных источников известно, что химические соединения, имеющие в составе ацето- и бензофеноновые фрагменты могут быть широко использованы как светостабилизаторы [1, 2].

В представленной работе приводятся результаты реакций получения 2-гидрокси-5(метилциклоалкил)-ацетофенонов на основе реакций ацилирования *n*-(1-метилциклопентил)- и *n*-(1-метилциклогексил)-фенолов с уксусной кислотой в Zn-содержащей нано-каталитической системе, и испытание полученных соединений в качестве фотостабилизаторов к полистиролу.

Ниже приведена схема реакций ацилирования *n*-(1-метилциклоалкил)-фенолов уксусной кислотой нано-каталитической системе.



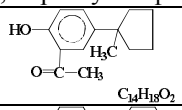
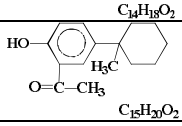
Структуры синтезированных 2-гидрокси-5(1-метилциклоалкил)ацетофенонов были подтверждены методами ИК-, ^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектроскопией, найдены физико-химические показатели.

2-Гидрокси-5(1-метилциклоалкил)-ацетофеноны в количестве 0.5% были добавлены в полистирол. Исследованы изменения оптической плотности C=O, CH_3 и CH_2 групп в зависимости времени фотооблучения.

В спектре полистирола наблюдается полоса при 1730 $см^{-1}$ относящаяся к карбонильной группе. В процессе фотооблучения полистирола без добавления стабилизатора пик при 1730 $см^{-1}$ растет с увеличением времени фотооблучения. После добавления предлагаемых нами фотостабилизаторов в течение 8-и часового фотооблучения ИК- спектры образцов практически не изменились.

В ходе исследований были проведены сравнительные испытания предложенных метилциклоацетофенонов добавленных в полистирол в количестве 0.5% масс. и известного применяемого в промышленности ингибитора – 2,4,6-третбутилфенола. В таблице приведены эффективности стабилизирующего действия (ЭДС) ингибитора и метилциклоацетофенонов.

Таблица. Эффективности стабилизирующего действия промышленного ингибитора и метилциклоацетофенонов

Ингибитор	ЭДС
2,4,6-третбутил фенол	3.2
 $C_{14}H_{18}O_2$	4.7
 $C_{15}H_{20}O_2$	4.9

Таким образом, данные испытаний свидетельствуют о том, что полученные метилциклоацетофеноны могут быть использованы как фотостабилизаторы к полистиролу.

Литература

1. Karthik G., Kulangippar F., Kulandainathan M.A. Electrochemically promoted Friedel-Crafts acylation of aromatic compounds // Tetrahedron Letters. – 2008. – Vol. 49. – No 16. – P. 2625-2627.
2. Nie L., Resasco D.E. Improving carbon retention in biomass conversion by alkylation of phenolics with small oxygenates // Applied Catalysis A-General. – 2012. – Vol.447. – P.14-21.

УДК 547.639.5+541.64

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ МЕТАЛЛО-СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКОЙ ПЛАТФОРМЫ ПИЛЛАР[5]АРЕНА И КАТИОНОВ d-МЕТАЛЛОВ

Назмутдинова В.А, Александрова Ю.И., Шурпик Д.Н., Мостовая О.А., Стойков И.И.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им.А.М.Бутлерова, Казань, 420008, ул.Кремлёвская, д. 29/1
E-mail: n-vika-art@mail.ru

Ключевые слова: пиллар[5]арены, самосборка, флуоресценция, наноматериалы, d-металлы.

В настоящее время полимеры на основе полифункциональной макроциклической платформы являются перспективными кандидатами для создания новых материалов, сочетающих в себе свойства супрамолекулярных систем и классических полимеров. Наличие металла в структуре материала может способствовать появлению различных физических свойств (окислительно-восстановительных, фотофизических, магнитных и т.д.), а также формированию сложной пространственной координации и организации структуры, что может позволить получать наночастицы с заранее заданными свойствами.

В связи с этим большое количество исследований на сегодняшний день направлено на синтез и изучение новых производных класса парациклофанов – пиллар[n]аренов, синтезированных впервые в 2008 году исследовательской группой из Японии под руководством Тамоки Огоши. Пиллар[5]арены проявили себя как универсальные макроциклические лиганды благодаря таким уникальным характеристикам, как легкость синтеза и функционализации макроциклической платформы, контролируемый размер макроциклической полости, способность к селективному связыванию молекул гостей.

В данной работе были синтезированы новые деказамещенные производные пиллар[5]арена, содержащие 2-, 4-тиапиридиновые и тиафенольные фрагменты. Структура полученных макроциклов была доказана и охарактеризована с помощью современных физических методов (ИК, ЯМР ^{1}H, ^{13}C спектроскопия, MALDI масс-спектрометрия).

Методом электронной спектроскопии поглощения с помощью статистической модели BindFit были установлены количественные характеристики взаимодействия макроцикла, содержащего 4-тиапиридиновые фрагменты, с катионами Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Pd^{2+}, Cu^{+}. Были определены величины констант ассоциации ($K_{acc.}$=727-2549565). Наиболее стабильный комплекс формировался при взаимодействии производного пиллар[5]арена, замещенного фрагментами 4-тиапиридина, с катионами Pd^{2+}.

Методом динамического светорассеяния было подтверждено образование нанометровых агрегатов в случае комплекса пиллар[5]арена, содержащего фрагменты 4-тиапиридина с катионом Cu(I) (72 нм, PDI=0.033), а также с катионом Cd(II) (56 нм, PDI=0.126). Было показано разгорание флуоресценции при формировании наноагрегатов данного макроцикла только в присутствии катионов Cu(I) со свойствами AIE (aggregation-induced emission) как в растворе, так и в твёрдом состоянии.

Таким образом, были синтезированы новые производные пиллар[5]арена, введением тиапиридиновых и тиафенольных фрагментов, что позволило получить металлоорганические супрамолекулярные наноагрегаты с катионами d-металлов, которые можно использовать в разработке и создании новых наноматериалов с потенциальными сенсорными свойствами.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-2499.2020.3).

УДК 547

КОМПОЗИТНЫЕ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ КОЛЛАГЕНОВ РАЗНЫХ ТИПОВ ДЛЯ ЗАДАЧ ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ

Нащекин А.В.[1], Лихачев А.И.[1], Луконина О.А.[2], Сироткина М. Ю.[2], Нащекина Ю.А.[2]
[1]Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
г. Санкт-Петербург, 194021, ул. Политехническая, д.26
[2]Институт цитологии Российской академии наук, г. Санкт-Петербург, 194064, Тихорецкий пр., д.4
E-mail: nashchekin@mail.ioffe.ru

Ключевые слова: коллагены I и IV типов, мезенхимные стромальные клетки костного мозга человека.

С начала 20-го века коллаген широко изучается в большом количестве исследовательских лабораторий и находит активное применение в качестве материала для имплантации. Это главный опорный гликопротеин, присутствующий во внеклеточном матриксе и в соединительной ткани, и поддерживающий их структурную целостность. Коллаген является самым распространенным белком у человека, занимая одну треть от общего содержания белков и составляет три четверти сухой массы кожи.

К настоящему времени описано 28 различных типов коллагенов. Различия между этими типами определяются локализацией, выполняемыми функциями, особенностями сборки основной полипептидной цепи. Коллагены встречается в коже, костях, хрящах, базальной мембране, гладких мышцах, при этом большая часть тканей представляет собой смесь различных типов. Основную долю коллагенов в организме составляют коллагены I, II, III и IV типов. В связи с эти, наибольший интерес для тканевой инженерии представляют материалы на основе именно комплекса коллагенов различных типов. В организме коллагены различных типов распределены в строго определенном порядке, задаваемом клетками, которые синтезируют белки внеклеточного матрикса и определяют структуру ткани. Целью настоящего исследования было создание различных композитных матриц на основе I и IV типов, исследование их стабильности и совместимости с клетками.

Коллаген I типа выделяли из сухожилий крысиных хвостов методом кислотной экстракции, коллаген IV типа - из плаценты человека. Структура коллагена была подтверждена методом электрофореза. Исследуемые далее композитные матрицы были получены двумя способами: путем смешивания коллагенов I и IV типов, а также путем их послойного нанесения. Для стабилизации композитных материалов белки были обработаны сшивающим агентом 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимида [1]. Влияние способа формирования композитных матриц, а также сшивающего агента оценивали по результатам культивирования мезенхимных стромальных клеток костного мозга человека на поверхности полученных композитных матриц.

В результате работы было показано, что при исследовании процесса деградации композитных матриц наименьшую скорость деградации наблюдали у матриц, сформированных при послойном нанесении белков. При использовании сшивающего агента лучшие результаты наблюдали также у композитных матриц, полученных послойным нанесением белков. Добавление сшивающего агента не приводило к улучшению механической прочности композитных матриц, сформированных послойных нанесением. В то же время, присутствие сшивающего агента повышало стабильность матриц, полученных смешиванием коллагенов I и IV типов, особенно на 3 и 7 сутки процесса деградации. При оценке цитотоксичности количество жизнеспособных клеток, культивируемых на композитных матрицах, выше по сравнению с числом клеток, культивируемых на матрицах на основе чистого коллагена. Причем количество клеток на матрицах, сформированных смешиванием белков - выше. Добавление сшивающего агента при формировании композитных матриц, полученных смешиванием белков не повлияло на жизнеспособность клеток, но увеличило количество клеток на матрицах, полученных методом послойного нанесения белков.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (соглашение № 21-74-20120).

Литература

1. Нащекина Ю.А., Луконина О.А., Михайлова Н.А. Химические сшивающие агенты для коллагена: механизмы взаимодействия и перспективность применения в регенеративной медицине // Цитология – 2020 -Т. 62 -№ 7 -С. 1–13

УДК 547

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ЗАДАЧ ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ

Нащекина Ю.А.[1], Трусова Н.А.[1], Консон В.А.[1], Нащекин А.В.[2], Никонов П.О.[1]
[1]Институт цитологии Российской академии наук, г. Санкт-Петербург, 194064, Тихорецкий пр., д.4
[2]Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
г. Санкт-Петербург, 194021, ул. Политехническая., д.26
**E-mail: nashchekina.yu@mail.ru*

Ключевые слова: коллаген, гиалуроновая кислота, карбоксиметилцеллюлоза, метилцеллюлоза, мезенхимные стромальные клетки.

Одним из актуальных направлений исследований в современной регенеративной медицине и биологии является поиск и разработка новых биодеградируемых и биосовместимых материалов. Используемые для этих целей материалы, в первую очередь, должны обладать высокой биосовместимостью. Коллаген — фибриллярный белок, составляющий основу соединительной ткани организма человека (сухожилия, кости, хрящи, дерма и т. п.), обеспечивающий её прочность и эластичность. В фармацевтической и медицинской промышленности коллаген I типа нашел широкое применение как основа различных лекарственных форм. Однако самая распространенная и удобная форма его использования – гели. На данный момент проводится множество поисковых исследований по применению коллагеновых гелей в тканевой инженерии [1]. Анализ имеющихся данных позволяет заключить, что использование матриц на основе чистого коллагена ограничено нестабильностью их механических свойств [2].

Целью настоящего исследования является формирование композиционных гелей на основе коллагена, карбоксиметилцеллюлозы, метилцеллюлозы и гиалуроновой кислоты, а также изучение их стабильности и взаимодействия с мезенхимными стромальными клетками костного мозга.

Для улучшения механических характеристик коллагеновых гелей в процессе их приготовления добавляли карбоксиметилцеллюлозу и метилцеллюлозу. Стабильность коллагеновых гелей в результате добавления таких сшивающих агентов как: глутаровый альдегид, карбодиимиды, фитиновая кислота, а также путем воздействия на коллагеновые матрицы УФ-облучением, оценивали методом Лоури. Также было исследовано влияние состава композитных гелей на жизнеспособность мезенхимных стромальных клеток костного мозга.

В результате работы было показано, что с увеличением времени УФ-облучения деградация коллагеновых гелей сначала растет, а затем уменьшается, и наблюдается обратный эффект – их сшивание. Показано, что оптимальное время воздействия фитиновой кислоты на коллаген – 30 минут. Коллагеновые гели, содержащие фитиновую кислоту, намного стабильнее исходных (гель с 1% фитиновой кислотой деградировал за сутки почти в два раза медлннее, чем обычный гель без модификации). Минимальная скорость деградации коллагеновых гелей наблюдали при добавлении глутарового альдегида в концентрации 5 мас. %. Для 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимида и N-гидроксисукцинимида минимальная скорость деградации была при концентрации 3 мас. %.

При культивировании клеток на модифицированных сшивающими агентами коллагеновых гелях было обнаружено, что глутаровый альдегид даже в небольших концентрациях оказывает токсическое влияние на клетки. Присутствие 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимида и N-гидроксисукцинимида не оказывало токсического влияния на культивируемые клетки.

Стабильность гелей удалось достичь при формировании композитных матриц на основе коллагена при добавлении карбоксиметилцеллюлозы и метилцеллюлозы. Композитные гели не контрактируют, т.е. не уменьшаются в объеме в процессе культивирования клеток, в отличие от гелей на основе чистого коллагена. Также было продемонстрировано, что такие композитные гели не оказывают токсического влияния на культивируемые клетки.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 20-03-00400_а).

Литература

1. Нащекина Ю.А., Юдинцева Н.М., Никонов П.О., Иванова Е.А., Смагина Л.В., Воронкина И.В. Влияние концентрации коллагенового геля на функциональную активность мезенхимных стромальных клеток костного мозга» Клеточные технологии в биологии и медицине // Клеточные технологии в биологии и медицине - 2017 -№ 1 -С. 12-18.
2. Нащекина Ю.А., Луконина О.А., Михайлова Н.А. Химические сшивающие агенты для коллагена: механизмы взаимодействия и перспективность применения в регенеративной медицине // Цитология – 2020 -Т. 62 -№ 7 -С. 1–13

УДК 678:62.07

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ НИЗКОЧАСТОТНОЙ МОДУЛЯЦИИ НА СВОЙСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Негров Д.А., Путинцев В.Ю.
Омский государственный технический университет
E-mail: putintsev_vit@mail.ru

Ключевые слова: ПТФЭ, ультразвуковое воздействие, низкочастотная модуляция, интенсивность массового изнашивания.

В качестве материалов триботехнического назначения широко применяются полимерные материалы. Для изготовления деталей узлов трения (подшипники скольжения, подвижные вакуумные уплотнения, втулки, сальники) наиболее предпочтительным комплексом свойств обладает политетрафторэтилен (ПТФЭ) [1]. Разработка новых методов получения материалов обеспечивающих долговечность и износостойкость узлов трения, является актуальной проблемой современной науки о материалах. Целью данной работы является повышение механических и триботехнических свойств ПТФЭ за счет введения ультразвуковых колебаний с одновременно наложенной низкочастотной амплитудной модуляцией.

Объектом исследования является политетрафторэтилен марки ПН-20. Образцы для проведения исследований изготовлены по технологии холодного прессования. Для сравнения механических и триботехнических свойств были изготовлены образцы по трем технологическим режимам: при первом режиме проводится традиционное прессование без внешнего энергетического воздействия. Второй режим заключается в воздействие ультразвуковых колебаний 17000 Гц. Третий режим – ультразвуковые колебания 17000 Гц с одновременно наложенной низкочастотной модуляцией 100 Гц. Образцы для исследований изготавливали на установке, состоящей из гидравлического пресса ГМС-50, ультразвукового генератора УЗГ-6М, магнитострикционного преобразователя ПМС-15А-18. Ступенчатая термическая обработка образцов проводилась в программируемой печи СНОЛ 7/10. Для определения механических свойств использовалась машина для испытаний Zwick Roell BT2. Твердость материала определялась по Шору с помощью твердомера TBP-D (шкала D). Определение триботехнических характеристик проводилось на машине трения УМТ-2168.

Повышение износостойкости на этапе прессования за счет режима ультразвукового воздействия с одновременно наложенной низкочастотной модуляцией (рис. 1), возможно связано с изменением надмолекулярной структуры, усилением межмолекулярного когезионного взаимодействия частиц порошка, уменьшению пор за счет наложения акустических волн разной частоты.

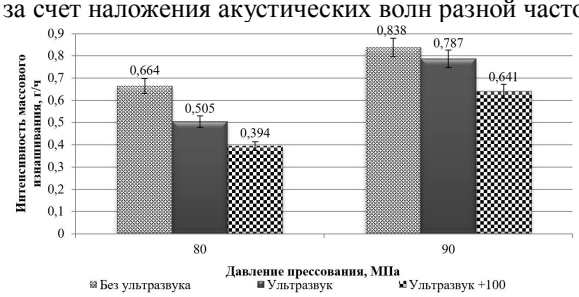


Рисунок 1. Зависимость интенсивности массового изнашивания от давления прессования

В результате проведенных исследований установлено, что технологический режим прессования ПТФЭ с применением ультразвукового воздействия частотой 17 кГц и одновременно наложенной низкочастотной амплитудной модуляцией 100 Гц (время прессования 60 секунд, давление прессования 80 МПа) позволяет повысить механические свойства ПТФЭ: предел прочности при растяжении на 15%, относительное удлинение на 13%, модуль упругости на 8%, твердость на 12%, при этом интенсивность массового изнашивания снижается на 40%, а коэффициент трения на 27%.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-33-90109.

Литература

1. Negrov, D.A. A new method of manufacturing products from polymeric composite materials / D.A. Negrov, E.N. Eremin, A.A. Novikov, V.Y. Putintsev // AIP Conference Proceedings. – 2020. P. 040013.

УДК 541.64:542.06:541.135/.135.5

ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ИОНОМЕРЫ В КАЧЕСТВЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ ГЕЛЬ-ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Низамов А.А.[1], Давлетбаева И.М.[1], Баймуратова Г.Р.[2], Юдина А.В.[2], Ярмоленко О.В.[2], Сазонов О.О.[1]

[1]Казанский национальный исследовательский технологический университеит, г. Казань, ул. Карла Маркса д.68

[2]Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Московская обл., пр. ак. Семенова д. 1

E-mail: nizamov564@mail.ru

Ключевые слова: литиевые источники тока, ионная проводимость, полимерный гель-электролит, аминоэфиры *орто*-фосфорной кислоты, полиуретановые иономеры.

В настоящее время литиевые источники тока (ЛИТ) благодаря высокому комплексу своих характеристик перед другими видами электрической энергии нашли широкое применение в таких портативных устройствах, как мобильные телефоны, ноутбуки, планшеты. Основным элементом литиевых источников тока, определяющих энергоемкость системы, являются электролиты [1]. В последнее время одним из направлений усовершенствования ЛИТ, в частности повышения их безопасности и срока службы, является замена традиционно используемого жидкого электролита, представляющего собой раствор соли лития в органическом растворителе, на полимерные гель-электролиты (ПГЭ), которые, в свою очередь, состоят из полимерной матрицы, пропитанной жидким электролитом. В связи с этим, создание ПГЭ, проявляющих ионную проводимость, близкую к проводимости жидких электролитов (10^{-3}-10^{-2} См/см при 20 °С) является актуальной задачей.

В данной работе на основе полиизоцианатов алифатической природы и модифицированных фталевым ангидридом (ФА) аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты (АЭФК), были синтезированы и исследованы полиуретаны иономерной природы (АЭФК-ФА-ПУ) в качестве полимерной матрицы для ПГЭ. Было установлено, что внедрение ароматического карбоксилсодержащего фрагмента в разветвлённую структуру АЭФК, исследованных в работе [2], приводит к повышению ионной проводимости АЭФК-ФА-ПУ в сравнении с АЭФК-ПУ более чем в 3 раза. Высокие значения проводимости (~$2\cdot10^{-3}$ См/см) наблюдаются при относительно низком содержании фталевого ангидрида.

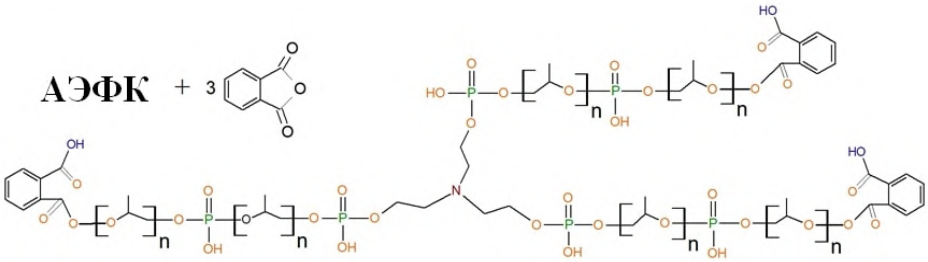


Схема взаимодействия АЭФК с ФА

Установлено, что проявление высоких значений ионной проводимости для АЭФК-ФА-ПУ обусловлено образованием центров макромолекулярной упаковки, которые в результате кооперативного эффекта приводят к значительным изменениям процессов надмолекулярной организации этих полимеров. Особенности надмолекулярной структуры АЭФК-ФА-ПУ являются причиной увеличения объемов катион-проводящих каналов и подвижности ионов Li^+ в полимерной матрице.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 19-19-00136.

Литература

1. Баскакова Ю.В., Ярмоленко О.В., Ефимов О.Н. Полимерные гель-электролиты для литиевых источников тока // Успехи химии. – 2012. – Т. 81. – № 4. – С. 367-380.
2. Davletbaeva, I.M. Polyurethane ionomers based on amino ethers of *orto*-phosphoric acid / I. M. Davletbaeva, O.O. Sazonov, A.R. Fazlyev, R.S. Davletbaev, S.V. Efimov, V.V. Klochkov // **RSC Advances**. – 2019. – Vol. 9, No. 32. – P. 18599-18608.

УДК 691.175:536.4

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА КИНЕТИКИ НАКОПЛЕНИЯ ПОВРЕЖДЕНИЙ В СТРУКТУРЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ НАТУРНЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ И РАСТЯГИВАЮЩИХ НАГРУЗОК

Низина Т.А., Низин Д.Р., Канаева Н.С., Порватова А.А., Березенцева А.А.
Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, г. Саранск, ул. Большевистская, 68
E-mail: nizinata@yandex.ru

Ключевые слова: эпоксидные полимеры, кривые деформирования, предел прочности при растяжении, относительное удлинение при растяжении, фрактальный анализ, удельный показатель накопления повреждений.

Полимеры и композиционные материалы на их основе широко применяются во многих отраслях промышленности, в т.ч. в машиностроении, строительстве, электронике, при производстве труб, резервуаров и т.д. В последние годы наблюдается непрерывный рост мирового рынка полимерных композиционных материалов. В области строительства полимерные материалы и композиты на их основе наиболее широко используются в виде лакокрасочных материалов, грунтовок, пропиточных и заливочных компаундов, клеев и др. Полимерные составы активно применяются в качестве защитно-декоративных покрытий для повышения несущей способности и долговечности строительных изделий и конструкций, эксплуатируемых в условиях действия агрессивных факторов, в том числе климатических.

Из опыта эксплуатации защитно-декоративных покрытий в условиях натурных климатических факторов известно, что старение полимеров происходит в условиях циклического воздействия как факторов окружающей среды, так и механических нагрузок. При этом наблюдаемый разброс физико-механических показателей связан как с необратимым изменением свойств, вызванным деградацией поверхностных слоёв изделия, фотодеструкцией и химическими превращениями полимерной матрицы, так и обратимыми изменениями, обусловленными процессами сорбции и десорбции влаги из окружающей среды. Как следствие, оценка вклада обратимых и необратимых составляющих в результирующее значение изменений свойств полимерных материалов в процессе натурного климатического старения представляет собой важную задачу.

Изучено изменение упруго-прочностных показателей и кинетики накопления повреждений в эпоксидных полимерах под действием растягивающих нагрузок в контрольном состоянии и после натурного климатического воздействия в течение 45, 90, 180, 270 и 360 суток. В качестве объектов исследования выступали полимеры на основе эпоксидных смол ЭД-20, Этал-247 и Этал-370, отверждаемых Этал-1440. Установлено, что наибольшей стабильностью свойств под действием натурного климатического воздействия обладает полимер на основе эпоксидной смолы Этал-247. Предложен удельный показатель, позволяющий количественно оценивать суммарное число повреждений на единицу прочности, накопление которого приводит к разрушению полимеров. Расчет кинетики накопления повреждений осуществлялся на основе авторской методики, основанной на использовании методов фрактального анализа кривых деформирования образцов полимерных материалов при растяжении [1-4]. Используемый подход заключается в определении координат «критических» точек кривых деформирования, для которых значения индексов фрактальности, рассчитываемых по предшествующим малым временным интервалам с помощью метода наименьшего покрытия, составляли менее 0,5. Получены аппроксимирующие зависимости, описывающие взаимосвязь между удельным показателем и пределом прочности эпоксидных полимеров при растяжении.

Литература

1. Низина Т.А., Селяев В.П., Низин Д.Р. Климатическая стойкость эпоксидных полимеров в умеренно континентальном климате: монография. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2020. – 188 с.
2. Nizina T.A., Nizin D.R., Kanaeva N.S., Kuznetsov N.M., Artamonov D.A. Applying the Fractal Anaysis Methods for the Study of the Mechanisms of Deformation and Destruction of Polymeric Material Samples Affected by Tensile Stresses // Key engineering materials. 2019. Vol. 799. Pp. 217–223.
3. Nizina T.A., Nizin D.R., Kanaeva N.S. Statistical Analysis of the Frequency of Damage Accumulation in the Structure of Epoxy Composites Under Tensile Loads // Lecture Notes in Civil Engineering. 2020. Vol. 95. Pp. 1–8.
4. Nizina T. A., Selyaev V.P., Nizin D.R., Kanaeva N.S. Quantitative analysis of the kinetics of damage accumulation in the structure of polymer materials under tension. Construction and reconstruction. 2020. Vol. 2. Pp. 77–89.

УДК 621.798.18 + 664.8.038.7

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЖИРА ЛИЧИНОК ЧЕРНОЙ ЛЬВИНКИ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК БИОКОМПОЗИТА КАЗЕИНАТ НАТРИЯ/АГАР-АГАР/ГЛИЦЕРИН

Новикова (Захарова) М.В., Рубан А.А., Костин А.А.

Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых добавок - филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, Санкт-Петербург, 191014, Литейный проспект д.55

E-mail: mariazakharova@bk.ru

Ключевые слова: жир насекомых, съедобные пленки, биокомпозит, казеинат натрия, агар-агар

Повышение спроса на безопасные продукты питания высокого качества с длительным сроком хранения привело к увеличению количества исследований в области разработки съедобной упаковки в виде пленок и покрытий на основе биополимеров, таких как белки (желатин, казеин, и др.) и полисахариды (агар-агар, крахмал, хитозан и др.). Казеинат натрия представляет собой продукт экструзивной переработки казеина раствором гидроксида натрия. Пленки казеината натрия имеют высокую питательную ценность, высокие органолептические и механические свойства [1], но для получения качественных материалов необходимо использовать высокие концентрации казеината (5-15 масс.%), что значительно увеличивает их конечную стоимость и время получения пленок. Агар-агар является смесью агарозы и агаропектина, материалы на его основе обладают высокой механической прочностью даже при низких концентрациях (1-3 масс.%). Смешение казеината натрия и агар-агара в соотношении 75/25 масс.%/масс.% позволило получить пленки со средней толщиной 35 мкм при концентрации полимеров 1 масс.%. В качестве пластификатора был использован глицерин в количестве 30 масс.%, от массы биополимеров. Тем не менее, пленки на основе смеси казеината натрия и агар-агара сильно чувствительны к влаге, а их механические свойства значительно ниже, чем у синтетических упаковочных пленок.

Введение жиров и масел в биополимерные пленки приводит к повышению гидрофобности готовых материалов, снижению их паропроницаемости и повышению механических свойств. Жир личинок черной львинки отличается низкой стоимостью, по сравнению с растительными маслами и животными жирами, используемыми при изготовлении биокомпозитов, состоит преимущественно из насыщенных жирных кислот и съедобен для человека [2]. Исходя из этого, целью работы было провести оценку влияния добавки жира личинок черной львинки на эксплуатационные характеристики пленок биокомпозита казеинат натрия/агар-агар/глицерин.

Пленки биокомпозитов получали литьем пленкообразующих растворов с различным содержанием жира насекомых от 0 до 20 масс.%, с шагом 5 масс.% от массы биополимеров, на подложку с последующей сушкой. Перед введением в пленкообразующий раствор жир предварительно эмульгировали в водном растворе соевого лецитина при скорости перемешивания 20 000 об/мин в течение 15 минут. Введение эмульсии жира насекомых привело к снижению вязкости системы в среднем на 20 %, при содержание жира 5-15 масс.%, по сравнению с контрольным раствором, что может облегчить формование материала в процессе его производства. Фотографии пленок, сделанные на оптическом микроскопе, показали наличие частиц жира небольшого размера и их агломератов, причем количество агломератов уменьшается с увеличением концентрации жира. Небольшая добавка жира 5 масс.% снизила прочность и эластичность пленок на разрыв в два раза до 10,3 МПа и 2 %, по сравнению с контрольный образцом. Дальнейшее увеличение содержания жира привело к повышению механической прочности до 18,3 МПа и эластичности до 5 % при содержании жира 20 масс.%.

Литература

1. Valentino M. Active biopolymer coating based on sodium caseinate: physical characterization and antioxidant activity / M. Valentino, S. Volpe, F.A.D. Giuseppe, S. Cavella, E. Torrieei // Coatings. – 2020. – V.10, No. 8. – 706. – P.1-12.
2. Delicato C. Consumers' perception of bakery products with insect fat as partial butter replacement / C. Delicato, J.J. Schouteten, K. Dewettinck, X. Gellynck, D.A. Tzompa-Sosa // Food Quality and Preference. – 2020. - V.79. – P.1-9.

УДК 620.1.2

РАЗМЕРОСТАБИЛЬНЫЕ ГИБРИДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Обверткин И.В., Пасечник К.А., Власов А.Ю.
Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, Красноярск, 660037, проспект им. газеты «Красноярский рабочий», д. 31, а/я 1075
E-mail: +79632609742@yandex.ru

Ключевые слова: Наноструктурированные композиционные материалы, углеродные нанотрубки, термомеханические характеристики.

Для конструкций, требующих высокую точность размеров в широких интервалах температур необходимы материалы с около нулевым коэффициентом линейного термического расширения. В отличие от традиционных материалов, структура композиционного материала может быть спроектирована таким образом, чтобы задать необходимые физико-механические и термомеханические свойства. Это может быть реализовано подбором компонентов, обладающих необходимыми свойствами, направленной модификацией компонентов, изменяя целевые свойства, а так же за изменения структуры материала. В работе предложен системный подход созданию композиционного материала с заданным термических расширением, а так же рассмотрено влияние модификации полимерной матрицы на свойства композиционного материала и их устойчивость при дезориентации углов армирования.

На сегодняшний момент известны материалы с около нулевым тепловым расширение, которые являются перспективными для аэрокосмической, электронной, криогенной и других областях промышленности, где конструкции эксплуатируются при больших перепадах температур. Однако большинство известных материалов не обладает стабильными термомеханическими свойствами в широком диапазоне температур, либо имеют физико-механические свойства, не удовлетворяющие требования некоторых приложений [1]. Альтернативным способом является создание композиционного материала на основе компонентов, обладающих как отрицательным, так и положительным тепловым расширением [2]. Оптимизация структуры композиционного материала позволит создавать материалы, обладающие необходимыми физико-механическими свойствами при около нулевом температурном расширении. Однако технологические ошибки, в частности дезориентация волокон приводит к снижению размеростабильности изделия [3,4].

Нами было выдвинуто предположение, что при модификации полимерной матрицы композиционного частицами с высоким модулем упругости и отрицательным КЛТР, структура композиционного материала будет обладать большой устойчивостью к технологическим ошибкам. Предположение основано на том, что модификации частицами с подобными свойствами, мы снижаем разницу между свойствами армирующего и связующего материала [5].

В ходе выполнения данной работы были получены материалы со средним КЛТР равным $3{,}7*10^{-8}$ в исследуемом температурном диапазоне. А так же продемонстрировано, что модификация полимерной матрицы способна уменьшить влияние дезориентации углов на размеростабильность материала.

Благодарность

Данная работа выполнена коллективом научной лаборатории “Интеллектуальные материалы и конструкции” в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на реализацию проекта “Разработка многофункциональных умных материалов и конструкций на основе модифицированных полимерных композиционных материалов, способных функционировать в экстремальных условиях” (Проект № FEFE-2020-0015).

Литература

1. Yang C. et al. Effects of the liquid phase content on the microstructure and properties of the ZrW2O8 ceramics with negative thermal expansion fabricated by the cold sintering process // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. Vol. 40, № 15. P. 6079–6086.
2. Badrinarayanan P., Rogalski M.K., Kessler M.R. Carbon fiber-reinforced cyanate ester/nano-ZrW 2O 8 composites with tailored thermal expansion // ACS Appl. Mater. Interfaces. American Chemical Society, 2012. Vol. 4, № 2. P. 510–517.
3. Tanaka S. et al. Statistical evaluation on the out-of-plane thermal deformation of CFRP laminates due to fiber orientation error // ECCM 2018 - 18th European Conference on Composite Materials. 2020.
4. Liu Q. et al. Influence of the Ply Angle Deviation on the Out-of-Plane Deformation of the Composite Space Mirror // Appl. Compos. Mater. 2019. Vol. 26, № 3. P. 897–911.
5. Kazakov I.A., Krasnovskii A.N., Kishuk P.S. The influence of randomly oriented CNTs on the elastic properties of unidirectionally aligned composites // Mech. Mater. 2019. Vol. 134. P. 54–60.

УДК 547-31/-39

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИЭПИХЛОРГИДРИНА С ТИОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Омарова В.П.[1], Родионова А.П.[1], Пестов А.В.[1,2]
[1]Институт органического синтеза УрО РАН, 620108, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 22
[2]Уральский федеральный университет, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
E-mail: omarovalera@list.ru

Ключевые слова: полиэпихлоргидрин, тиосалициловая кислота, полимераналогичные реакции, синтез в геле.

Промышленные хлорорганические отходы относятся к первому и второму классу опасности и представляют значительную экологическую угрозу, поэтому на сегодняшний день перед научным обществом стоит актуальная задача – решение проблемы переработки полимерных отходов. Вариантом решения этой проблемы является химическая модификация хлорорганических полимеров путем полимераналогичных превращений. Одним из таких полимеров является полиэпихлоргидрин (ПЭХГ) - важнейший многотоннажный и дешевый конструкционный полимер, поэтому количество ПЭХГ-содержащих отходов непрерывно растет. Дополнительное функционализирование ПЭХГ формирует у материала ряд полезных свойств. Известно, что можно получить гели модифицированного ПЭХГ с высокой ионной проводимостью [1]. Одной из междисциплинарных задач химии и материаловедения является поиск новых путей химической модификации ПЭХГ, которые позволили бы получать новые полезные материалы на основе конструктивной переработки ПЭХГ.

Данная работа посвящена разработке метода функционализирования полиэпихлоргидрина тиосалициловой кислотой с максимальной степенью замещения с целью расширения методов химической переработки отходов полиэпихлоргидрина путем полимераналогичных превращений. Для этого взаимодействие полиэпихлоргидрина с тиосалициловой кислотой осуществляли в геле полимера при нагревании.

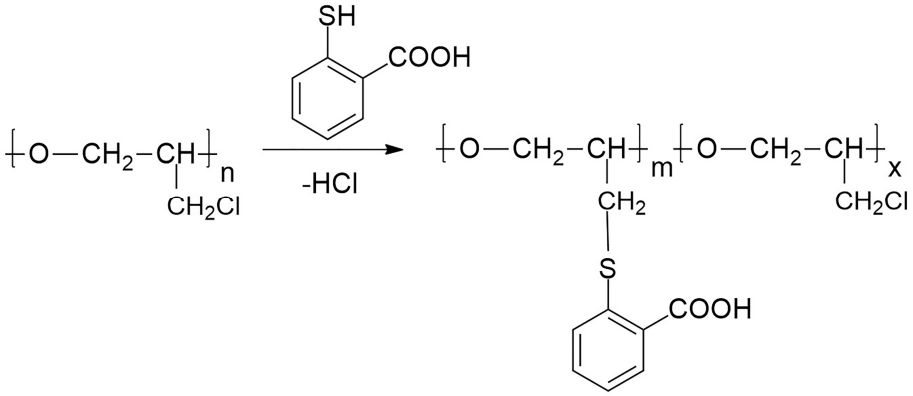


Рисунок 1. Схема взаимодействия ПЭХГ с тиосалициловой кислотой.

Степень функционализации рассчитывали из данных элементного анализа полученных образцов, строение устанавливали с помощью данных ИК-Фурье спектроскопии и термогравиметрии с ИК-идентификацией продуктов разложения. Данный метод позволяет получать модифицированные образцы полиэпихлоргидрина с степенью функционализации до 0.58 в зависимости от мольного соотношения реагентов и условий протекания. Возможность варьирования условий реакции позволяет контролировать степень замещения хлора в полученном продукте и, соответственно, его свойства, что создаёт прочную основу для разработки материалов различного практического назначения.

Литература

1. Naga, Naofumi; Kawakami, Daisuke// Journal of the Electrochemical Society – 2019 - №12 - 916-919

УДК 541.64

НОВЫЕ ПОЛИЭФИРИМИДЫ НА ОСНОВЕ ДИЭТИЛТОЛУИЛЕНДИАМИНА: СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

Орлова А.М.[1], Цегельская А.Ю.[1], Алентьев А.Ю.[2], Кузнецов А.А.[1]
[1]Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, ул. Профсоюзная, 70, Москва, 117393 Россия
[2]Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский пр.,29, Москва, 119991 Россия
E-mail:orlova_am@ispm.ru

Ключевые слова: поликонденсация, полиимиды, мембранное газоразделение, проницаемость

Ароматические полиимиды (ПИ) являются важным классом полимеров, которые используют в качестве газоразделительных мембран, за счет их высокой селективности газо- и пароразделения [1]. Высокая селективность связана с особенностями упаковки макромолекул ПИ, которые обусловлены наличием в их структуре сопряженных гетероароматических фрагментов и сильным межмолекулярным взаимодействием. Однако эти же факторы обуславливают низкую проницаемость. Поэтому для мембран на основе ПИ существует такая нерешенная проблема, как преодоление компромиссного соотношения между газопроницаемостью и селективностью. Одним из способов получения высокопроницаемых ПИ является использование «жестких» мономеров, а также мономеров с объемными заместителями, введение которых приводит к уменьшению плотности упаковки цепи и увеличению свободного объема из-за ослабления межцепных взаимодействий [2]. С другой стороны, множество работ посвящено синтезу таких ПИ, в которых сочетается как введение гибких связей, так и объемных боковых заместителей с целью достигнуть баланса между высокой проницаемостью с сохранением хорошей селективности [3]. Однако, низкая реакционная способность сильно замещенных мономеров может создавать трудности в получении высокомолекулярных ПИ стандартными методами синтеза.

В настоящей работе синтезировали серию полиэфиримидов (ПЭИ) нового строения на основе стерически затрудненного диэтилтолуилендиамина (ДЭТДА) с участием различных ароматических диангидридов тетракарбоновых кислот одностадийным методом высокотемпературной поликонденсации в расплаве бензойной кислоты (БК), который является слабо чувствительным к реакционной способности мономеров [4]. Структуру полученных ПЭИ подтвердили методами ИК- и ^{1}H ЯМР-спектроскопии. Синтезированные полимеры растворимы в широком ряду органических растворителей и образуют прочные пленки с пределом прочности при разрыве до 68 МПа и удлинением при разрыве до 89 %. ПЭИ демонстрируют стойкость к термоокислительной деструкции до 400°C, а также имеют высокие температуры стеклования (до 292 °C). По результатам исследования газотранспортных свойств серии ПЭИ было установлено, что изменение бисфенольного фрагмента в ряду ПЭИ с двухшарнирными фрагментами не вносит значительного вклада в изменение газоразделительных характеристик.

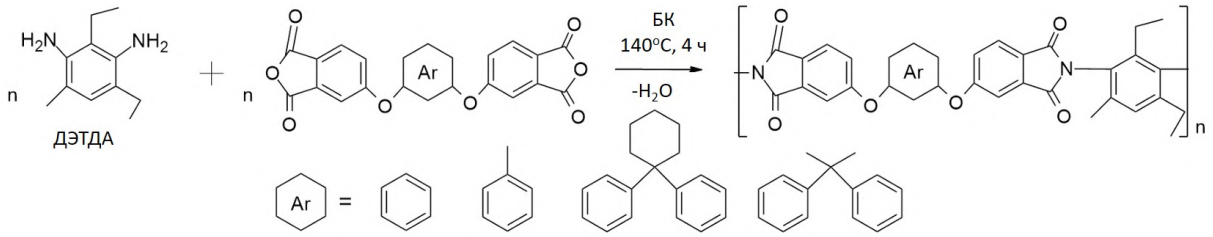


Рисунок 1. Схема синтеза ПЭИ на основе диамина ДЭТДА.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-03-00820) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. Ohya H., Kudryavsev V. V., Semenova S. I. Polyimide membranes: applications, fabrications and properties. – CRC Press, 1997.
2. Kuznetsov A. A. et al. Polyimides Based on the Diethyltoluenediamine Isomer Mixture: Synthesis and Gas Transport Properties //Membranes and Membrane Technologies. – 2019. – Vol. 1. – №. 5. – P. 316-322.
3. Belov N. et al. New poly (ether imide) s with pendant di-tert-butyl groups: Synthesis, characterization and gas transport properties //Separation and Purification Technology. – 2019. – Vol. 217. – P. 183-194.
4. Kuznetsov A.A. One-pot polyimide synthesis in carboxylic acid medium // High Perform Polym. – 2000. – Vol. 12. – №. 3. – P. 445-460.

УДК 621

ВЫБОР МЕТОДОВ И МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ РЕБЕР ЖЕСТКОСТИ В КУЗОВНЫХ ДЕТАЛЯХ МАШИН, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Панкратьев Д.Д.
Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ), г. Москва, Ленинградский пр., 64
E-mail: danpank@mail.ru

Ключевые слова: полимерные материалы, композиционные материалы, ребра жесткости, кузовные детали, углепластик.

С каждым годом применение полимерных композиционных материалов (ПКМ) в машиностроении возрастает. На замену традиционным конструкционным материалам, приходят новые, современные ПКМ на основе волокнистых наполнителей. Основным преимуществом данных материалов является оптимальное соотношение деформационно-прочностных и весовых характеристик [1-2]. Но в настоящее время стандартизированных методов по изготовлению ребер жесткости в деталях машин из ПКМ не существует. Целью данного исследования является анализ различных способов изготовления ребер жесткости в деталях машин из ПКМ.

В настоящее время в машиностроении используется два основных материала для создания ребер жесткости и два способа их создания в деталях из ПКМ. В качестве материалов для создания ребер жесткости могут использоваться закладные элементы из тканных наполнителей (идентичных материалу из которых осуществляется формование детали) или металлические элементы. Независимо от технологических методов изготовления изделий из ПКМ, создание ребер жесткости может осуществляться в процессе формования изделия, либо ребра могут приформовываться после изготовления конструкции.

Изготовление ребер жесткости из метала с последующей приформовкой после изготовления изделия, является одним из наиболее простых способов. Но данный метод имеет большую трудоемкость. Кроме того, так как ребро жесткости приформовываться отдельно, это значительно снижает надежность готового изделия. Еще один главный недостаток данного метода заключается в том, что метал (из которого изготовлено ребро жесткости) контактирует с окружающей средой и может подвергаться коррозии.

Избежать это можно вторым способом, когда металлическое ребро жесткости закладывается в изделие в процессе его формования. Данный способ не требует предварительной подготовки. При реализации данного способа обеспечивается оптимальное соотношение затрат и качества готового изделия. Но закладка металлических ребер жесткости в процессе формования изделия занимает достаточно много времени, так как сначала необходимо изготовить металлическое ребро жесткости, а только потом уже формовать деталь.

Методы изготовления ребер жесткости из волокнистого наполнителя имеют ряд преимуществ перед металлическими ребрами жесткости. Основными преимуществами можно назвать: низкий вес, возможность создания сложных геометрических форм и низкая трудоемкость [2-3]. К недостаткам можно отнести дороговизну процесса и сложность мехобработки [4]. Создания ребра жесткости из волокнистого наполнителя после изготовления изделия можно осуществлять в любой момент времени. Такой способ хорошо подойдет для опытного образца или единичного производства. Недостатком данного метода является ограниченный выбор материалов.

При формовании ребер жесткости вместе с изделием конструкция в целом будет обладать большей надежностью. Время формования будет почти такое же, но данный метод не требует последующей склейки двух элементов. Поэтому в итоге трудоемкость этого способа меньше, чем предыдущего.

Таким образом, под каждую задачу нужно выбирать свой способ формования и материал для изготовления ребер жесткости. Наиболее перспективными являются методы изготовления ребер жесткости из волокнистых материалов.

Литература

1. Рудской А.И., Баурова Н.И. Технологическая наследственность при производстве и эксплуатации конструкционных материалов // Технология металлов. – 2019. – № 2. – С. 2-10.
2. Казмирчук К., Морозова Ю. Композиты в автомобильной промышленности: обзор передового опыта с выставки JEC World 2019 // Композитный мир. – 2019. – №2. – С. 61-68.
3. Баурова Н.И. Имитационное моделирование напряженно-деформированного состояния клеевого соединения // Клеи. Герметики. Технологии. 2008. № 8. С. 28-31.
4. Баурова Н.И., Макаров К.А. Механическая обработка деталей машин из полимерных композиционных материалов // Технология металлов. 2017. № 2. С. 15-19.

УДК 547.333.4

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ 1,2-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИАЦЕТИЛЕНОВ С ПОВЫШЕННОЙ СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ МЕМБРАННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ CO_2

Пачалкина Е.С.[1,2], Полевая В.Г.[1], Голубева И.А.[2], Хотимский В.С.[1]

[1]*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, г. Москва, Ленинский пр., 29, 119071*

[2]*Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, г. Москва, Ленинский пр., 65, 119991*

E-mail: pachalkina23@gmail.com

Ключевые слова: мембранное газоразделение, высокопроницаемые полимерные мембраны, 1,2-дизамещенные полиацетилены, химическая модификация, CO_2-селективность

Синтезированы новые полимерные материалы на основе поли(1-триметилсилил-1-пропина) (ПТМСП), модифицированного функциональными группами с целью повышения CO_2-селективности. ПТМСП имеет высокие значения коэффициентов газопроницаемости за счет наличия большого свободного объема и жесткой углеводородной цепи, содержащей чередующие двойные связи [1]. Однако, у данного полимера наблюдается низкая CO_2-селективность. Известно, что повысить селективность выделения CO_2 возможно путем модификации полимера CO_2-фильными группами [2].

В качестве функционализирующих групп были использованы четвертичные аммониевые соли триалкиламинов: трибутиламина (ТБА) и трипентиламина (ТПА). Данные соли с алкильной боковой цепью подобной длины характеризуются значительной селективной растворимостью в них CO_2 [3].

Введение солей в полимерную структуру ПТМСП осуществлялось по двухстадийной методике. На первой стадии был получен бромированный ПТМСП, на второй стадии были кватернизованы триалкиламины полученным бромсодержащим полимером. Схема реакций представлена на рисунке 1.

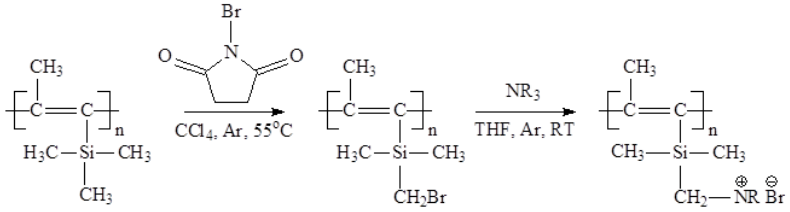


Рисунок 1. Схема функционализации ПТМСП, где R – C_4H_9, C_5H_{11}

Газотранспортные характеристики полученных полимеров указаны в таблице 1. Установлено, что селективность CO_2/N_2 увеличивается в 2,5 раза при модификации солями ТБА и в 3,5 раза при модификации солями ТПА при сохранении проницаемости на достаточно высоком уровне.

Таблица 1. Коэффициенты проницаемости и идеальная селективность модифицированного ПТМСП

Полимер	*P*, баррер		$\alpha_{CO2/N2}$
	N_2	CO_2	
ПТМСП (исходный)	5500	30500	5,5
ПТМСП-ТБА$^+$Br$^-$	832	10376	12,5
ПТМСП-ТПА$^+$Br$^-$	242	4256	17,6

Таким образом, разработана методика, позволяющая получать новые полимерные материалы для создания газоразделительных мембран с повышенной CO_2-селективностью.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Литература

1. Matson S. M. et al. Synthesis, Structure and Properties of Poly (1-trimethylsilyl-1-propyne) Obtained with NbBr 5-and TaBr 5-Based Catalytic Systems //Polymer Science, Series C. – 2019. – Т. 61. – №. 1. – С. 76-85.
2. Polevaya V. et al. Chemical Modification of Poly (1-Trimethylsylil-1-Propyne) for the Creation of Highly Efficient CO2-Selective Membrane Materials //Materials. – 2019. – Т. 12. – №. 17. – С. 2763.
3. Martínez-Palou R., Likhanova N. V., Olivares-Xometl O. Supported ionic liquid membranes for separations of gases and liquids: an overview //Petroleum Chemistry. – 2014. – Т. 54. – №. 8. – С. 595-607.

УДК 51-72

AB INITIO РАСЧЕТ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРИСТОГО ПОЛИМЕРА

Перец Р.В., Цыбань И.К., Евсеев Р.В., Крахоткина Е.В.
Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, ул. Пушкина, д. 1
E-mail: elena-stv@yandex.ru

Ключевые слова: адсорбция на графене, *ab initio* расчет, полипиррол, графен

Развитие промышленного производства и технологий повлекло за собой возникновение ряда серьезных экологических проблем, связанных с загрязнением вредными химическими веществами окружающей среды, что привело к возникновению парникового эффекта, глобального потепления и увеличения доли углекислого газа в атмосфере. Удаление химических веществ из окружающей среды с использованием наиболее эффективных методов стало достаточно важным вопросом. Использование пористых материалов с высокой емкостью и селективностью для адсорбционного удаления газов является перспективной технологией. К типичным адсорбентам относятся цеолиты и углерод, которые обладают ограниченной адсорбционной способностью, а также металлорганические каркасные структуры (MOF). Металлорганические каркасные структуры – это класс кристаллических пористых полимеров, состоящих из ионов металлов и органических лигандов, связанных вместе. Эти материалы обладают высокой пористостью (до 90% свободного объема) и большой площадью поверхности. В данной работе в рамках метода функционала электронной плотности производятся расчеты оптимизированных конфигураций структуры $Mg(H_2BTC)_2(H_2O)_2$ для адсорбции выбранных молекул газа, таких как N_2, NO_2, NO, NH_3, H_2. Расчеты производились в рамках теории функционала плотности с использованием пакета Vienna Ab initio методом присоединённых плоских волн с использованием орбиталей Кона-Шема и построения псевдопотенциалов с энергетической отсечкой. Для энергии обмена и корреляции в рамках обобщенного градиентного приближения был выбран метод Ceperley–Alder с параметром Perdew–Zunger.

Литература

1. Handy N.C., Cohen A.J. A dynamical correlation functional // The Journal of Chemical Physics. 2002. №116
2. Zabelok S. Multi-GPU kinetic solvers using MPI and CUDA // AIP Conference Proceedings. 2014.

УДК 51-72

AB INITIO РАСЧЕТ АДСОРБЦИИ ПОЛИПИРРОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФЕНА

Перец Р.В., Поесков Л.К., Евсеев Р.В., Новикова Е.Н.
Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, ул. Пушкина, д. 1
E-mail: novikovaelena_nik@mail.ru

Ключевые слова: адсорбция на графене, *ab initio* расчет, полипиррол, графен

Тонкие пленки становятся все более важными не только в работе по уменьшению размеров электронных устройств, но и при использовании органических/неорганических гетероструктур. В данной работе был исследован нано-композит, образованный графеновой пленкой с осажденными цепочками полипиррола. Известно, что нано-фильтры улучшают электрические характеристики и оптические свойства материалов, которые используются в наноэлектронике. Но исследований в области межфазных границ достаточно мало для понимания общей картины работы с композитами и их свойств. Для дальнейшего развития устройств на основе графена требуется достижение полного понимания взаимодействий между адсорбированными молекулярными фрагментами полипиррола и графеном. Расчеты производились с использованием пакета Quantum ESPRESSO.. А метод присоединённых плоских волн был использован для увеличения орбиталей Кона-Шема и построения псевдопотенциалов с энергетической отсечкой. Решения были получены с использованием сетки на k–точек. Первичные результаты показывают, что энергетически предпочтительное расстояние полипиррол-графен составляет около 3,5 Å для всех участков адсорбции и угла поворота полимера. Оптимизация положения атомов улучшает связывание полимера. При физической абсорбции не происходит перенос заряда между адсорбатом и подложкой.

Литература

1. Slanina Z., Xiang Zhao X., Ōsawa E. Computing most stable fullerenes // AIP Conference Proceedings. 1998. №442
2. Chu B., Pierstorff E., Ho D. Polymer-Enabled Carbon Nanotube Deposition for Cellular Interrogation Applications // 2nd IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems. 2007
3. Tao J. Exchange energy density of an atom as a functional of the electron density // The Journal of Chemical Physics. 2001. №115

УДК 678

ВЛИЯНИЕ ФУРФУРИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИПОЛИСУЛЬФОНОВЫХ МАТРИЦ

Петрова Т.В.[1], Полежаев А.В.[2], Солодилов В.И.[1]

[1]Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва, ул. Косыгина 4 к 1

[2]Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, г. Москва, ул. Вавилова 28

E-mail: tuyara.2312@mail.ru

Ключевые слова: полисульфон, эпоксидный олигомер, гибридные полимерные связующие, активный разбавитель, вязкость, физико-механические свойства.

Полимерные композиционные материалы широко применяются для производства изделий в различных отраслях техники, так как обладают низким удельным весом при высоких упруго – прочностных характеристиках. Однако, у таких материалов наблюдается невысокая сопротивляемость к образованию трещин. Один из способов повышения трещиностойкости армированных пластиков - модифицирование матрицы композита теплостойкими термопластичными полимерами. При этом значительно повышается вязкость связующего, что затрудняет его переработку. Для снижения вязкости используют летучие растворители и активные разбавители. Применение первого способа приводит к снижению прочностных характеристик изделия вследствие образования пустот при испарении растворителя. Введение активного разбавителя пластифицирует матрицу и может приводить к снижению температуры стеклования. Следует отметить, что не все системы эпоксидный олигомер – термопласт – активный разбавитель полностью совместимы. Цель работы – определить влияние активного разбавителя на вязкость эпоксиполисульфоновых связующих и механизмов разрушения матриц на ее основе.

Для изготовления связующего использовали: эпоксидный олигомер ЭД-20 (ЭО), теплостойкий термопласт полисульфон (ПСК-1), активный разбавитель фурфурилглицидиловый эфир (ФГЭ) и отвердитель триэтаноламинтитанат (ТЭАТ). Содержание ПСК-1 и ФГЭ в ЭО составляло от 10 до 20 мас.% от массы ЭО. Смеси отверждали ТЭАТ (10 % от массы ЭО+ФГЭ) при 160 °С в течение 8 ч. Динамическую вязкость η связующих измеряли реометром Anton Paar MCR 702 на измерительной системе конус – плоскость при температуре от 40 °С до 140 °С и скорости сдвига от 20 до 420 $с^{-1}$. Температуру стеклования T_g матриц определяли методом дифференциально – сканирующей калориметрии (ДСК) и методом динамического-механического анализа (ДМА). Трещиностойкость G_{IR} матриц определяли методом раскалывания двухконсольной балки на универсальной испытательной машине Instron 3365. После раскалывания образцов исследовали морфологию поверхности разрушения с помощью сканирующего электронного микроскопа Phenom ProX.

Показано, что введение ФГЭ снижает вязкость исследованных связующих. Например, добавление 20 мас. % ФГЭ в эпоксидное связующее с содержанием 20 мас. % ПСК-1 снижает значение η на 67 % при 80 °С. Значительное снижение вязкости делает возможным переработку гибридных связующих при более низких температурах.

Совместное модифицирование ЭО ПСК-1 и ФГЭ приводит к увеличению трещиностойкости матриц по сравнению с немодифицированной эпоксидной матрицей. При добавлении в ЭО 20 мас.% ПСК-1 и 10 мас. % ФГЭ наблюдается рост G_{IR} в три раза по сравнению с величиной трещиностойкости матрицы на основе немодифицированного ЭО (от 0,36 до 1,15 кДж/$м^2$). Повышение трещиностойкости модифицированных матриц связано с образованием при отверждении протяженных структур, обогащенных ПСК-1. Следует отметить, что введение ФГЭ в ЭО+ПСК-1 несколько снижает трещиностойкость по сравнению с системами, не содержащих ФГЭ. Добавление 10 мас. % ФГЭ в систему ЭО + 20 мас. % ПСК-1 приводит к снижению значений G_{IR} на 19 %. Это связано с особенностями формирования фазовой структуры при отверждении полимерной смеси в присутствии активного разбавителя.

Методом ДМА показано, что температура стеклования фазы, обогащенной ЭО, снижается при увеличении содержания ФГЭ в эпоксиполисульфоновой матрице. Снижение Tg также подтверждается методом ДСК.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90311.

УДК 541.64:547.673.5+621.384.5

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

Пискарев М.С.[1], Гильман А.Б.[1], Скрылева Е.А.[2], Сенатулин Б.Р.[2], Гатин А.К[3], Кузнецов А.А.[1]
[1]Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, г. Москва, ул. Профсоюзная, 70
[2]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Ленинский проспект, 4
[3]Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва, ул. Косыгина, 4
E-mail:mikhailpiskarev@gmail.com

Ключевые слова: низкотемпературная плазма, модификация поверхности, полипиромеллитимид, адгезия, РФЭС

Известно, что полиимиды обладают высокой термостойкостью, хорошими электроизоляционными и механическими свойствами, а полиимидные пленки применяют в электронике и электротехнике, при производстве кабельно-проводниковой продукции, в приборостроении, радиотехнике, авиастроении и т.п. На практике для работы в различных устройствах важны адгезионные свойства пленок, пластин и других изделий из полиимида, в частности, из полипиромеллитимида (ППИ). В настоящее время для улучшения адгезионных характеристик полимеров одним из наиболее эффективных и экологически чистых методов является модифицирование с использованием низкотемпературной плазмы.

В настоящей работе исследовано влияние обработки в тлеющем разряде постоянного тока на поверхностные свойства и химическую структуру пленок полипиромеллитимида (ПМ-1, Россия). Процесс модифицирования в разряде постоянного тока проводили по методике и на установке, которые подробно описаны нами ранее [1]. Образцы помещали на аноде или катоде, рабочим газом служил фильтрованный воздух, рабочее давление в системе составляло ~15 Па, ток разряда 50 мА, время обработки 5 – 60 с.

Было установлено, что обработка в плазме в течение нескольких секунд приводит к значительному увеличению поверхностной энергии пленок и гидрофилизации поверхности ППИ – уменьшению краевого угла смачивания по воде с 73° до 10°. С помощью метода РФЭС была обнаружено, что воздействие плазмы приводит к значительным изменениям химической структуры полимера в тонком поверхностном слое – расциклизации имидных фрагментов и деструкции ОДА части ППИ, образованию новых кислородсодержащих групп. Наиболее глубокие изменения химической структуры поверхности происходят после обработки пленок на аноде. По данным АСМ после обработки в плазме возрастает шероховатость поверхности ППИ.

С помощью метода Т-теста по стандарту ASTM 1876-01 были исследованы адгезионные характеристики модифицированных в плазме пленок ППИ с использованием в качестве адгезивов этиленвинилацетата (ЭВА) и клея «Уран» на основе полиуретановых каучуков (ПУ). Как видно из приведенных в таб. 1 результатов, обработка в плазме позволяет получать прочные клеевые соединения пленок ППИ с другими полимерами.

Таблица 1. Прочность клеевых соединений пленок ППИ

Образец	Клей	Сопротивление отслаивания (А), Н/м	
		Исходный образец	Обработан в плазме
ПИ/ПИ	ЭВА	197 ± 15	672 ± 55
ПИ/ПЭТФ		188±17	513±42
ПИ/ПТФЭ	ПУ	10 ± 1	300 ± 27
ПИ/ПЭТФ		142±13	550±47

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации тема № 0086-2019-0007

Литература

1. Demina T.S., Drozdova M.G., Yablokov M.Y., Gaidar A.I., Gilman A.B., Zaytseva-Zotova D.S., Markvicheva E.A., Akopova T.A., Zelenetskii A.N. DC Discharge Plasma Modification of Chitosan Films: An Effect of Chitosan Chemical Structure // Plasma Process. Polym. 2015. V. 12. № 8. P. 710–718.

691.175.664+661.743.73+547.722

ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ ОБРАТИМЫХ КОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Платонова Е.О.[1], Полежаев А.В.[1,2]
[1]*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,*
105005, Россия, г. Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5, к. 1
[2]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова,*
119334, Россия, г. Москва, ГСП-1, ул. Вавилова, 28
E-mail: avp@emtc.ru

Ключевые слова: самовосстановление, полиуретаны, реакция Дильса-Альдера, термическая обратимость, фуран, малеимид.

Одной из наиболее очевидных тенденций в химии полиуретанов на сегодняшний день является создание экологичных материалов. Действительно, переработка ПУ выгодна как с точки зрения охраны окружающей среды, так и с позиций экономики. Существует несколько способов переработки ПУ: высокотехнологичный химический и термохимический, механический, утилизация в качестве топлива и использование в качестве вторсырья. В общем случае ПУ перерабатывают либо деструктивными, либо не деструктивными методами. Линейные полиуретаны, как и любые термопласты, можно переработать обычным путем вторичного формования. Однако термопластичные ПУ, как правило, растворимы в стандартных органических растворителях и обладают довольно посредственными механическими свойствами (невысокой прочностью и малым значением модуля упругости). Образование ковалентных сшивок (вулканизация) в материале – это стандартный метод улучшения жёсткости и устойчивости к растворителям, однако, как только образуется сшитая сетка, полимер уже не поддаётся вторичному формованию или восстановлению при возникновении повреждений.

Внедрение ковалентных связей, которые могут вторично диссоциировать в результате внешнего воздействия может значительно облегчить переработку материала. В частности, такие связи, которые образуются при реакции Дильса-Альдера между фурановыми и малеимидными группами, используются для создания самовосстанавливающихся систем. Такие фурансодержащие полимеры обычно получают при переработке биомассы – как правило, целлюлозы и хемицеллюлозы.

На основе разветвлённого полиуретана с терминальными дифурфуриламиновыми группами по реакции Дильса-Альдера был получен ряд сшитых полимеров. Прямая и обратная реакция Дильса-Альдера между фураном и малеимидом была исследована методами ЯМР-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии, а также при проведении повторного цикла переработки. Полученный материал показал хорошие механические свойства даже после его пятикратного цикла переработки.

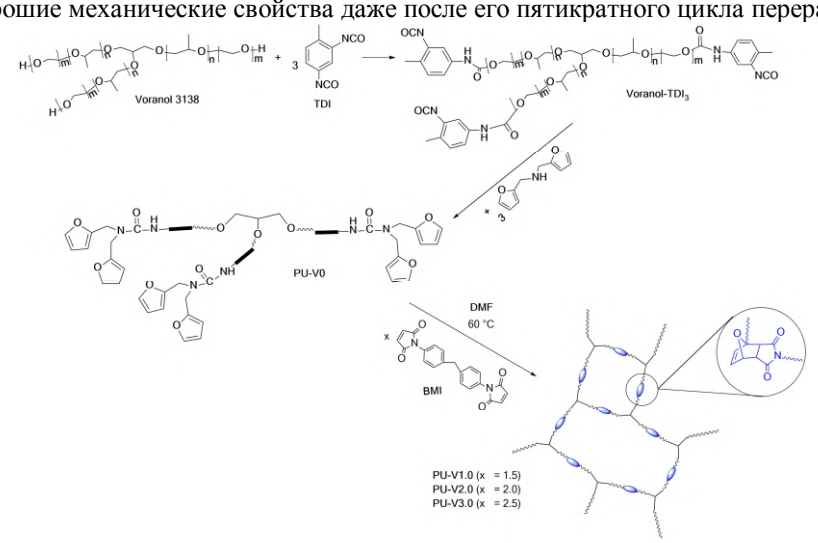


Рисунок 1. Синтез разветвленных полиуретанов

Благодарность
Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-29-18036, Центра коллективного пользования ИНЭОС РАН и Центра НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества».

УДК 51-72

РАСЧЕТ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ПРОВОДЯЩЕМ ПОЛИМЕРЕ PEDOT

Поесков Л.К., Цыбань И.К., Евсеев Р.В., Винокурский Д.Л., Кононова Н.В.
[1] *Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, ул Пушкина, д. 1*
E-mail: elena-stv@yandex.ru

Ключевые слова: *ab initio* расчет, *PEDOT*, реакция восстановления кислорода.

Реакция восстановления кислорода (РВК) в проводящем полимере PEDOT изучалась с использованием теории функционала плотности. Было доказано, что чистые цепи PEDOT обладают каталитической активностью, при этом для поддержания электрокатализа не требуется платиновый катализатор или внешние легирующие добавки.

Реакция восстановления кислорода (РВК) происходит на катоде топливного элемента, где ионы водорода, прошедшие через протонообменную мембрану, соединяются с кислородом и электронами с образованием воды. РВК может происходить двумя путями, будь то четырехэлектронный процесс, когда кислород реагирует с протонами и восстанавливается непосредственно в воду или через двухэлектронный процесс, приводящий к образованию перекиси водорода в качестве промежуточного образца. Оба эти процессы были рассмотрены в текущей статье. РВК – это медленный процесс, который является ограничивающим фактором работы топливных элементов. Следует отметить, что РВК для PEDOT рассчитывалась в рамках подхода функционала плотности с использованием . А также, мы рассматриваем РВК на PEDOT как в кислотной среде, так и отсутствие кислотной среды.

Подводя итоги, можно сказать, что проводящий полимер PEDOT представляет собой многообещающий материал для вторичного использования энергии и устройств хранения энергии, включая топливные элементы.

Литература

1. Handy N.C., Cohen A.J. A dynamical correlation functional // The Journal of Chemical Physics. 2002. №116
2. Zabelok S. Multi-GPU kinetic solvers using MPI and CUDA // AIP Conference Proceedings. 2014.

УДК 539.2; 539.3; 539.4; 539.5; 678

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ FDM-ПЕЧАТИ, НА ОСНОВЕ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА

Поляков И.В.[1], Ваганов Г.В.[2], Юдин В.Е.[1], Иванькова Е.М.[2], Попова Е.Н.[2], Елоховский В.Ю.[2]
[1]Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, ул. Политехническая 29
[2]Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Большой проспект В.О. 31
E-mail: polyakov-iv@yandex.ru

Ключевые слова: аддитивные технологии, полиэфиримиды, FDM-печать, механические свойства частично кристаллический.

В последние годы аддитивные технологии широко используются во многих областях, в том числе в аэрокосмической, медицинской, электронной, архитектурной, пищевой и автомобильной промышленности. Самая популярная технология, которая широко используется при создании трехмерных моделей, - это послойная печать расплавленной полимерной нитью - Fused Deposition Modeling (FDM). Сегодня в FDM-печати используются в основном стандартные термопластичные полимеры, такие как ABS-пластик, полилактид, поликарбонат и полиамиды. Однако изделия, полученные таким способом, чаще используются для прототипирования, поскольку они имеют более низкие механические характеристики, чем изделия, изготовленные традиционными методами (экструзия или литье под давлением). Поэтому использование высокопрочных термостойких термопластов может быть перспективным способом улучшения характеристик напечатанных образцов. Целью данной работы является использование FDM-печати для получения образцов на основе термостабильного полиимида и исследование их свойств. В качестве материала был выбран частично кристаллический полиимид Р-ОДФО, синтезированный на основе диангидрида Р (1,3 -бис (3,3 ', 4,4'-дикарбоксифенокси) бензол) и диамина ОДФО (4,4'-бис (4”-аминофенокси) дифенил). Данный полимер с температурой стеклования ~200ºС, температурой плавления ~320ºС, а также температурой термодеструкции ~540ºС обладает рядом преимуществ, таких как устойчивость к воздействию различных химических веществ, излучения, а также отличается хорошей износостойкостью и высокой температурой эксплуатации. Для повышения механических свойств были использованы рубленые армирующие углеродные волокна Umatex (Россия) диаметром 7 мкм и длиной 7мм.

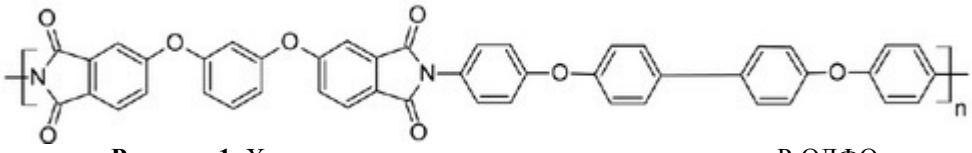


Рисунок 1. Химическая структура повторяющегося звена Р-ОДФО

В ходе работы были получены лабораторные образцы с помощью литья под давлением и методом FDM-печати на экспериментальной установке для печати высокотемпературными пластиками. Были исследованы показатели вязкости материала, механические, термические, термомеханические свойства и структура образцов. Анализ механических свойств показал, что прочность и модуль напечатанных образцов из Р-ОДФО значительно превосходит стандартные полимеры для FDM-печати, при этом введение армирующих углеродных волокон дополнительно увеличивает прочностные характеристики. Температуры стеклования и плавления остаются практически неизменными. Исследование термомеханических свойств материалов полученных из Р-ОДФО показали, что за счет способности к кристаллизации резкое снижение модуля упругости полимера наблюдается лишь при температуре выше 280 ºС. Соответственно, данные материалы могут значительно расширить круг потенциального применения технологии FDM-печати.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90145.

УДК 691.175.2

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

Полякова П.М., Андреев А.Н., Олихова Ю.В., Рудакова Н.А.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Миусская пл., д. 9
E-mail: yuolihova@muctr.ru

Ключевыеслова: уплотнительные ленты, термоэластопласты, огнестойкость, показатель текучести расплава, эффективная вязкость, окисленный графит.

Возможность предотвратить распространение пожара является одним из ключевых требований, предъявляемых к зданиям и сооружениям еще на стадии их строительства и благоустройства. Согласно нормативной документации [1] для предотвращения распространения пожара и продуктов горения применяются различные противопожарные преграды. К ним относятся, в частности двери, ворота, люки и клапаны, имеющие уплотнения в притворах. В настоящее время в качестве уплотнителей используют ленты на основе различных термоэластопластов с интумесцентными добавками и антипиренами [2]. При пожаре происходит вспенивание материала, которое приводит к формированию защитного пенококсового слоя, препятствующего распространению пламени и продуктов горения.

В данном исследовании проведен сравнительный анализ реологических свойств двух композиционных материалов (КМ) на основе смеси бутадиен-нитрильного и этиленвинилацетатного каучуков, содержащих огнестойкие наполнители, комплекс антипиренов и интумесцентных компонентов, в качестве которых использовали пентаэритрит, меламин и полифосфат аммония. КМ 2 отличался от КМ 1 тем, что в него дополнительно вводили окисленный графит в количестве 20 масс. %. Составы перерабатываются в уплотнительные ленты толщиной до 3 мм методом экструзии при температурах (T) 160-180 °С.

На приборе ИИРТ-М было исследовано сдвиговое течение КМ: рассчитаны плотности ρ, объемный расход Q, скорость сдвига $\dot{\gamma}$ и напряжение сдвига τ на стенке капилляра диаметром 3,095 мм, а также эффективная вязкость $\eta_{эф}$ [3]. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Реологические свойства термоэластопластов

Состав	Т, ºС	Нагрузка, Н	ρ, г/см^3	Q, 10^{3}см^3/с	$\dot{\gamma}$, с$^{-1}$	τ, кПа	$\eta_{эф}$, кПа*с
КМ 1	160	45,3/71,7	-/1,82	-/7,5	-/2,58	61/98	-/38
	170		1,35/1,35	4,8/13,0	1,65/4,47		37/22
	180		1,28/1,10	6,2/26,0	2,13/8,94		28/11
КМ 2	160	45,3/71,7	1,33/1,56	0,7/1,7	0,24/0,58	61/98	254/168
	170		1,25/1,37	0,9/3,6	0,30/1,24		203/79
	180		1,20/1,30	1,4/4,8	0,48/1,65		127/59

Анализ полученных данных позволил заключить, что при повышении напряжения сдвига на стенках капилляра в 1,5 раза, скорость сдвига возрастает в 2-4 раза. Независимо от температуры испытания и выбранной нагрузки вязкость композита, содержащего окисленный графит (КМ 2), существенно выше, чем КМ 1, что объясняется более высокой степенью наполнения. Таким образом, КМ 2 будет легче перерабатывать в ленты методом экструзии, однако кратность вспучивания КМ 2 в процессе испытаний по UL-94 составила 2000%, КМ 1 – 900%, что делает КМ 2 более перспективным для изготовления уплотнительных лент, применяемых в качестве пассивной огнезащиты зданий и сооружений.

Литература

1. СП 112.13330.2011 Пожарная безопасность зданий и сооружений. принят и введен в действие постановлением Госстроя России от 19.07.2011. Москва: Строительные нормы и правила Российской Федерации, 2012 - 30 с.
2. Термоэластопласты/ Дж.Холден,Х.Р.Крихельдорф,Р.П.Куирк; пер. сангл.3-го изд. под ред. Б. Л. Смирнова. - СПб. : Профессия, 2011. - 717 с.
3. Крыжановский, В.К. Прикладная физика полимерных материалов / В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов. - СПб.: Изд-во СПБГТИ (ТУ), 2001. - 261 с.

УДК 57.089.67

БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЕ ТРУБЧАТЫЕ ИМПЛАНТЫ НА ОСНОВЕ МИКРОВОЛОКОН ИЗ ПОЛИ(L-ЛАКТИДА) ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ НЕРВОВ

Попрядухин П.В.[1,3], Юкина Г.Ю.[2,3], Сухорукова Е.Г.[2,3], Юдин В.Е.[1,3]
[1]*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет им. ак. И.П. Павлова, Санкт-Петербург, Россия*
[3]*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: pavelpnru@gmail.com

Ключевые слова: нерв, травма, поли(L-лактид), электроформование, имплант.

Повреждение периферических нервов нередко сопровождается значительным диастазом (первичным или вторичным) между концами поврежденного нерва, что затрудняет выполнение стандартного ручного шва нерва и восстановление его целостности с помощью хирургических нитей. На основании анализа данных опубликованных исследований выявлены эффективные способы хирургического лечения повреждений периферических нервов с диастазом. В первую очередь, это аутоневральная вставка, как правило из аутологичного (собственного) здорового нерва. Однако, достоверно выявлены недостатки метода аутоневральной пластики, такие как дефицит имплантируемой нервной ткани и нарушения инервации участков, из которых осуществляется забор материала. В связи с этим проблема преодоления диастаза поврежденного периферического нерва остается актуальной и в настоящее время, особенно при протяженных и множественных дефектах нервных стволов. Альтернативным вариантом решения данной проблемы может служит использование имплантов, позволяющих соединить концы поврежденного нерва и способствующих прорастанию нервных волокон из центрального в периферический отросток поврежденного нерва. Использование биосовместимых и биодеградируемых полимеров в качестве неврального протеза способствует более безопасной регенерации и не требует забора донорского нерва и нарушения связанной с ним функции.

Нами были разработаны биорезорбируемые трубчатые полимерные импланты малого диаметра (1,5 мм) на основе нетканого материала из нано- и микроволокон поли(L-лактида), полученных методом электроформования. Используя микрохирургическую технику, изделия были имплантированы крысам в район диастаза между концами поврежденного седалищного нерва. Затем через 1, 2 нед, 1, 2, 3, 6, 9 мес импланты извлекались и исследовались гистологическими методами. Было показано, что уже через 1 нед наблюдаются признаки атрофии перефирического участка нерва, а также атрофии инервируемой поврежденным нервом мышечной ткани конечности. На последующих сроках вплоть до 3 мес, признаки атрофии нарастают и появляется контрактура голеностопного сустава. На сроках 6 и 9 мес происходит частичное прорастание нерва через имплант и частичное восстановление работы конечности. На данных сроках также выявлены первые признаки биорезорбции полимера импланта. Однако скорость протекания процессов восстановления недостаточно высокая, поэтому дальнейшая работа авторов будет направлена на повышение скорости и полноты восстановления нерва.

Благодарность
Авторы благодарят Российский научный фонд за финансовую поддержку (грант №19-73-30003).

УДК 57.089.67

БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЕ ХИТИНОВЫЕ ВОЛОКНА ДЛЯ ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ

Попрядухин П.В.[1,3], Юкина Г.Ю.[2,3], Сухорукова Е.Г.[2], Добровольская И.П.[3]
[1]*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет им. ак. И.П. Павлова, Санкт-Петербург, Россия*
[3]*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: pavelpnru@gmail.com

Ключевые слова: волокна, хитин, биорезорбция, тканевая инженерия.

Разработка материалов, способных заменить утраченный орган или его части, является основной задачей тканевой инженерии. В последнее время в качестве материалов для изготовления прообразов живых тканей используют природные и синтетические полимеры. Материалы на основе таких полимеров, а также продукты их резорбции должны обладать биосовместимостью и низкой иммуногенностью. Для решения задач тканевой инженерии необходимы как биорезорбируемые, так и небиорезорбируемые полимеры. К первым относят хитин, хитозан, полилактиды, полигликолиды и их сополимеры, поликапролактоны, а также полигидроксибутират, полигидроксиалканоат. Ко вторым - фторсодержащие полимеры - политетрафторэтилен и его сополимеры с гексафторэтиленом, гексафторпропиленом и др., а также полиэтилен, полипропилен, полиэтилентерефталат. Для замещения органа живого организма или его части необходимы биорезорбируемые полимерные материалы, молекулы которых под действием активной биологической среды, включающей активность ферментов и макрофагов, разлагаются на безопасные для организма составляющие. В результате обменных процессов эти продукты разложения утилизируются и/или выводятся из организма. Большой интерес для тканевой инженерии и трансплантологии представляет хитин – природный полисахарид, получаемый в основном из панцирей ракообразных (креветок, крабов). Известно, что хитин способен к биорезорбции под действием биологически активной среды, однако данных по этому вопросу крайне мало. По объемам возобновляемых запасов полисахаридов в природе, хитин уступает только целлюлозе. В свою очередь, одной из самых перспективных форм изделий являются волокна (нити), которые могут использоваться в качестве направляющих для регенерации нервной ткани, сухожилий и связок, а также в качестве хирургических шовных нитей.

Авторами был получен хитин из панцирей норвежского омара или лангустина (nephrops norvegicus) и разработана технология формования на его основе, коагуляционным методом, биорезорбируемых хитиновых волокон диаметром 50 - 150 мкм с различной степенью вытяжки. Полученные волокна были исследованы методами электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, а также были изучены их механические характеристики. Затем, используя хирургическую технику, волокна были имплантированы крысам в большую приводящую мышцу бедра (musculus adductor magnus), на сроки 3 суток, 1, 2 нед, 1, 3, 6 мес. После истечения сроков, импланты извлекались и исследовались гистологическими методами. Было показано, что через 3 суток волокна сильно фрагментированы, что является типичным признаком резорбции, при этом их диаметр не изменился. Далее волокна покрывались тонким слоем соединительной ткани и биорезорбция многократно замедлялась. Через 6 мес процесс биорезорбции еще продолжается, волокна находятся на разных стадиях разложения, а часть их полностью резорбирована. Повреждающего, токсического действия волокон и продуктов их разложения на окружающие ткани и организм в целом не выявлено. Полученные данные свидетельствуют о перспективности применения хитиновых волокон в тканевой инженерии и хирургической практике.

Благодарность
Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (РФФИ) за финансовую поддержку (грант № 18-29-17011).

УДК: 547.995.12

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЗАГРУЗКИ И ВЫСВОБОЖДЕНИЯ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ НОСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ

Попырина Т.Н.[1], Свидченко Е.А.[1], Демина Т.С.[1,2], Акопова Т.А.[1]

[1]Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С Ениколопова РАН, Москва, ул. Профсоюзная д.70, 117393

[2]Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова Минздрава России, Москва, ул. Трубецкая, д.8, стр.2, 119991

E-mail: tanjapopyrina@yandex.ru

Ключевые слова: тераностические системы, арабиногалактан, хитозан, механохимия, онкология.

В настоящее время онкологические заболевания являются одной из самых больших угроз жизни людей. Главная проблема, возникающая в процессе лечения – большое количество видов онкоболезней и необходимость мишенного уничтожения онкоклеток. Исходя из этого, одним из наиболее эффективных методов лечения является использование систем адресной доставки, способных к программируемому высвобождению химиотерапевтических и диагностических компонентов. Для создания подобных тераностических систем можно использовать природные полисахариды в качестве полимерных носителей, которые не только являются биосовместимыми, биодеградируемыми и растворимыми в водных средах, но могут также проявлять биоактивность против окноклеток [1-3]. Разработка тераностических систем на основе полисахаридов представляет собой в настоящее время актуальную область исследования.

Целью работы являлось исследование эффективности загрузки и высвобождения различных активных компонентов (кверцетина, биотина и фолиевой кислоты) из полимерных носителей на основе арабиногалактана и его сополимера с хитозаном. В качестве полимерных носителей использовался арабиногалактан (АГ) древесины лиственницы с ММ 17 кДА (ООО «Химия древесины», РФ) и его сополимер с хитозаном с ММ 350 кДА и СА 0.14 («Сонат», РФ). Синтез сополимера (АХ) проводили методом твердофазного реакционного смешения компонентов в соотношении 1:1 в двухшнековом экструдере «Berstorff ZE-40» (Германия). Загрузку активных компонентов на полимерные носители осуществляли при помощи воздействия ультразвука на установке И-10/0.63 (Россия) при частоте 23 кГц в течение 3 мин. Эффективность загрузки и высвобождения оценивали при помощи УФ-спектрофотометрии, а также оценивали изменение размера макромолекулярных ассоциатов методом динамического лазерного светорассеяния (ДЛС). Результаты ДЛС, как в случае использования АГ, так и его сополимера, показали, что происходит увеличение содержания более крупных макромолекулярных ассоциатов после загрузки кверцетина на полимерные носители. Результаты УФ-спектрофотометрии показали, что в спектрах с иммобилизованным кверцетином наблюдаются все характерные полосы, присущие АГ и АХ, но появлялась полоса поглощения, характерная для кверцетина, по которой также оценивали скорость его высвобождения.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19–53–45048).

Литература

1. L. Hu, Y. Sun, Yan Wu. Advances in chitosan-based drug delivery vehicles // Nanoscale. – 2013. – Vol. 5. – P. 3103.
2. A.M. Vasi, M. I. Popa, M. Butnaru, G. Dodi, L. Verestiuc. Chemical functionalization of hyaluronic acid for drug delivery applications // Materials Science and Engineering C: Materials for Biological Applications. – 2014. – Vol. 38. – P.177-185.
3. H. G. Garg, M. K. Cowman, C. A. Hales. Carbohydrate chemistry, Biology and Medical Applications, 1stEdn. – Elsevier, 2008.

УДК 541.64: 532.72

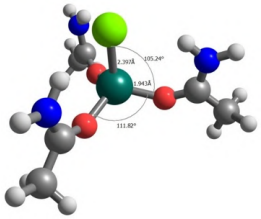
ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ И ГЛУБОКИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ, ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД

Пулялина А.Ю.[1], Файков И.И.[1], Ростовцева В.А.[1], Дубовенко Р.Р.[1], Полоцкая Г.А.[1,2]
[1]Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Химии, Санкт-Петербург, Университетский пр. 26
[2] Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Большой проспект В.О. 31
E-mail: a.pulyalina@spbu.ru

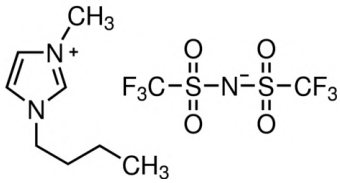
Ключевые слова: полимерные композиты, мембраны, первапорация, дегидратация

Полимерные пленкообразующие материалы широко применяются во многих современных технологических процессах, использующих принципы мембранного разделения смесей жидкостей или газов. На сегодняшний день полимерные мембраны также остаются самыми широко используемыми и доступными материалами в процессах первапорации (или испарения через мембрану), однако их применение ограничивает невысокие потоки или селективность разделения, высокая степень набухание и низкая механическая стабильность. В связи с этим основной задачей в области создания мембранных материалов становится разработка методов модификации полимерных пленок, в том числе путем введения наночастиц и модифицирующих добавок в полимерную матрицу.

Объектами изучения в данной работе стали мембраны на основе ароматического полиамидоимида Torlon, содержащего глубокий эвтектический растворитель (DES) в качестве модифицирующей добавки, а также гибридные мембраны на основе поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида) (ПФО) с добавлением ионной жидкости в качестве модификатора (Рис. 1). Выбранные полимеры уже зарекомендовали себя в качестве мембранных материалов ввиду их высоких эксплуатационных качеств, таких как механическая прочность, термо- и химическая стабильность. Ионные жидкости и их аналоги DES уже давно привлекают внимание в различных областях, поскольку обладают такими уникальными свойствами, как низкое давление паров, нелетучесть, негорючесть. Кроме того, известна их способность изменять морфологию мембран при их введении в полимерную матрицу, что может быть использовано для увеличения производительности и селективности в процессе мембранного разделения.



(а)



(б)

Рисунок 1. Структуры (а) DES на основе $ZnCl_2$-ацетамид и (б) ионной жидкости [BMIM][Tf2N].

Транспортные свойства полученных полимерных композитов были исследованы в процессах первапорационной дегидратации изопропанола и молочной кислоты, представляющих важное значение во многих отраслях промышленности. Особое внимание было уделено комплексному исследованию влияния введенных модификаторов на физико-химические свойства, структуру, характеристики массопереноса полученных мембран с использованием методов рентгеновской дифракции, термогравиметрического анализ, масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, измерения углов смачивания и квантово-химических расчетов.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Президента РФ МК-1280.2020.3 (исследование транспортных свойств композитов полимер-DES), а также гранта РНФ № 18-79-10116 (изучение влияния ионных жидкостей на разделительные параметры мембран). Было использовано оборудование Ресурсный центров СПбГУ: РЦ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования», РЦ «Криогенный отдел», Образовательный РЦ по направлению Химия, Междисциплинарного РЦ по направлению «Нанотехнологии».

УДК 678.6/.8

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА RADEL

Ржевская Е.В., Хаширова С.Ю.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
Нальчик, ул. Чернышевского 173
E-mail: elena.r-1382@mail.ru

Ключевые слова: полисульфон, полифениленсульфон, Radel, химическая стойкость, реагент.

В работе представлены результаты исследования химической стойкости полифениленсульфона фирмы Solvay, марки Radel, полученного литьем под давлением. Химическая стойкость была исследована при краткосрочных испытаниях (продолжительностью 24 часа), стандартных (7 суток) и долгосрочных (16 недель). Выявлено, в каких химических средах и на сколько сохраняются свойства Radel.

Полисульфоны обладают химический стойкостью в растворах щелочей, слабых растворах минеральных кислот, слабых и насыщенных растворах минеральных солей, алифатических углеводородах, моторных и дизельных топливах, растительных и нефтяных маслах, поверхностно-активных веществах. Они неустойчивы к действию полярных растворителей, частично растворимы в ароматических углеводородах, хорошо растворимы в хлорированных углеводородах [1-2]. Одним из представителей полиарилсульфонов является полифениленсульфон (PPSU), который применяется в качестве конструкционного материала для работы в жестких условиях эксплуатации, для изготовления деталей в аэрокосмической промышленности и в автостроении [3-6].

Химическую стойкость полифениленсульфона оценивали по изменению массы образца после выдержки в химическом реагенте. Судят о химической стойкости материала к той или иной среде, если меняется масса, цвет и линейные размеры. Результаты исследований показывают, что PPSU растворяется в хлорированных углеводородах, таких как хлороформ, дихлорэтан и хлористом метилене, как было сказано в литературе. Также видно, что с течением времени PPSU растворяется в концентрированной серной кислоте и в растворителе 646 в количестве 13 %, и набухает в ацетоне на 10 %, гидроокиси натрия на 8,5 %, муравьиной кислоте 5 %, диэтиловом эфире 4 % и уксусной кислоте 2 %. В остальных химических реагентах PPSU показал хорошую стойкость. При краткосрочных испытаниях он хорошо устойчив к указанным химическим средам.

Литература

1. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. – М.: 1984. – 245 с.
2. Ли Г., Стоффи Д., Невилл К. Новые линейные полимеры. – М.: Химия, 1972. – 280 с.
3. Rzhevskaya E.V., Slonov A.L., Dolbin I.V., Davydova V.V., Khashirova S.Yu. Glass-filled composite materials based on polyarylene ether sulfones // Key Engineering Materials. – 2020. – Vol. 869. – P. 583-590.
4. Ржевская Е.В., Курданова Ж.И., Слонов А.Л., Тлупов А.Ф., Муссов Х.В., Хасбулатова З.С. Исследование механических свойств композитов на основе полифениленсульфона при повышенных температурах // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XV Международной научно-практической конференции. – Нальчик: Издательство «Принт Центр», 2019. – С. 335-337.
5. Ржевская Е.В., Муссов Х.В., Тлупов А.Ф. Исследование термического старения суперконструкционных материалов полифениленсульфона // Перспектива-2020: Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2020. – Т. 5. – С. 293-297.
6. Ржевская Е.В. Разработка угле- и стеклонаполненных композиционных материалов для 3D-печати на основе полифениленсульфона: диссертация, Нальчик, 2019.

УДК 539.199

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ САМООРГАНИЗАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АМФИФИЛЬНЫХ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ С ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОЙ ОСНОВНОЙ ЦЕПЬЮ И БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ ПОЛИ-2-ИЗОПРОПИЛ-2-ОКСАЗОЛИНА

Родченко С.В.[1], Миленин С.А.[2], Курлыкин М.П.[1], Теньковцев А.В.[1], Филиппов А.П.[1]
[1]*Институт высокомолекулярных, соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, В.О., Россия*
[2]*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Москва, Россия*
E-mail: srfm.rodchenko@gmail.com

Ключевые слова: молекулярные щетки, поли-2-изопорпил-2-оксазолины, термочувствительность, самоорганизация, нижняя критическая температура растворения.

Цель настоящей работы – анализ самоорганизации в водных растворах термочувствительных цилиндрических щеток с основной цепью полидиметилсилоксана и с боковыми цепями поли-2-изопропил-2-оксазолина с плотностью прививки 0.6. Исследованные образцы различались по молекулярной массе (400000 и 720000 г/моль) и гидрофобности (30.0 % и 16.7 %) вследствие разной длины привитых гидрофильных цепей. Исследования были проведены в водных растворах методами светорассеяния и турбидиметрии. Длинные боковые цепи поли-2-изопропил-2-оксазолина образуют плотную гидрофильную оболочку, которая препятствует контактам между основными цепями различных макромолекул, и в растворах образца с длинными привитыми цепями увеличение степени дегидратации при повышении температуры вызывает образование внутримолекулярных водородных связей и компактизацию макромолекул. В случае образца с короткими боковыми цепями возможно взаимодействие основных гидрофобных цепей, и увеличение степени дегидратации приводит к формированию межмолекулярных водородных связей и агрегации. Нижняя критическая температура растворения для образца с длинными боковыми цепями выше, чем для образца с короткими. Следовательно, не молекулярная масса, а внутримолекулярная плотность является решающим фактором, определяющим термочувствительность исследованных привитых сополимеров.

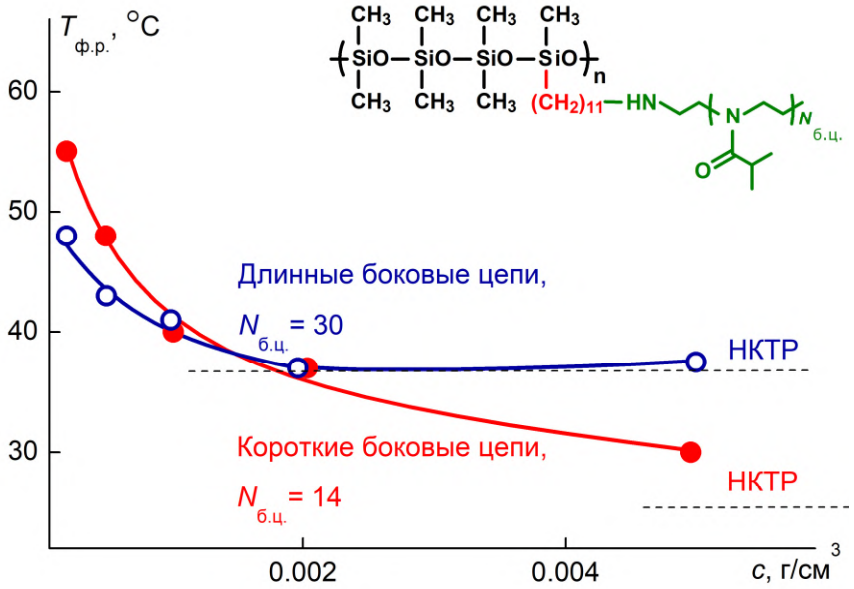


Рисунок 1. Концентрационные зависимости температур начала фазового разделения.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90104

УДК 547.260.2

ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ТЕРПЕНОЛОВ И КАРБИДА КАЛЬЦИЯ

Родыгин К.С., Метляева С.А., Лоцман К.А., Самойленко Д.Е.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Университетский пр., 26
E-mail: k.rodygin@spbu.ru

Ключевые слова: карбид кальция, винилирование, полимеризация, пиролиз

В настоящее время многие полимерные материалы производятся из невозобновляемого углеводородного сырья. Круг перерабатываемых полимеров достаточно узок, поэтому зачастую отработанные материалы подлежат складированию. Альтернативным вариантом является разборка полимеров с образованием исходных мономеров. Исходные мономеры могут быть вновь использованы для сборки полимерных молекул. Биомасса является возобновляемым источником мономеров. Причем такие мономеры не являются токсичными. Модификация терпеновых спиртов с использованием карбида кальция позволяет получать виниловые эфиры, способные к дальнейшей полимеризации. Интересно, что после использования такие полимеры могут быть легко переработаны в исходные спирты (рис. 1).

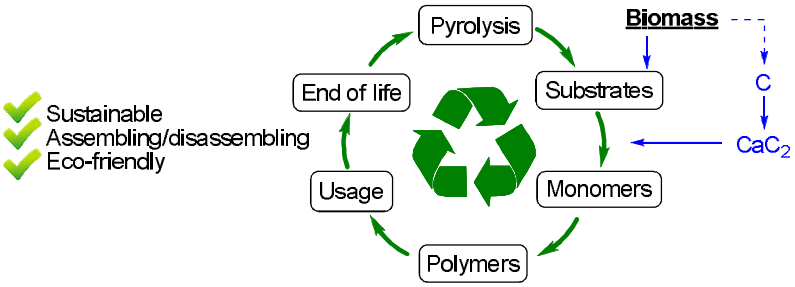


Рисунок 1. Стратегия циклической сборки/разборки полимеров из природного возобновляемого сырья.

В данной работе[1] мы провинилировали ряд терпеновых спиртов по предложенной нами методике[2] и полимеризовали полученные виниловые эфиры[3]. Выходы синтезированных соединений составили до 93% для мономеров и до 82% для соответствующих полимеров. Полученные нами полимеры обладают высокой термической устойчивостью и термопластичностью. Основными (а в некоторых случаях единственными) продуктами пиролиза полимеров являются исходные спирты и соответствующие альдегиды/кетоны, которые при дальнейшем восстановлении полностью конвертируются в спирт. Таким образом, реакционная масса после пиролиза и восстановления, состоящая из исходного спирта, может быть направлена на стадию повторно винилирования и последующего получения полимера.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке РНФ (№ 21-73-20003)

Литература

1. Metlyaeva S.A., Rodygin K.S., Lotsman K.A., Samoylenko D.E., Ananikov V.P. Biomass- and calcium carbide-based recyclable polymers // Green Chem. – 2021. – DOI: 10.1039/d0gc04170j.
2. Werner G., Rodygin K.S., Kostin A.A., Gordeev E.G., Kashin A.S., Ananikov V.P. A solid acetylene reagent with enhanced reactivity: fluoride-mediated functionalization of alcohols and phenols // Green Chem. – 2017. – Vol. 19. – P. 3032-3041.
3. Satoh K. Controlled/living polymerization of renewable vinyl monomers into bio-based polymers // Polym. J. – 2015. – Vol. 47. – P. 527-536.

УДК 541.64: 532.72

НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СЛОИСТЫМИ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫМИ ОКСИДАМИ, ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ЦЕННЫХ ПРОДУКТОВ ИЗ ВОДНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ

Ростовцева В.А.[1], Полоцка Г.А.[1,2], Минич Я.А.[1], Силюков О.И.[1], Пулялина А.Ю.[1]
[1]Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Химии,
Санкт-Петербург, Университетский пр. 26
[2]Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Большой проспект В.О. 31
E-mail: v.rostovtseva@spbu.ru

Ключевые слова: полимерные мембраны, первапорация, композиты, азеотропные смеси.

Полимеры привлекли большое внимание исследователей в области методов мембранного разделения из-за их высокой стабильности и низкой стоимости. Принимая во внимание преимущества полимерных мембран, включение неорганических наночастиц в полимерную матрицу может быть интересным решением для разработки материалов с улучшенными эксплуатационными и транспортными свойствами. Слоистый перовскитоподобные оксиды кажутся многообещающими модификаторами из-за сочетания двух факторов: 1) возможности создания избирательных транспортных каналов через межслоевое пространство структуры перовскита; 2) возможности увеличения свободного объема в мембране, что должно увеличивать проницаемость мембраны из-за твердых кристаллических частиц, которые будут способствовать разрыхлению упаковки полимерных цепей.

Целью работы была разработка и комплексное исследование мембран с добавлением перовскитоподобных слоистых оксидов в полимерной матрице. Особое внимание было уделено исследованию структуры гибридных мембран методами СЭМ и АСМ, которые выявили различный состав верхней и нижней поверхностей перовскитсодержащих мембран. Оценено влияние неорганических модификаторов на термические свойства, гидрофильность поверхности и плотность пленки.

Поведение при транспортировке и свойства разделения были исследованы в процессе первапорации при разделении водно-органических и органических смесей. Среди процессов мембранного разделения первапорация является эффективным способом разделения жидких смесей, особенно в случае близкокипящих и азеотропных смесей, поскольку позволяет снизить потребность в энергии и дополнительных компонентах.

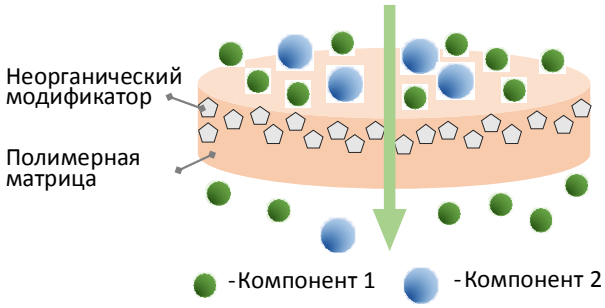


Рисунок 1. Схематическое изображение гибридной мембраны полимер/перовскит для первапорационного разделения жидких смесей.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований [грант 19-33-90048], а также гранта Президента РФ МК-1280.2020.3. Было использовано оборудование Ресурсный центров СПбГУ: РЦ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования», РЦ «Криогенный отдел», Образовательный РЦ по направлению Химия, Междисциплинарного РЦ по направлению «Нанотехнологии».

УДК 539.2

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МИКРОГЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ОСАДИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Рудяк В.Ю.[1], Кожунова Е.Ю.[1], Гаврилов А.А.[1], Гумеров Р.А.[1], Чертович А.В.[2]
[1]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Ленинские горы, д. 1
[2] Федеральный исследовательский центр химической физики РАН, Москва, ул. Косыгина, д. 4
E-mail: vurdizm@gmail.com

Ключевые слова: микрогели, компьютерное моделирование, молекулярная динамика, осадительная полимеризация

Микрогели представляют собой сшитые полимерные системы размером от 100 нм до нескольких микрон. Уникальные свойства таких систем, отклик структуры на внешние условия (температура, pH, состав раствора и т. д.), возможность управления архитектурой микрогелей, мягкостью, проницаемостью и деформируемостью делают их одними из самых интересных объектов в современной физике полимеров. Одними из наиболее часто используемых являются микрогели на основе N-изопропилакриламид (NIPA), синтезируемые с помощью процесса осадительной полимеризации без добавления поверхностно-активных веществ.

В данной работе мы предлагаем компьютерную модель микрогелей, полученных на основе процесса осадительной полимеризации. Модель основывается на воспроизведении всего процесса синтеза от разбавленного раствора исходных компонентов до конечной частицы микрогеля в рамках метода огрубленной молекулярной динамики с мезоскопическими химическими реакциями. Сравнивая результаты моделирования с экспериментальными данными, мы показываем, что наша модель способна корректно воспроизводить внутреннюю структуру и свойства микрогелей на основе одиночных [1, 2] и взаимопроникающих сеток [3]. Мы показываем, как использование этой модели микрогелей позволяет объяснить целый ряд экспериментальных явлений, от структуры одиночного микрогеля до упорядочения монослоя микрогелей на границе раздела фаз.

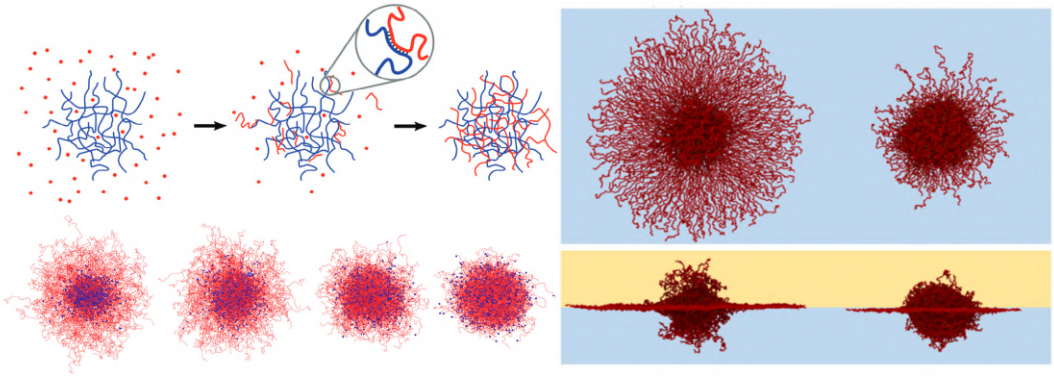


Рисунок 1. Схема синтеза ВПС-микрогелей; структура микрогелей с разными соотношениями скоростей химической реакции; структура микрогелей на границе раздела жидкостей.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке РНФ, проект № 17-73-20167. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Литература

1. Rudyak V. Y., Kozhunova E. Y., Chertovich A. V. Towards the realistic computer model of precipitation polymerization microgels // Scientific reports. — 2019. — Vol. 9. — P. 13052.
2. Rudyak V. Y., Kozhunova E. Y., Chertovich A. V. Simulation of interpenetrating networks microgel synthesis // Soft Matter. — 2020. — Vol. 16, no. 20. — P. 4858–4865.
3. Gavrilov A. A., Rudyak V. Y., Chertovich A. V. Computer simulation of the core-shell microgels synthesis via precipitation polymerization // Journal of Colloid and Interface Science. — 2020. — Vol. 574. — P. 393–398.

УДК 54

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВОГО КЛАССА АМФИФИЛЬНЫХ КАРБОСИЛАНОВЫХ ЯНУС-ДЕНДРИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Рыжков А.И.[1], Дроздов Ф.В.[2], Черкаев Г.В.[2], Музафаров А.М.[1,2]
[1]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*
[2]*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*
E-mail:alexeiruzhkov55@yandex.ru

Ключевые слова: дендримеры, лимонен, силоксаны, гидросилилирование, клик-химия.

Дендримеросомы - наноструктурные самоорганизующиеся объекты, построенные из молекул дендронов или дендримеров, стали предметом широкого внимания многих научных групп из-за своих уникальных свойств: самопроизвольной организации, стабильности во времени, однородности по размерам частиц.

Целью работы является получение библиотеки амфифильных карбосилановых дендримеров и изучение процесса их самоорганизации.

В качестве базового вещества для получения Янус-дендримеров был выбран природный терпеноид, лимонен, который представляет собой уникальную платформу, позволяющую формировать как гидрофобные, так и гидрофильные ветви дендронов и затем, впоследствии, соединять их. В работе [1] была показана возможность селективного проведения реакции гидросилилирования лимонена. Доказано, что при проведении гидросилилирования затрагивается только изопренильная двойная связь, в то время как циклогексеновая в реакцию гидросилилирования не вступает. Данный факт позволяет использовать циклогексеновую двойную связь в качестве скрытой функции для дальнейших химических превращений.

В данной работе представлен метод синтеза аллил-функционализированных дендронов различных генераций и их дальнейшая модификация гептаметилтрисилоксаном для формирования гидрофобных дендронов и дисилоксановым производным полиэтиленгликоля для формирования гидрофильных дендронов. Показаны синтетические приемы для соединения частей Янус-дендримера (Рис.1).

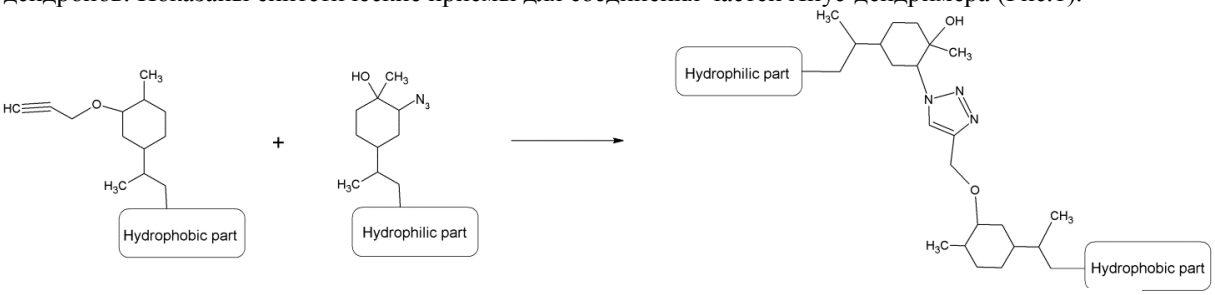


Рисунок 1. Общая схема получения карбосилановых Янус-дендримеров на основе лимонена.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00818 А).

Литература

1. Drozdov F.V., Cherkaev G.V., Muzafarov A.M. Synthesis of new functional siloxane derivatives of limonene. Part I: Combination of hydrosilylation and hydrothiolation reactions // Journal of Organometallic Chemistry. –2019. –V. 880. –P. 293-299.

УДК 541.64:66.095.26

ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ИОНОМЕРЫ НА ОСНОВЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСИХ СОЕДИНЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

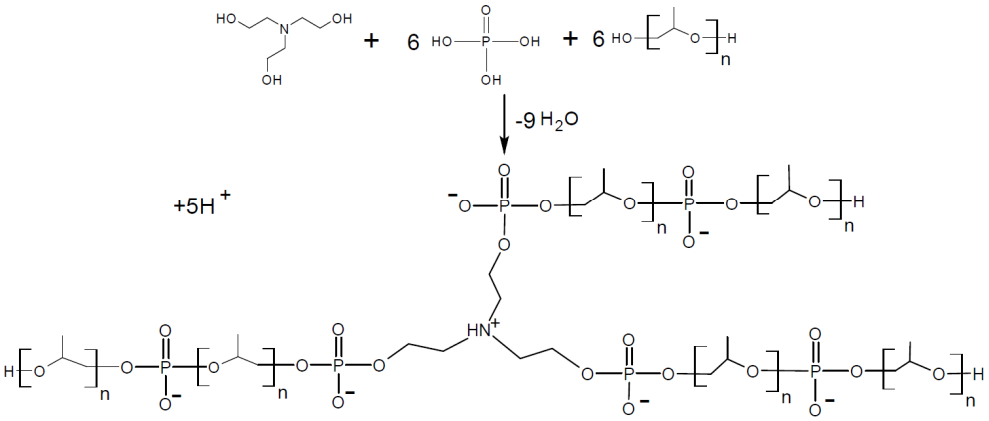
Сазонов О.О.[1], Давлетбаева И.М.[1], Давлетбаев Р.С.[2]

[1]Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, ул. Карла Маркса д.68
E-mail:sazonov.oleg2010@gmail.com
[2]Казанский национальный исследовательский технический университет,
Казань, 420111 Карла Маркса 10

Ключевые слова: полиуретаны, иономеры, аминоэфиры *орто*-фосфорной кислоты, этерификация, защитные покрытия.

Полиуретаны охватывают широкий диапазон материалов, проявляющих различные физические и механические свойства, что делает их полезными для различных применений, таких как, например, эластомеры или биоматериалы. Введение ионных групп в основную цепь полиуретана открывает путь для новых применений, где ионные группы могут действовать как сшивающие агенты, которые значительно изменяют механические и термические свойства материалов [1-2].

В данной работе изучена этерификация *орто*-фосфорной кислоты триэтаноламином и полиоксипропиленгликолем. Реакционный процесс сопровождается образованием терминированных гидроксильными группами разветвлённых аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты (АЭФК) [2-3]. Было установлено, что при получении АЭФК с использованием триэтаноламина в качестве катализатора и центра ветвления, происходит образование разветвленного соединения, в котором вследствие неполной этерификации *орто*-фосфорной кислоты присутствуют фосфат-анионы в окружении протонов.



В случае использования триэтиламина в качестве катализатора этерификации *орто*-фосфорной кислоты реакция идет до образования полифосфатов. В итоге такие эфиры *орто*-фосфорной кислоты и полиуретаны на их основе не проявляют свойства иономеров.

Полиуретановые иономеры, полученные на основе АЭФК, изучены в качестве защитных покрытий. Показано, что такие полиуретаны проявляют высокие диэлектрические свойства, высокую адгезию к металлическим поверхностям и придают высокую коррозионную устойчивость.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 20-33-51001.

Литература

1. Jaudouin, O. Ionomer-based polyurethanes: a comparative study of properties and applications / O. Jaudouin, J.-J.Robin, J.-M.Lopez-Cuesta, D. Perrin, C. Imbert // Polymer Int. – 2012. – Vol. 61. -P. 495–510.
2. Davletbaeva, I.M. Polyurethane ionomers based on amino ethers of orto-phosphoric acid / I.M. Davletbaeva, O.O. Sazonov, A.R. Fazlyev, R.S. Davletbaev, S.V. Efimov, V. V. Klochkov // RSC Advances. – 2019. – Vol. 9. – No. 32. – P. 18599-18608.

УДК 54.06

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТРИЭТИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ БЛОК-СО-ПОЛИИМИД-СУЛЬФОКИСЛОТ МЕТОДАМИ СТАТИЧЕСКОГО И ДИНАМИЧЕСКОГО СВЕТОРАССЕЯНИЯ

Сапегин Д.А., Захарова Н.В., Кручинина Е.В., Кононова С.В.
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
Санкт-Петербург, В. О. Большой пр., 31
E-mail: dasapegin@sr-systems.ru

Ключевые слова: Полиимид-сульфокислоты, блок-сополимер, светорассеяние, средневесовая молекулярная масса

Полиимиды, содержащие сильно полярные сульфогруппы в протонированной и солевой формах являются перспективными материалами для изготовления диффузионных мембран. Особенный интерес представляют блок-со-полиимиды, способные к образованию структур с контролируемой упорядоченной микро-фазовой сегрегированной морфологией [1]. Длина цепи и состав макромолекул блок-сополимера играют существенную роль в реализации определенных типов морфологии, которая влияет на селективно-транспортные свойства получаемых мембран. С целью изучения связи морфологии ранее разработанных мембран [2] из блок-со-полиимида следующего химического строения:

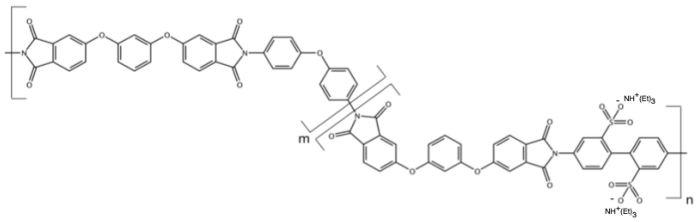


Рисунок 1. Структурная формула, m:n=1:1

Методами статического и динамического светорассеяния определены молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики полимера.

Значения ММ и гидродинамического радиуса $R_{h\text{-}D}$ макромолекул полимера получены в растворах N-метил-пирролидона (N-МП) и N-МП + 0.15н LiCl при 21.0°C. Асимметрия светорассеяния в указанных растворах отсутствовала, поэтому значение средневесовой молекулярной массы M_w полимера получали по методу Дебая. В этих растворах присутствовали только индивидуальные макромолекулы с одинаковым гидродинамическим радиусом R_h = (4.2 ± 0.1) нм, что соответствует значениям M_w , равным 63.3 и 64.9 кДа, соответственно. Значения, полученные в рамках данного исследования, хорошо согласуются с предыдущими оценками значений ММ изучаемого полимера [3], а также с его физическими свойствами. Одинаковые значения гидродинамического радиуса полимера, определенные в чистом N-МП и содержащем соль растворителе, позволяют заключить, что присутствие LiCl не влияет на размер полимерного клубка при данных условиях, что, учитывая электролитную природу триэтиламмоний-сульфонатных групп, требует дальнейшего изучения.

Литература

1. D.A. Sapegin et al. On the structure, morphology and transport through limitedly flexible chain sulfonated co-polyimide // Polymer (212) 2021, 123142.
2. Сапегин Д.А. Композиционная асимметричная полимерная первапорационная мембрана. Патент РФ № РФ 2 714 644C1
3. Sapegin D.A., Kononova S.V. et al. Selective facilitated fixed-site carrier transport of methanol through sulfonated copolyimide pervaporation membranes for the separation of methanol/toluene mixtures. // Separation and Purification Technology 236 (2019) 116274.

УДК 541.64+678.5

КОНСТРУКЦИОННЫЕ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫЕ ПЕНОПЛАСТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Сафонов А.Н.[1, 2], Корниенко П.В.[2], Ширшин К.В.[2, 3], Зайцев С.Д.[1]

[1]Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
[2]АО «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров им. Ак. В.А. Каргина с опытным заводом», г. Дзержинск Нижегородской обл., Россия
[3]Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, г. Нижний Новгород, Россия
E-mail: safonov@nicp.ru

Ключевые слова: поливинилхлорид, изоцианаты, пенопласты, конструкционные материалы, имиды

Композитные сэндвич-материалы с наружным слоем твердого пластика и внутренним слоем легкого материала-заполнителя широко используются в морской, транспортной, ветроэнергетической и авиационной промышленности. В качестве материалов-заполнителей широко используются различные стеклосотопласты или жесткие пенопласты на основе полиуретана и полистирола, однако в последнее время им на смену приходят полимер-полимерные пенопласты на основе ПВХ. Такие материалы обладают высокими температурно-деформационными и физико-механическими параметрами, а также низкими водопоглощением и горючестью, что делает их максимально эффективными по сравнению с традиционными заполнителями.

Комплекс уникальных характеристик полимер-полимерных пеноматериалов обусловлен структурными особенностями взаимопроникающей полимерной сетки, которая образуется путем взаимодействия поливинилхлоридной матрицы с полимерами другой природы. В настоящее время известны способы получения полимер-полимерных пенопластов на основе ПВХ и различных полиизоцианатов.

Важно отметить, что конструкционные полимер-полимерные пенопласты выпускаются только за рубежом, что делает их дорогими и труднодоступными материалами для отечественной промышленности. Поэтому исследования в области получения современных отечественных конструкционных полимер-полимерных материалов являются актуальной задачей.

Целью данной работы являлось исследование влияния природы и концентрации исходных компонентов, способных к образованию интегрированной полимер-полимерной структуры, на структуру и свойства пенопластов. В качестве реагентов при получении полимер-полимерных пенопластов изучены дисперсионный ПВХ различных марок, ароматические и циклоалифатические изоцианаты, а также ангидриды карбоновых кислот. Изучено влияние природы реакционноспособных изоцианатов и концентрации пенообразователей на химическую структуру и физико-механические характеристики вспененных материалов. Химический состав пенопластов и свойства полимер-полимерной матрицы определяли при помощи методов ИК-спектроскопии, ДСК, хроматографии.

Показано, что путем изменения концентрации вспенивающих агентов и соотношения используемых изоцианатов возможно получение пеноматериалов с изотропной структурой в широком интервале плотности (40 - 150 кг/м^3) с высокими прочностными параметрами (например, прочность при сжатии до 2,5 МПа).

Физико-механические параметры пенопластов зависят не только от плотности, но и от состава полимер-полимерной матрицы. Методом ИК-спектроскопии установлено, что использование ароматического метилендифенилдиизоцианата (МДИ) приводит к образованию химически разнообразной полициклической структуры, содержащей фрагменты карбодиимидов, уретионов, изоциануратов и имидов, которые не образовывались при использовании циклоалифатического изофорондиизоцианата (ИФДИ). Также было установлено, что ароматические полиизоцианаты вступают в реакцию с ангидридами (например, изометилтетрагидрофталевым) с образованием фталимидных фрагментов, что приводит к контролируемой сшивке полимерной матрицы и росту физико-механических параметров пенопластов. Показано, что присутствие фталимидных, жестких ароматических и гетероциклических структур в полимерной матрице пенопластов на основе ароматического МДИ приводит к росту температуры стеклования матрицы почти на 50 % (с 83,9 до 123,8 °С) по сравнению с полимер-полимерной матрицей на основе алифатического ИФДИ.

УДК 631.3

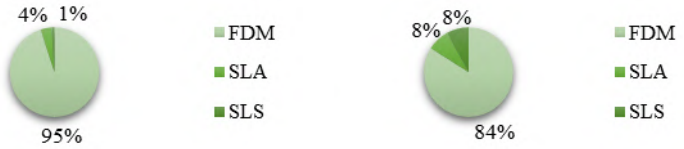
ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ТЕХНИКИ МЕТОДОМ 3D-ПЕЧАТИ НА ПРИМЕРЕ ОПЫТА НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ИНСТИТУТА «ФГБНУ ФНАЦ ВИМ»

Свиридов А.С., Лопатина Ю.А., Тужилин С.П.
Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ, г. Москва, 1-й Институтский проезд, 5
E-mail: sviridov.vim@ya.ru

Ключевые слова: полимерные материалы, 3D-печать, аддитивные технологии, макетирование, прототипирование, ремонт

Внедрение аддитивных технологий в производство в последнее время набирает все более стремительный темп и постепенно заменяет некоторые традиционные методы изготовления полимерных изделий [1-3]. ФГБНУ «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ» (ФГБНУ ФНАЦ ВИМ) историчсеки занимается разработкой новых образцов сельскохозяйсвтенной техники и прогрессивных технологий ее ремонта. Сотрудники центра, проведя анализ перспективности применения технологий 3D-печати для решения задач института, пришли в 2019 г. к решению создать участок аддитивного производства внутри института. Основными направлениями такого типа производства предусматривалось изготовление макетов, прототипов, полнофункциональных опытных образцов новой сельскохозяйственной техники и оборудования, а также ремонта старой, уже вышедшей из строя.

На рисунке 1 представлены данные по загруженности разного типа аддитивного оборудования за 2019 и 2020 годы. Наиболее востребованным материалом для 3D-печати оказался ABS-пластик – его доля от общего количества израсходованного материала составляет 72 %. На долю полиамида (PA) и поликарбоната (PC) материалов пришлось 12 %, и около 3 % на высокотемпературные полимеры, такие как PEEK и PSU. На долю всех остальных материалов приходится порядка 9 %.



ABS, ASA	72%
TPU, Flex	4%
PA, PC	12%
PEEK, PSU	3%
Другое	9%

а) б) в)

Рисунок 1. Данные по загруженности разного типа аддитивного оборудования и расходу материалов: а) 2019 г.; б) 2020 г.; в) расход материалов за весь период эксплуатации оборудования

Внедрение аддитивного производства позволило в кратчайшие сроки изготовить множество прототипов и функциональных изделий для ряда научно-исследовательских работ, выполняющихся в лабораториях института (рисунок 2).

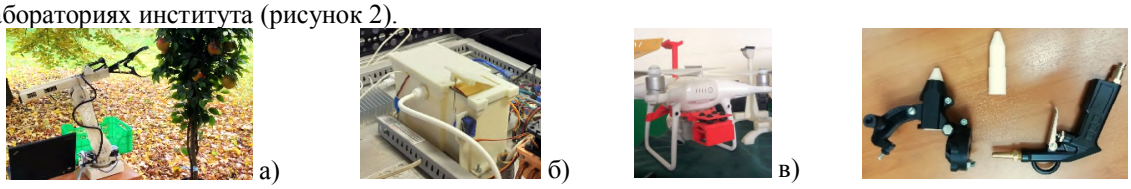

а) б) в) г)

Рисунок 2. Примеры изделий сельскохозяйственного назначения, изготовленных с помощью аддитивных технологий: а) робот-манипулятор для сбора плодов; б) увлажнитель для климатической камеры; в) подвес для беспилотного летательного аппарата; г) устройство для прочистки труб опрыскивателей

Применение технологий аддитивного производства в научно-исследовательском инстиуте ФГБНУ ФНАЦ ВИМ позволило сделать стремительный скачок в разработке новой сельскохозяйственной техники и оборудования по направлениями механизации и автоматизации процессов в АПК, энергообеспечения АПК, обеспечения надежности сельскохозяйсвтенной техники и механизации животноводства.

Литература

1. Свиридов А.С. Использование цифровой 3D-фермы в ремонтном производстве сельскохозяйственной техники / Свиридов А.С., Тужилин С.П., Лопатина Ю.А. // Технический сервис машин. 2019. № 1 (134). С. 93-99.
2. Дорохов А.С. Применение аддитивных технологий при техническом сервисе садовой техники / Дорохов А.С., Свиридов А.С. // Агроинженерия. 2020. № 6 (100). С. 39-44.
3. Славкина В.Э. Применение технологии 3D-печати для оптимизации ремонта зубчатых передач / Славкина В.Э., Мирзаев М.А., Лопатина Ю.А. // Технический сервис машин. 2020. № 1 (138). С. 58-64.

УДК 656.11

АДДИТИВНОЕ ПРОИЗВОДСТВО ИЗДЕЛИЙ ИЗ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ КЕРАМИКИ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Сгонов Н.М.
ООО «ЭНЕРГОАВАНГАРД», г. Москва, Россия
sgonov@eav.su

Ключевые слова: 3D-печать, аддитивное производство, керамика, фотополимиризация, суспензия

Темпы внедрения аддитивных технологий на отечественные предприятия увеличиваются с каждым годом, а сами технологии становятся все более изученными и понятными. В основном это относится к изготовлению изделий из металла и пластика. Однако про аддитивное производство изделий из керамики мало кому известно в России, несмотря на то, что это направление активно развивается за рубежом и пользуется большим спросом.

Основной целью доклада является ознакомление с технологией LCM (Lithography-based Ceramic Manufacturing) - производством изделий из керамики методом послойного синтеза, а также возможными сферами ее применения.

Процесс изготовления заключается в следующем: CAD-модель изделия в специальном программном обеспечении разрезается на 2D-слои и отправляется в систему послойного синтеза. С помощью системы подачи материала керамическая суспензия (смесь керамического порошка и связующего на основе фотополимера) поступает в ванну, где равномерно распределяется по поверхности с помощью рекоутера. Далее платформа построения опускается в ванну до полного соприкосновения. Снизу находится проектор ультрафиолетового излучения, который выборочно засвечивает сечение CAD-модели до момента фотополимеризации суспензии. Затем платформа поднимается, суспензия заново разравнивается с помощью рекоутера, платформа построения опускается и процесс повторяется до полного выращивания изделия.

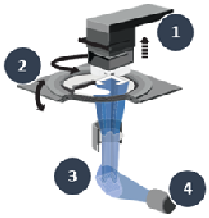


Рис. 1. Принципиальная схема LCM-технологии компании Lithoz: 1) платформа построения; 2) ванна с суспензией; 3) оптическая система; 4) LED-проектор. [1]

Полученная «green-модель» в дальнейшем проходит традиционные этапы постобработки: дебайдинг (удаление связующего) и спекание для уплотнения керамических частиц и получения требуемых характеристик конечно изделия.

Основными преимуществами данной технологии является получение изделий со сложной геометрией, которые нельзя получить традиционными методами. Речь идет о сетчатых структурах, внутренних каналах и отверстиях до 0.50 мм, тонких стенках до 0.10 мм, элементов сложной конфигурации, а также достижение точности изготовления до 20-40 мкм [2]. При этом нет необходимости изготавливать дорогостоящую оснастку, что значительно снижает себестоимость продукции. В итоге время на проведение НИР и НИОКР сокращается в разы, что позволяет выводить на рынок инновационную конкурентоспособную продукцию в кратчайшие сроки.

Литература

1. Johannes Homa. A Novel Additive Manufacturing Technology for High-Performance Ceramics, 2014.
2. М.К. Романов, Л.И. Журавлева. Анализ технологической и экономической целесообразности применения аддитивных технологий при изготовлении керамических деталей // Стекло и керамика. 2019 № 9

УДК 543.421/424

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ВНУТРИ ГИБРИДНЫХ МИКРОЧАСТИЦ

Седова Ю.К.[1,2], Минаева С.А.[1], Черненок Т.В.[3], Минаева Е.Д.[1,2], Демина Т.С.[3,4], Минаев Н.В.[1]

[1]Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва, г. Троицк, ул. Пионерская, д.2

[2]Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва, Каширское шоссе, д. 31

[3]Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет) г. Москва, Оршанская ул., д. 3

[4]Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, г. Москва, Профсоюзная улица, д. 70

E-mail: minaeva.svetlana@gmail.com

Ключевые слова: полимерные микрочастицы, полилактид, поликапролактон, гидроксиапатит, спектроскопия комбинационного рассеяния

Разработка новых биоматериалов является актуальной задачей. Биоматериалы востребованы в том числе и в тканевой инженерии для формирования матриксов, необходимых для восстановления поврежденных или утраченных фрагментов биоткани. В частности, для стимуляции восстановления костной ткани востребованы материалы, содержащие наночастицы гидроксиапатита (нГА), так как он является основным неорганическим компонентом костной ткани. Микрочастицы на основе алифатических полиэфиров, содержащие нГА могут стать основой для дальнейшего формирования из них трехмерных конструкций, способствующих восстановлению костной ткани.

В работе исследовались гибридные микрочастицы из полилактида и поликапролактона, наполненные нГА. Микрочастицы получали методом испарения растворителя из эмульсии масло/вода с использованием в качестве дисперсной фазы дисперсий нГА в растворах полилактида или поликапролактона; варьировали соотношение полимер/нГА и способ диспергирования нГА. Целью работы являлось исследование распределения нГА в микрочастицах в зависимости от условий их формирования и типа используемого полимера.

Размер и форму частиц исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Phenom ProX. Микроскоп оснащен встроенный модулем элементного анализа, с использованием которого анализировался состав частиц. Подготовка срезов микрочастиц для анализа их внутренней структуры осуществлялась на ультрамикротоме Leica EM UC7. Исследование распределения наночастиц гидроксиапатита внутри микрочастиц проводилось методом спектрального картирования на спектрометре комбинационного рассеяния Thermo Nicolet Almega XR Raman

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части развития лазерных аддитивных технологий и ИСПМ РАН в части исследования материалов из алифатических полиэфиров .

УДК (546.732+546.742+547-32):546.05+542.42

НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ КОБАЛЬТ И НИКЕЛЬ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Семенов С.А.[1], Сапрыкин Р.В.[1], Пронин А.С.[1], Джардималиева Г.И.[2]

[1]МИРЭА - Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, пр. Вернадского, д. 78

[2]Институт проблем химической физики РАН, Московская обл., Черноголовка, пр. академика Семенова, 1

E-mail: srg.semenov@gmail.com

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, кобальт, никель, термолиз.

В последние десятилетия нанокомпозиты на основе термопластов или реактопластов, упрочненные наноразмерными частицами или интеркалированными слоями, являются предметов активных исследований [1]. Это связано с многочисленными областями применения металлополимерных нанокомпозитов (МПНК), таких как сенсоры, медицинская диагностика, катализ и др. Большой интерес представляют МПНК, включающие в свой состав кобальт и никель, благодаря которым нанокомпозиты приобретают магнитные свойства, что расширяет сферы их применения. Многогранным, удобным и хорошо воспроизводимым методом формирования нанокомпозитов является термолиз подходящих прекурсоров. В качестве таких прекурсоров используется ряд соединений, в том числе карбоксилаты как насыщенных, так и ненасыщенных кислот, из продуктов деструкции лигандного окружения которых образуется стабилизирующая наночастицы оболочка, как правило, полимерного типа [1]. В настоящей работе приведены результаты изучения термолиза насыщенных и ненасыщенных монокарбоновых кислот кобальта и никеля и металлополимерных композитов, образующихся в результате термического разложения исходных соединений.

Карбоксилаты кобальта и никеля были получены в результате синтеза, описанного в работах [2-4], и охарактеризованы методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Термолиз полученных карбоксилатов проводили в течение 9 часов в атмосфере аргона при температуре 335 °C в случае ненасыщенных карбоксилатов кобальта [4], никеля [2] и насыщенных карбоксилатов кобальта [3] и при температуре 320 °C в случае насыщенных карбоксилатов никеля. Полученные в результате термолиза нанокомпозиты изучены методами элементного, энергодисперсионного, рентгенофазового анализов, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, также проведены магнитные исследования полученных материалов. Установлено, что в продукте, полученном в результате термического разложения ненасыщенных карбоксилатов кобальта, присутствует полимерная матрица, состоящая из фрагментов $-CH_2-$; -CH=C=CH-; -CH=CH-. В случае термолиза ненасыщенных карбоксилатов никеля и насыщенных карбоксилатов кобальта образуется матрица из аморфного углерода, в которую имплантированы соответственно никель- и кобальтсодержащие наночастицы. При термолизе насыщенных карбоксилатов никеля образуется карбонизованная полимерная матрица, состоящая из компонентов -CH=C=CH-; -CH=CH-. Полученные результаты свидетельствуют, что понижение температуры термолиза ведет к увеличению содержания водорода в продуктах термолиза.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 16-03-00148, 19-03-00237).

Литература

1. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Металлополимерные гибридные нанокомпозиты. – М.: Наука, 2015. – 490 с.
2. Пронин А.С., Семенов С.А., Дробот Д.В., Волчкова Е.В., Джардималиева Г.И. Синтез и термические превращения карбоксилатов никеля (II) с анионами ненасыщенных монокарбоновых кислот − прекурсоров металлосодержащих нанокомпозитов // Журнал неорганической химии. – 2020. – Т. 65. – № 8. – С. 1061-1072.
3. Семенов С.А., Пронин А.С., Дробот Д.В., Джардималиева Г.И., Попенко В.И. Металлосодержащие нанокомпозиты на основе солей насыщенных монокарбоновых кислот кобальта (II) // Российские нанотехнологии. – 2019. – Т. 14. – № 11-12. – С. 28-34.
4. Пронин А.С, Семенов С.А., Дробот Д.В., Джардималиева Г.И. Синтез и термические превращения ненасыщенных монокарбоксилатов кобальта (II) – прекурсоров металлополимерных нанокомпозитов // Журн. неорган. химии. – 2018. – Т. 63. – № 8. – С. 1005-1014.

УДК 541

ПОЛИМЕР-КОМПОЗИТНЫЕ ЕМКОСТИ (ТИП IV) С ВЫСОКИМ МАССОВЫМ СОВЕРШЕНСТВОМ

Сергеев А.Ю.[1,2], Демичев В.И.[1], Мотова Т.А.[1], Михайловский К.В.[1]
[1]АО «Композит», г. Королев, Пионерская д. 4.
[2]Федеральный исследовательский центр химической физики РАН, Москва, Косыгина, д. 4.
E-mail: sergeevandrey89@gmail.com

Ключевые слова: полимер-композитные емкости, лейнер, показатель массового совершенства.

В настоящее время в рамках реализации программы развития энергетики Российской Федерации актуализировались вопросы добычи, транспортировки и переработки природного газа и водорода. Эти виды топлива являются перспективной альтернативой продуктам переработки нефти, поскольку в процессе их добычи и использования выделяется значительно меньше вредных веществ. Наиболее эффективным способом хранения и транспортировки газов является хранение их в емкостях под высоким давлением. Классификация емкостей для хранения и транспортировки газов включает пять основных типов конструкций: цельнометаллические (тип I), металлокомпозитные (два подтипа) (тип II и тип III), полимер композитные (тип IV) и безлейнерные композитные баллоны (тип V). Полимер-композитные и безлейнерные емкости имеют более высокий показатель массового совершенства по сравнению с остальными типами емкостей, безосколочный характер разрушения, стойкость к коррозии [1]. В настоящей работе приведены результаты, полученные на предприятии АО «Композит», в части разработки полимер-композитных емкостей (тип IV). В работе исследованы вопросы выбора материалов полимерного лейнера и усиливающей композитной оболочки, вопросы обеспечения герметичности заправочно-расходного узла, выбора схемы армирования оболочки, обеспечивающей необходимый запас прочности, взаимодействия полимерного лейнера с усиливающей оболочкой.

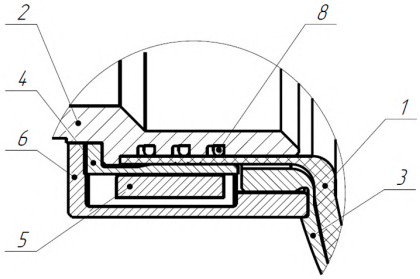


Рисунок 1. Конструкция заправочно-расходного узла 1- Полимерный лейнер; 2- Втулка - ниппель; 3 – Фланец; 4 – Разрезная втулка; 5 – кольцо; 6- Крышка; 7- Уплотняющие манжеты

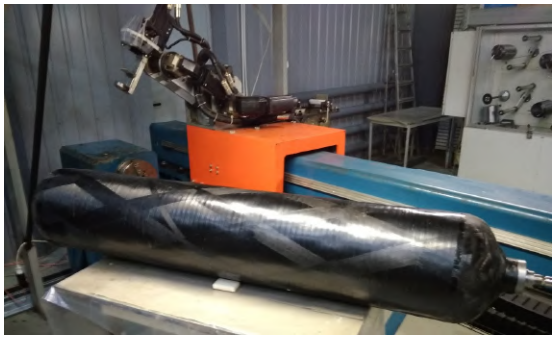


Рисунок 2. Общий виде полимер-композитного баллона (тип IV)

Литература

1. Турусов Р.А., Сергеев А.Ю., Мемарианфард Х. Проблемы герметичности намоточного композита при формировании емкости с высоким массовым совершенством // Сборник тезисов концеренции «Деформирование и разрушение композиционных материалов и конструкций» – 2018 – С. 150-151.

УДК 544.3.01

АМФИФИЛЬНЫЕ ПОЛИМЕНЫЕ ЩЕТКИ С ПОЛИФЛУОРЕНОВОЙ ОСНОВНОЙ ЦЕПЬЮ И БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Симонова М.А.[1], Непомнящая М.И.[2], Зеленцов М.Д.[2], Филиппов А.П.[1], Ильгач Д.М.[1], Каскевич К.И.[1], Якиманский А.В.[1]

[1]Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, 199004, Большой 31

[2]Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербург, 198095 ул Ивана Черных 4

E-mail:mariasimonova1983@mail.ru

Ключевые слова: полимерные щетки, молекулярно-гидродинамические характеристики, растворы

Регулярные привитые сополимеры активно синтезируются и исследуются на протяжении последних 30 лет. Задавая химическую структуру, размеры и густоту прививки боковых цепей, можно в широких пределах варьировать характеристики макромолекул и, в конечном счете, регулировать свойства полимерного материала. А дифильность блоков по отношению к растворителю способствует процессам самоорганизации на молекулярном и надмолекулярном уровнях. Цель настоящей работы – определение молекулярно- гидродинамических и структурно-конформационных свойств привитых сополимеров с полифлуореновой (ПФ) основной и боковыми цепями поли-трет-бутилметакрилата (ПтбМА) или полиметакриловой кислоты (ПМАК). Образцы различались длиной боковых цепей.

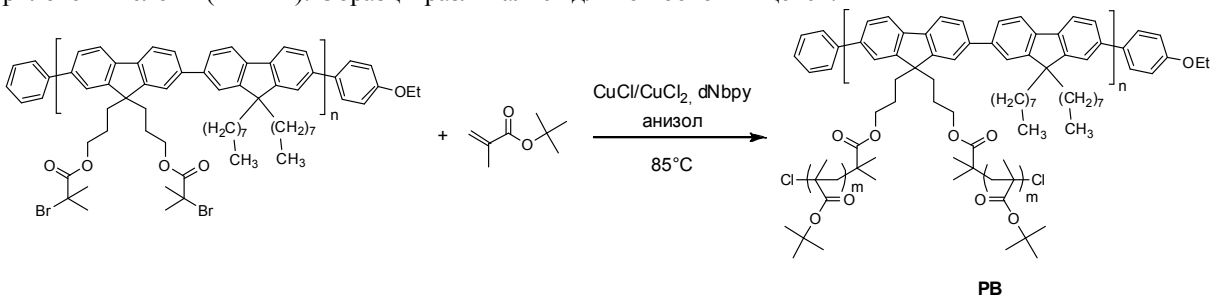


Схема синтеза полимерной щетки по механизму ATRP

В качестве методов исследования были выбраны статическое, динамическое рассеяние света, рефрактометрия и вискозиметрия. Растворителями являлись хлороформ и ТГФ (для щеток с боковыми цепями поли-трет-бутилметакрилата и ПФ макроинициаторов на основе которых получены полимеры), а также этанол и метанол для молекулярных щеток с боковыми цепями полиметакриловой кислоты. Выбор растворителей осуществлялся по принципу характера растворимости каждого из блоков. Для всех исследуемых полимеров метод динамического рассеяния света зафиксировал существование одного типа растворенных частиц. То есть в хлороформе боковые цепи ПтБМА хорошо экранируют основную ПФ цепь и в растворе существуют только макромолекулы. В случае ПМАК боковых цепей в этаноле образуются мономолекулярные мицеллы. То есть при переходе от хлороформа к этанолу/метанолу, то есть при переходе от щеток с боковыми поли-трет-бутилметакрилатными бововыми цепями к щеткам с боковыми цепями полиметакриловой кислоты наблюдается увеличение структурного параметра формы мицелл. Боковые ПМАК цепи экранируют основную ПФ цепь. Кроме того, размеры рассеивающих частиц, определенных в этаноле и метаноле близки к размерам мономолекулярных мицелл, полученных путем инжекции спиртового раствора (этанол или метанол) АПЩ в деионизованную воду при обработке ультразвуком, причем вытянутая форма мицелл сохраняется. Дальнейшие исследования по введению куркумина (модельного соединения) в мицеллы АПЩ показали увеличение размеров мицелл в 1.5- 2 раза, по сравнению с размерами мицелл без куркумина.

Благодарность

Работа поддержана министерством науки и высшего образованияРоссйской Федерации (грант 14. W03.31.0022) Мегагрант Правительства Российской Федерации

УДК 544.3.01

ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕВОГО БЛОКА НА ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ, МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ МЕТОКСИ (ОЛИГОЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ-БЛОК-ОЛИГОПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬ)МЕТАКРИЛАТОВ

Симонова М.А.[1], Непомнящая М.И.[2], Лешан В.В.[2],Зеленцов М.Д.[2], Филиппов А.П. [1], Каморин Д.М.[3], Казанцев О.А.[3]

[1]Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, 199004, Большой 31

[2]Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики, Санкт-Петербург, 198095 ул Ивана Черных 4

[3]Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева Нижний Новгород, 603950, ул. Минина, 24,

E-mail:mariasimonova1983@mail.ru

Ключевые слова: термочувствительные полимеры, молекулярно-гидродинамические характеристики, растворы.

Амфифильные гребнеобразные гомо- и сополимеры на основе метокси(олигоэтиленгликоль-блок-олигопропиленгликоль)метакрилатов представляют интерес благодаря возможности варьирования их характеристик в растворах (температур фазовых переходов, гидродинамических размеров рассеивающих частиц) путем изменения длины гидрофильных олигоэтиленгликолевых и гидрофобных олигопропиленгликолевых блоков. В растворах такие полимеры образуют традиционную структуру ядро- оболочка, либо оболочка мицеллы будет состоять из петель, что приводит к изменению гидродинамических характеристик полимеров.

В работе исследовано поведение термочувствительных полимеров на основе метокси(олигоэтиленгликоль-блок-олигопропиленгликоль)метакрилатов (Рис. 1) в водных растворах. Полимеры различались длиной пропиленгликолевого блока. Она варьировалась от 2.8 до 10.3 пропиленгликолевых фрагментов. Определены молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики полимеров.

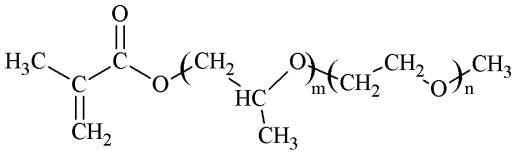


Рис. 1. Структура метокси(олигоэтиленгликоль-блок-олигопропиленгликоль) метакрилатов

В качестве методов исследования были выбраны статическое, динамическое рассеяние света, турбидиметрия, рефрактометрия и вискозиметрия. Растворителями являлись хлороформ и ТГФ, ацетонитрил и вода. Выбор ТГФ в качестве растворителя позволил получить для всех полимеров молекулярно-дисперсные растворы. В хлороформе и воде метод динамического рассеяния света зафиксировал существование мицеллоподобных структур. По значениям полученных для этих полимеров гидродинамических размеров мы предполагаем, что мицеллы, формирующиеся в хлороформе и воде, состоят из двух-трех макромолекул. Установлено, что в водных растворах метокси(олигоэтиленгликоль-блок-олигопропиленгликоль) метакрилаты проявляют термочувствительность, причем с увеличением концентрации растворов и длины олигопропиленгликольного блока температуры фазовых переходов уменьшаются**.**

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00161).

УДК 678:541.6

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОСТРОЕНИЯ СТРУКТУРЫ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ

Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И.
МИРЭА – Российский технологический университет,
Москва, 119435, ЦФО, г. Москва, улица Малая Пироговская, д. 1, стр. 5
E-mail: kseenka.kh@gmail.com

Ключевые слова: дисперсный наполнитель, полимерная матрица, полимерный композиционный материал, структура, параметры структуры, свойства.

Дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы (ДНПКМ) на различных полимерных матрицах широко используются в различных отраслях промышленности. Их популярность связана с разнообразием свойств и возможностью получения материалов с комплексом специальных характеристик путем построения заданного типа дисперсной структуры. Использование обобщенной модели ДНПКМ, построенной с учетом деления полимерной матрицы на три функциональные составляющие (Θ, В и М), позволяет обеспечить требуемый уровень характеристик материалов на этапе прогнозирования структуры и расчета составов ДНПКМ [1-3].

Основным параметром для расчета обобщенных и приведенных параметров дисперсной структуры ДНПКМ в соответствии с рассматриваемой классификацией является коэффициент упаковки ($k_{уп}$) и максимальное содержание дисперсного наполнителя (параметр φ_m, об. д.). Параметр φ_m для каждого конкретного наполнителя определяется экспериментально по известным методикам [5], который одновременно учитывает форму (k_e), размер (d), кривую распределения частиц наполнителя по размерам и их упаковку. Для создания ДНПКМ параметр φ_m определяет верхнюю границу составов и всю номенклатуру полимерных материалов с данным наполнителем. Для построения различных типов структур (разбавленные (РС); низко-наполненные (ННС); средне-наполненные (СНС): СНС-1 - до предела текучести и СНС-2 с пределом текучести; высоконаполненные системы (ВНС)) и проектирования составов ДНПКМ параметр φ_m является основной отправной точкой, как показано на рисунке 1.

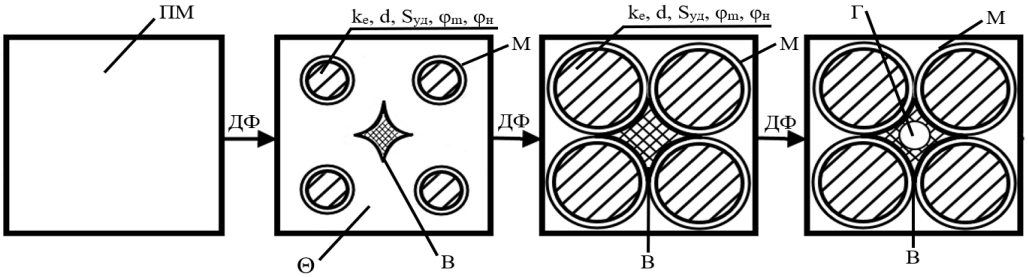


Рисунок 1. Схема формирования разных типов структур ДНПКМ.

В работе показано влияние уровня гетерогенности, упаковки, формы и содержания дисперсной фазы в полимерной матрице, а также функционального построения дисперсионной среды (полимерная матрица) на тип и параметры дисперсной структуры ДНПКМ и нанокомпозитов. В качестве примера представлена связь типа и обобщенных параметров дисперсной структуры ДНПКМ (Θ, В, М) с реологическими, электрофизическими и физико-механическими характеристиками, которые определяются функциональным построением полимерной матрицы и решетчатых структур из гетерогенной дисперсной фазы наполнителя.

Литература

1. А. А. Берлин, С. А. Вольфсон, В. Г. Ошмян, Н. С. Ениколопов, Принципы создания композиционных полимерных материалов. Москва: Химия, 1990.
2. И. Д. Симонов-Емельянов. Классификация дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов по типу решеток и структурному принципу // Клеи. Герметики. Технологии. – 2020. – № 1. – С 8-13.
3. I. D. Simonov-Emelyanov. Filler particle size and packaging and compositions of filled polymer composites with different types of structures and properties / I. D. Simonov-Emelyanov, K. I. Kharlamova // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2020. – Vol. 54, No. 6. – P. 1290–1296.

УДК 544.476:661.183.123.2

БАРОФРАКЦИОНИРОВАНИЕ, КАК ИННОВАЦИОННЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕКТИНОВЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

Слободова Д.А.[1,2,3], Горшкова Р.М.[2,3], Новосёлов Н.П.[3]
[1]ООО «МЕЗОН», г. Дубна, ул. Университетская д.19
[2]НОЦ «Физхимбиофарм» Государственного университета «Дубна», г. Дубна, ул. Университетская д.19
[3]Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18
E-mail: dar.slobodova@gmail.com

Ключевые слова: протопектин, барофракционирование, пектиновые вещества, микрогель, олигосахариды.

Процесс гидролиз-экстракции пектинсодержащей фитомассы подразумевает деструктивное воздействие на локализованный в растительной клетке нативный макромолекуряный комплекс – протопектин (ПП), образующий вместе с целлюлозой и гемицеллюлозой каркас клеточной стенки. Под действием температуры и гидролизующего агента, происходит распад протопектина на высокомолекулярные водонабухающие пектиновые полисахариды – микрогель (ПМг), далее на водорастворимые пектиновые вещества (ПВ), которые затем превращаются в низкомолекулярные вещества – олигосахариды (ПОс).

Большинство технологий получения продуктов распада ПП основаны на кислотной гидролиз-экстракции в закрытой системе при продолжительности процесса 60-180 минут. Длительное воздействие гидролизующего агента и температуры приводит к снижению содержания звеньев галактуроновой кислоты (ГК), резкому уменьшению молекулярной массы и, соответственно, ухудшению свойств целевых продуктов. Для решения данной проблемы ранее нами были разработаны методы, позволяющие сохранить высокое качество пектиновых олиго- и полисахаридов при их высоком выходе: метод бароэкстракции в автоклаве, позволяющий сократить время экстрагирования до 3-10 минут за счет применения высокой температуры и давления; метод комбинированного фракционирования в реакторе колонного типа, при котором гидролиз-экстракция протекает в потоке гидролизующего агента, что позволяет уменьшить продолжительность контакта проэкстрагированных пектиновых макромолекул с агрессивной средой, сохраняя нативную структуру биополимеров.

Объединение баропроцесса и фракционирования позволило разработать новый метод барофракционирования (Бфр). Разработанный метод Бфр позволяет проводить процесс гидролиз-экстракции в потоке реакционной среды под действием давления за короткий промежуток времени (5-7 минут). Метод заключается в следующем: равновесно набухшую фитомассу (фрукто-овощные выжимки, корзинки подсолнечника, свекловичный жом и др.) загружают в экстракционную колонну, сверху подключают термоблок, в который с помощью нагнетательного насоса под давлением 1,5 атм., подаётся гидролизующий агент с необходимым pH. Достигая требуемой температуры, пароводяная смесь под давлением поступает в колонну и выводится из системы в виде восьми фракций. Далее каждая фракция разделятся на микрогель, пектиновые вещества и олигосахариды. Установлено, что оптимальным значением pH для проведения процесса Бфр является pH 1,2. Однако, комбинация высокого давления и фракционирования позволяет проводить процесс без использования агрессивных сред. Таким образом, при использовании гидролизующего агента со значением pH 3,5, ПВ, полученные методом Бфр, имеют наибольшее содержание остатков звеньев ГК, по сравнению с остальными методами. Такой же эффект отмечается и на значениях выхода всех целевых продуктов.

Было изучено влияние температуры на процесс Бфр в диапазоне от 373,15 K до 413,15 K при остальных неизменных параметрах. Установлено, что повышение температуры интенсифицирует протекающую реакцию. Суммарный выход ПОс и ПВ пропорционально увеличивается во всех фракциях. Суммарный выход микрогеля уменьшается, однако, с увеличением температуры возрастает выход ПМг в первой фракции. Рассчитаны значения констант распада связей компонентов растительной клеточной стенки, образованных остатками ГК и нейтральных сахаров, проведена количественная оценка энергии активации, что позволило выявить механизм формирования продуктов реакции распада протопектина в потоке гидролизующего агента в виде сетчатых разветвлённых и линейных биополимеров. Установлено, что в процессе комбинированного Бфр происходит резкое ускорение процесса гидролиз-экстракции, что приводит к смещению реакции в сторону формирования водорастворимых пектиновых полисахаридов, обогащенных звеньями ГК с высоким значением молекулярной массы.

УДК 678.7

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СМЕСЕЙ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНОВ И УГЛЕНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Слонов А.Л., Мусов И.В., Ржевская Е.В., Мусов Х.В., Тлупов А.Ф., Жанситов А.А.
Кабардино-Балкарский университет им. Х.М. Бербекова, ул. Чернышевского, 173, г. Нальчик, Россия
E-mail: azamatslonov@yandex.ru

Ключевые слова: полиэфирэфиркетон, полимерные смеси, композиционные материалы, углеродные волокна, механические свойства, реологические свойства, термические свойства.

Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) благодаря высоким механическим и термическим свойствам, а также стойкости к радиации и агрессивным средам, востребован во многих отраслях промышленности: медицинской, автомобильной, авиационной и космической [1,2]. ПЭЭК также широко используется как матричный полимер для получения высокопрочных композиционных материалов различного назначения на основе углеродных волокон (УВ) [3-6].

Марочный ассортимент промышленного ПЭЭК основан на вязкости расплава или его обратной величине – показателе текучести расплава (ПТР). Производители ПЭЭК и композитов на его основе предлагают линейку материалов с различными реологическими свойствами [7,8].

В Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова организовано малотоннажное производство экспериментальных партий суперконструкционных полимеров с различным ПТР (от 0,5 до 500 г/10 мин), в том числе и ПЭЭК. При этом интерес представляет исследование возможности достижения определенного значения ПТР путем смешения полимеров с различной вязкостью расплава и определение основных свойств смесей ПЭЭК и композитов на их основе, а также выявление предельной разницы ПТР смешиваемых полимеров. Исходя из этого было проведено исследование смесей ПЭЭК, а также композитов на их основе с углеродными волокнами.

Установлено, что с увеличением относительной разницы показателя текучести расплава смешиваемых ПЭЭК происходит увеличение отклонения экспериментальных значений ПТР от аддитивных. При относительной разнице ПТР компонентов до 60 %, смеси подчиняются правилу аддитивности и расхождение аддитивных значений от экспериментальных составляет меньше 10 %. Показано, что достижение определённого значения ПТР путем смешения полимеров различной вязкости приводит к достижению аналогичных реологических, механических и термических свойств. Увеличение разницы ПТР и, соответственно, молекулярной массы (ММ) смешиваемых компонентов приводит к уширению пика кристаллизации. Введение углеродных волокон в чистый ПЭЭК и смеси приводит к значительному снижению ПТР и увеличению механических свойств, при этом все композиты демонстрируют аналогичное реологическое поведение и очень близкие термические свойства. Таким образом, использование метода смешения ПЭЭК с различным ПТР и ММ является эффективным способом достижения определённых реологических свойств полимерной матрицы.

Литература

1. Neelima Khare et al. Friction and Wear Characteristics of PEEK and PEEK Composites in Water Lubricated Slow Speed Sliding Tribology Online, Vol. 10, No. 1 (2015) DOI: 10.2474/trol.10.84
2. El Magri A et al. Optimization of printing parameters for improvement of mechanical and thermal performances of 3D printed poly(ether ether ketone) parts. J Appl Polym Sci. 2020;e49087. https://doi.org/10.1002/app.49087
3. D. Garcia-Gonzalez et al. Investigation of mechanical impact behavior of short carbon-fiber-reinforced PEEK composites. Composite Structures 133 (2015) 1116–1126 https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2015.08.028
4. Peng Wang et al. Preparation of short CF/GF reinforced PEEK composite filaments and their comprehensive properties evaluation for FDM-3D printing. Composites Part B 198 (2020) 108175 https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108175
5. Qiushi Li et al. Flexural Properties and Fracture Behavior of CF/PEEK in Orthogonal Building Orientation by FDM: Microstructure and Mechanism. Polymers 2019, 11, 656; doi:10.3390/polym11040656
6. ZhiPing Xu et al. Study on mechanical properties of unidirectional continuous carbon fiber□reinforced PEEK composites fabricated by the wrapped yarn method Polymer Composites 40(1) (2017) DOI: 10.1002/pc.24600
7. https://www.victrex.com/en/products/polymers/peek-polymers
8. http://instplast.ru/ru/poliefirefirketon

УДК 004.94

ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ НАМОТКИ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ АРМИРОВАННЫХ ЛЕНТ

Смирнов Г.К., Гареев А.Р., Ходнев А.Д., Игнатов П.И.
АО «НИИграфит», г. Москва, ул. Электродная, д.2
E-mail: GKSmirnov@rosatom.ru

Ключевые слова: термопластичный композиционный материал, численное моделирование, намотка

В последние годы наиболее эффективным методом достижения рациональных конструкций в различных отраслях промышленности является внедрение композиционного материала в производство [1-2]. Все более широкое использование полимерных конструкционных композиционных материалов (ПКМ) стимулировало разработку новых их типов в авиакосмических конструкциях [3-4]. На сегодняшний день, при проектировании и производстве изделий из ПКМ все больше применяют термопластичные связующие. Композиционный материал на основе указанного типа связующего по сравнению с эпоксидным связующим имеет ряд преимуществ, который включает расширенные технологические возможности и неограниченный срок хранения полуфабрикатов [5].

Для обеспечения рациональных параметров производства изделий из композиционного материала на основе термопластичного связующего было проведено моделирование теплообмена армированной ленты при ее намотке на оснастку. Проведены испытания для определения теплофизических свойств ленты на основе полифениленсульфида, армированной углеродным волокном. Полученные результаты испытаний были использованы для моделирования нагрева ленты, включающего конвективный теплообмен и теплообмен излучением с окружающей средой и подвижный источник тепла, имитирующий лазерную установку. С помощью критериев подобия был рассчитан коэффициент теплопередачи при ламинарном естественно-конвективном теплообмене с окружающей средой. В результате моделирования было определено распределение температуры на армированной ленте на участке нагрева при различных скоростях движения ленты.

Также, был определен необходимый тепловой поток для нагрева термопластичной ленты до температуры 290 °С, что обеспечивает расплавление связующего и, как следствие, формирование монолитного изделия при намотке. Численные значения необходимого теплового потока при различных скоростях ленты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Необходимый тепловой поток для нагрева армированной ленты до 290 °С.

Линейная скорость движения ленты, мм/с	6,54	9,81	13,08	16,36	19,63
Тепловой поток, Вт/м2	37400	56200	72920	94975	111870

При разработке и отработке технологического процесса намотки изделия с использованием армированных термопластичных лент на основе полифениленсульфида выбор режима работы лазерной установки может опираться на полученные значения теплового потока.

Литература

1. Донецкий К.И., Быстрикова Д.В., Караваев Р.Ю., Тимошков П.Н. Полимерные композиционные материалы для создания элементов трансмиммий авиационной техники (обзор) // Труды ВИАМ. – 2020. – №3. – С. 82-93.
2. Гуняева А.Г., Курносов А.О., Гуляев И.Н. Высокотемпературные полимерные композиционные материалы, разработанные во ФГУП «ВИАМ», для авиационно-космической техники: прошлое, настоящее, будущее (обзор) // Труды ВИАМ. – 2021. – №1. – С. 43-53.
3. Михайлин, Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2017. – 624 с.
4. Петрова Г. Н., Ларионов С.А., Платонов М.М., Перфилова Д.Н. Термопластичные материалы нового поколения для авиации // Авиационные материалы и технологии. – 2017. – С. 420-436.
5. Головкин, Г. С. Научные основы производства изделий из термопластичных композиционных материалов / Г.С. Головкин, В.П. Дмитренко // М.: ИНФРА-М, 2020. – 471 с.

УДК 539.199

ВЛИЯНИЕ АРХИТЕКТУРЫ МАКРОМОЛЕКУЛ НА СВОЙСТВА ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ПОЛИ-2-ЭТИЛ-2-ОКСАЗИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Смирнова А.В., Кирилэ Т.Ю., Филиппов А.П.
Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, В.О. Большой пр. 31, Россия
E-mail: av.smirnova536@gmail.com

Ключевые слова: поли-2-алкил-2-оксазины, термочувствительные полимеры, светорассеяние, НКТР, звездообразные полимеры.

Исследованы водные растворы термочувствительных линейного поли-2-этил-2-оксазина (ПЭОЗин) и звездообразных четырёхлучевых поли-2-этил-2-оксазинов с каликс[4]ареновым ядром (К4А-ПЭОЗин) с различным способом присоединения лучей. В полимере К4А-ПЭОЗин-1 в качестве спейсера использована цепочка –(CH2)10–, а в К4А-ПЭОЗин-2 – фрагмент –(NH-NH)– (Рис. 1). Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики исследованных образцов определены методами светорассеяния и вискозиметрии в 2-нитропропане. Процессы самоорганизации изучались методами светорассеяния и турбидиметрии в водных растворах при вариации концентрации полимера и температуры. Определены температуры фазового разделения T1 исследованных растворов. Установлено влияние архитектуры макромолекул и типа спейсера на термочувствительность поли-2-этил-2-оксазинов: температура фазового разделения снижается в ряду ПЭОЗин - К4А-ПЭОЗин-1 - К4А-ПЭОЗин-2 (Рис. 2).

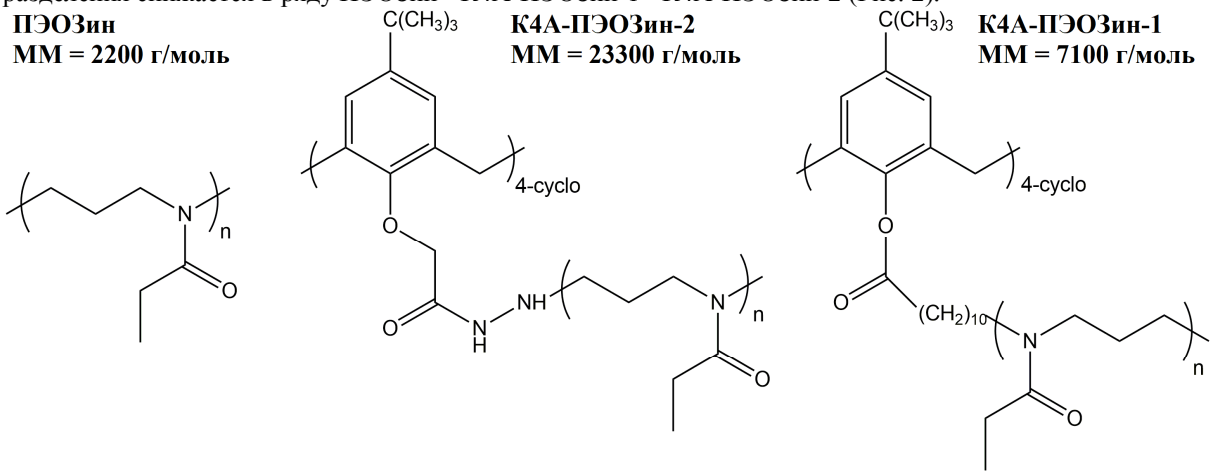


Рисунок 1. Структурные формулы исследованных полимеров

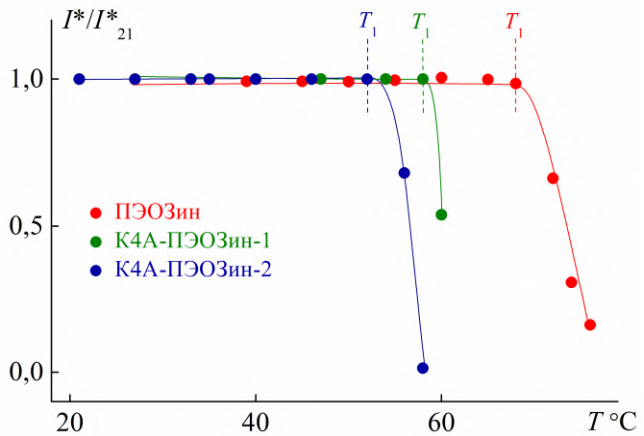


Рисунок 2. Зависимость относительного оптического пропускания I^*/I^*_{21} от температуры для линейного и звездообразных поли-2-этил-2-оксазинов при c = 1.0 г/дл.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 19-33-90085_Аспиранты.

УДК 541

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИЭФИРОВ ГИДРОКСИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Соловьева А.Б.[1], Каплин В.С.[1], Глаголев Н.Н.[1], Минаев Н.В.[2], Тимашев С.Ф.[1]
[1]Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Москва
[2]Институт проблем лазерных и информационных технологий Российской академии наук, Троицк, Российская Федерация
E-mail: ann.solovieva@gmail.com:

Ключевые слова: полилактид, модификация, уретанообразование, метакрилатные производные, однофотонная полимеризация.

Проблема модификации полимеров и сополимеров эфиров гидроксикарбоновых кислот, прежде всего, молочной кислоты, в последние годы становится особенно актуальной в связи с развитием регенеративной медицины и тканевой инженерии, когда для восстановления твердых и мягких тканей используются пространственно-сшитые матрицы на основе биорезорбируемых полимеров, прежде всего, полилактидов (ПЛА). Полилактиды являются самыми изученными и одними из наиболее востребованных для имплантологии полимеров благодаря возможности получения из возобновляемых источников, исходной биосовместимости, способности полностью резорбироваться и элиминироваться из организма естественным путем (цикл Кребса). Одним из перспективных путей контролируемого изменения физико-механических свойств биоразлагаемых материалов на основе ПЛА может оказаться химическая модификация концевых функциональных групп полилактидов путем введения в макромолекулы полимеризационно-способных группировок, что позволит получать имплантаты на основе таких полимеров методом лазерной стереолитографии. Однако практические работы в этом направлении сдерживает малая реакционная способность концевых (гидроксильных и карбоксильных) групп в полиэфирах.

В данной работе в среде сверхкритического диоксида углерода (ск-СО2) осуществлена двухстадийная реакция модификации концевых гидроксильных групп полилактида по реакции уретанообразования с введением в макромолекулы метакрилатных группировок и выделением в качестве промежуточных продуктов диизоцианатных производных ПЛА, последующее взаимодействие которых с монометакриловым эфиром этиленгликоля приводило к образованию ПЛА, содержащего полимеризационно-способные метакрилатные группировки. Выбор сверхкритического диоксида углерода в качестве среды для проведения процесса обусловлен специфическими свойствами сверхкритических флюидов, прежде всего, сочетанием свойств газов при высоких давлениях (низкая вязкость, высокий коэффициент диффузии) и жидкостей (высокая растворяющая способность). [1].

С помощью одно- или двухфотонной полимеризации далее были получены трехмерно-сшитые композиции, пригодные для изготовления имплантатов. Полноту протекания реакции контролировали методами ГПХ и ИК-спектроскопии. Показано, что проведение реакции в две стадии повышает выход метакрилированного полилактида. Методом наноидентирования определены локальные механические характеристики сшитых систем (модуль Юнга) и показано, что оптимальное сочетание жесткости и хрупкости фотоотвержденных композиций определяется количеством сшивающего агента и методом отверждения. Наиболее перспективные образцы были получены при содержании сшивающего агента (в роли которого выступал олигоуретанметакрилат, побочный продукт метакрилирования ПЛА), 15% масс и использовании двухфотонной фотополимеризации. Полученные из модифицированного полилактида материалы не обладают цитотоксичностью, и могут быть использованы в тканевой инженерии и регенеративной медицине для получения трехмерных сшитых структур (скаффолдов) методом стереолитографии.

Благодарность
Работа выполнена в рамках госзадания (тема V. 46.14, № 0082-2014-0006) и при поддержке РФФИ (проект 18-29-06019 мк)лагодарность

Литература

1. C.A. Ecker, B.L. Knutson. Fluid Phase Equilib., v. 83, p. 93>100, 1993.

УДК 544.169

ВЛИЯНИЕ ДИБУТИЛСУКЦИНАТА НА РАВНОВЕСНУЮ СТЕПЕНЬ НАБУХАНИЯ КОМПОЗИТНОГО СУПЕРАБСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Сорокин А.В., Лавлинская М.С.
Воронежский государственный университет инженерных технологий,
394036 г. Воронеж, проспект Революции, 19
Воронежский государственный университет, 394018 г. Воронеж, Университетская площадь, 1
E-mail: andrew.v.sorokin@gmail.com

Ключевые слова: комопозитные суперабсорбенты, равновесная степень набухания, пластификация, дибутилсукцинат, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы

Суперабсорбенты (САП) представляют собой сетчатые гидрогели, способные поглощать и удерживать значительные количества жидкости. Большой практический интерес представляют композитные САП, сочетающие в себе синтетические и биодеградируемые полисахаридные звенья. Их важнейшей характеристикой, определяющей возможность практического применения, является величина равновесной степени набухания Q_e. Основые факторы, оказывающие влияние на этот параметр – природа и содержание полисахарида, а также количество сшивающего агента, используемого в синтезе. Как правило, высокое содержание этих компонентов снижает величину равновесной степени набухания.

Перспективным подходом к увеличению равновесной степени набухания композитных САП с относительно высоким содержанием полисахарида в полимерной матрице является пластифкация. В связи с этим целью настоящей работы – изучение влияния дибутилсукцината на равновесную степень набухания композитных суперабсорбентов на основе натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы.

Композитные суперабсорбенты синтезировали растворной осадительной полимеризацией при 80 °С с использованием акриловой кислоты, акриламида и *N*,*N*-метилен-*бис*-акриламида с содержанием 10 или 20 % масс. натриевой соли какрбоксиметилцеллюлозы (КМЦ; M_w 10×10^3 и степенью замещения 0.7). После окончания реакции продукты перетирали с 10 %-ным раствором гидроксида калия и 0 – 10 % масс. дибутилсукцината (ДБС), далее – высушивали до постоянной массы.

Установлено, что равновесная степень набухания композитных САП в дистиллированной воде уменьшается при увеличении содержания КМЦ в матрице суперабсорбента, несмотря на то, что поверхность полимеров становится более развитой и пористой. Введение 5 % масс. ДБС повышает равновесную степень набухания до 51 % по сравнению с образцами, не содержащими добавку, причем наиболее ярко эффект выражен на образцах, содержащих 20 % масс. КМЦ. Внесение 2 % масс. ДБС практически не оказывает влияния на равновесную степень набухания композитных САП, а при содержании добавки 10 % масс. значения Q_e уменьшаются.

Методом ИК-спектроскопии найдено, что дибутилсукцинат взаимодействует преимущественно со звеньями КМЦ, затрудняя образование ими внутри- и межмолекулярных водородных связей. Эту же гипотезу подтверждают результаты дифракции рентгеновских лучей: интенсивность пика, обусловленного наличие Н-связей между макромолекулами КМЦ, значительно уменьшается в случае присутствия 5 % масс. ДБС. Из данных дифференциальной сканирующей калориметрии найдено, что значения температуры стеклования композитных САП также уменьшаются при внесении 5 % масс. добавки, что также подтверждает ослабление взаимодействий внутри сетки, увеличение межсегментарной подвижности и, как следствие, доступности сорбционных центров для взаимодействия с молекулами воды.

Присутствие 2 % масс. ДБС, по-видимому, является недостаточным для достижения существенного влияния на значения величины Q_e. Содержание в 10 % масс. – избыточно, в этом случае добавка начинает взаимодействовать с акрилатными фрагментами сетки и снижает количество доступных сорбционных центров для молекул воды, что подтверждается данными ИК-спектроскопии.

Результаты термогравиметрическго анализа показывают термическую стабильность всех полученных образцов при их нагревании до 220 °С.

Таким образом, можно заключить, что при содержании 5 % масс. дибутилсукцината последний является эффективным пластификатором для композитных суперабсорбентов на основе КМЦ, повышая их степень равновесного набухания до 51 %.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке в форме гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – докторов наук МД-1982.2020.4. Соглашение № 075-15-2020-325.

УДК 544.777

РАЗРАБОТКА НАНОКОЛОИДНЫХ ЧЕРНИЛ НА ОСНОВЕ ЛАТЕКСОВ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

Стаценко Т.Г.[1,2], Рябченко Е.О.[1], Кирейнов А.В.[2], Морозова С.М.[1,2], Кумачева Е.Э.[3]
[1]Университет ИТМО, 191002, Санкт-Петербург, Ломоносова 9
[2]Московский государственный технический университет им. Баумана, Москва, 2-я Бауманская ул. 5/1
[3]Факультет химии, Университет Торонто,
Торонто, ул. Святого Джорджа 80, Онтарио M5S 3H6, Канада
E-mail: tatianastatsenko@yandex.ru

Ключевые слова: латексные наночастицы, флуоресцентные покрытия, гелеобразование, 3D-печать.

В начале 80-х годов 3D-печать зарекомендовала себя революционной производственной стратегией, которая позволяет изготавливать материалы с заранее запрограммированными сложными формами, морфологиями и составами [1].

Данная работа направлена на создание оптически активных структур методами 3D печати на основе латексных наночастиц (НЧ). Напечатанные покрытия могут быть применены для защиты от подделок. Новизна данной работы состоит в получении нового типа чернил для 3D печати на основе положительно и отрицательно заряженных латексов. НЧ были синтезированы эмульсионной полимеризацией этилметакрилата с варьированием природы инициатора и поверхностно-активного вещества для контроля заряда НЧ. Полученные чернила за счет в структуру латексов флуоресцентных красителей на основе антрацена (синий) и флуоресцеина (зеленый), полученные НЧ были способны излучать свет при облучении длиной волны 380 нм и 480 нм, соответственно.

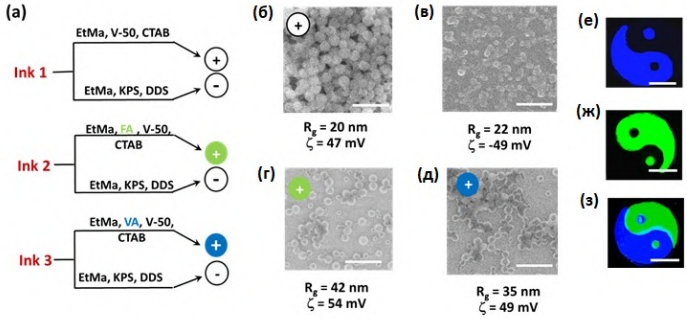


Рисунок 1. (а) Схема приготовления чернил из разноимённо заряженных латексных НЧ, (б-д) СЭМ-изображения латексных НЧ (масштабный отрезок соответствует 200 нм), (е) изображение Инь и Ян при облучении длиной волны 380 нм; (в) 480 нм; (г) объединенное изображение Инь и Ян (масштабный отрезок соответствует 1 см)

Показано, что соотношение положительных и отрицательных НЧ, необходимых для образования геля, зависит от размера частиц и их дзета-потенциала. комбинируя в одном изображении разные чернила (с красителем и без), были напечатаны изображения, которые можно было увидеть только при возбуждении, соответствующем длине волны красителя.

Таким образом, получены наноколлоидные чернила на основе разноименно заряженных латексов, изучены условия гелеобразования, оптимизированы и исследованы реологические характеристики, установлено, что полученные чернила способны к самовосстановлению. С помощью 3D-печати получены оптические активные структуры, изучены механические и оптические свойства напечатанных структур. Способность чернил к разжижению при сдвиге и быстрому восстановлению вязкости после напряжения сдвига, открывает большие перспективы для их применения в 3D-печати.

Благодарность
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-79-20113).

Литература

1. MacDonald E., Multiprocess 3D printing for increasing component functionality //Science. – 2016. – Т. 353. – №. 6307.

УДК 541.64: 532.72

НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Субботина К.В.[1], Файков И.И.[1], Полоцкая Г.А.[1,2], Пулялина А.Ю.[1]

[1]Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Университетский пр. 26

[2]Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Большой пр. ВО 31

E-mail: subbotina.kseniya@yandex.ru

Ключевые слова: полибензоксазинонимид, дегидратация этанола, первапорация, сорбция, селективность.

В настоящее время особое внимание привлекают проблемы, связанные с потреблением ископаемой энергии, такие как истощение ресурсов и угроза глобального потепления. Решение лежит в области исследований альтернативных источников энергии. Биоспирты, получаемые в результате биологической ферментации, считаются перспективным заменителем ископаемого топлива. Однако такой процесс требует дополнительной стадии очистки. Дегидратация этанола с помощью дистилляции является достаточно энергоемким процессом, который ограничен параметрами парожидкостного равновесия. На сегодняшний день первапорация известна как перспективная технология разделения смеси этанол-вода. Преимущества этого мембранного метода включают высокую энергоэффективность, простоту конструкции, экологичность и способность разделять азеотропные смеси.

Объектами изучения в данной работе стали мембраны, полученные из двух полимеров гетероароматической структуры: полибензоксазинонимида (ПБОИ) и имида полиаминовой кислоты (ПАК). Полимеры были синтезированы с помощью реакции поликонденсации с использованием химических и термических методов имидизации. Целью настоящего исследования был анализ взаимосвязи между структурой и транспортными свойствами мембран, а также оценка влияния сорбции, растворимости и диффузионной способности на показатели первапорации. Особое внимание было уделено изучению особенностей и существенных различий в процессе первапорации при использовании этих мембран.

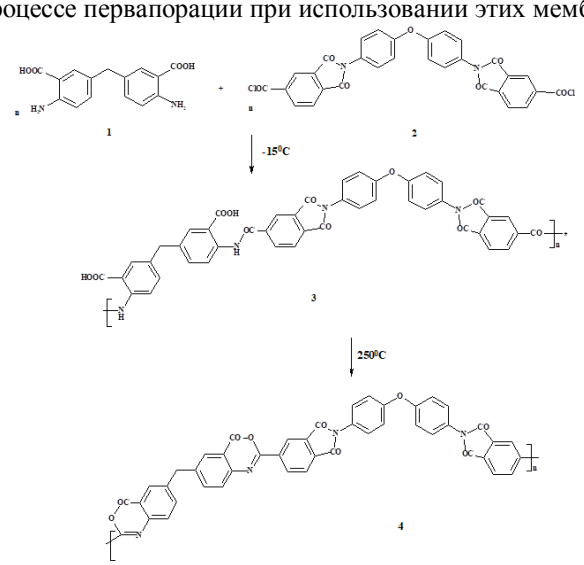


Рисунок 1. Синтез ПАК *(3)* и термическое превращение ПАК в ПБОИ *(4)*.

В результате сорбционных экспериментов с использованием образцов мембран ПАК и ПБОИ были определены равновесная степень сорбции, диффузионная способность, сорбционная и диффузионная селективность. Для определения транспортных свойств мембран проводились эксперименты по первапорации в широком диапазоне составов водно-этанольной смеси. Было установлено, что мембрана ПБОИ более эффективна при дегидратации этанола, в отличие от мембраны ПАК, которая не обладает достаточной селективностью.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ [грант МК-1280.2020].

УДК 539.199

ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ГИБРИДНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЩЕТОК НА ОСНОВЕ ЖЕСТКОЦЕПНОГО АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИЭФИРА С БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ ПОЛИ-2-АЛКИЛ-2-ОКСАЗОЛИНОВ

Тарабукина Е.Б.[1], Красова А.С.[1], Фатуллаев Э.И.[2], Соколова Е.В.[2], Курлыкин М.П.[1], Теньковцев А.В.[1], Филиппов А.П.[1]

[1]Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
[2]Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: len.ta@mail.ru

Ключевые слова: привитые сополимеры, поли-2-алкил-2-оксазолины, ароматический полиэфир, температуры фазового расслоения, гидродинамические радиусы макромолекул, статическое и динамическое рассеяние света, турбидиметрия

Изучены свойства в растворах новых привитых амфифильных сополимеров (молекулярных щеток) с гидрофобной основной цепью и гидрофильными термочувствительными боковыми цепями. Сополимеры были получены прививкой боковых цепей поли-2-этил-2-оксазолина (ПЭОз) или поли-2-изопропил-2-оксазолина (ПИПрОз) на жесткоцепной ароматический полиэфирный макроинициатор (АПЭ). Исследование проводили методами статического и динамического светорассеяния и турбидиметрии.

Определены гидродинамические и молекулярно-массовые характеристики АПЭ и молекулярных щеток АПЭ-графт-ПЭОз и АПЭ-графт-ПИПрОз. Получены молекулярные массы и гидродинамические радиусы макромолекул. Проведена оценка их равновесной жесткости и густоты прививки боковых цепей на макроинициатор.

Исследовано поведение водных растворов сополимеров АПЭ-графт-ПЭОз и АПЭ-графт-ПИПрОз при нагревании. Получены зависимости интенсивности светорассеяния I, оптического пропускания I^*, гидродинамических радиусов R_h и состава рассеивающих частиц от температуры T при различных концентрациях растворов. Определены температуры фазового расслоения T_{pht} и влияние на них концентрации в области $c = (0.06\text{-}1.3)\times10^{-2}$ г/см^3.

Показано, что характеристики и самоорганизация водных растворов сополимеров с разным химическим строением боковой цепи, синтезированных на макроинициаторе АПЭ, отличается. Результаты сравниваются с данными, полученными для привитых сополимеров ПЭОз и ПИПрОз с гибкоцепным алкилен-ароматическим полиэфиром в основной цепи [1, 2].

Благодарность
Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования (гос. Контракт 14.W03.31.0022).

Литература

1. Filippov A., Tarabukina E., Kudryavtseva A., Fatullaev E., Kurlykin M., Tenkovtsev A. / Molecular brushes with poly-2-ethyl-2-oxazoline side chains and aromatic polyester backbone manifesting double stimuli responsiveness // Coll. Polym. Sci. – 2019. – V. 297. – P. 1445–1454.
2. Tarabukina E., Fatullaev E., Krasova A., Kurlykin M., Tenkovtsev A., Sheiko S., Filippov A. / Synthesis, structure, hydrodynamics and thermoresponsiveness of graft copolymer with aromatic polyester backbone at poly-2-isopropyl-2-oxazoline side chains // Polymers. – Vol. 12. – No. 11. – P. 2643.

УДК 541 (64+515):547.39

НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ МЕТОДОМ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ

Таранкова К.А., Григорьева А.О., Зайцев С.Д.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23
E-mail: csenia7@gmail.com

Ключевые слова: (со)полимеры метакриловой кислоты, ОПЦ-(со)полимеризация

Полимерные носители лекарственных средств всё чаще находят применение в области фармации. Благодаря высоким значениям молекулярной массы (ММ), полимеры увеличивают время циркуляции и улучшают процесс захвата лекарственных средств опухолевыми клетками [1]. Поли(мет)акриловые кислоты, в свою очередь, обладают противоопухолевым и противовирусным свойствами, что определяется их молекулярно-массовыми характеристиками.

Одним из методов контролируемого синтеза среди радикальных процессов является полимеризация по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ). Она позволяет не только получить полимеры с низкими значениями ММ и молекулярно-массового распределения (ММР), но и осуществить направленный синтез биосовместимых (со)полимеров различного строения [2,3].

В работе подобраны условия и синтезированы (со)полимеры (мет)акриловой кислоты методом ОПЦ-полимеризации. Полимеризация проводилась в присутствии 2-фенилпропан-2-илбензодитиоата и N-гидроксисукцинимид 2- (додецилтритиокарбонат)-2-метилпропаноата в качестве ОПЦ-агентов. Установлено, что процесс является контролируемым в обоих случаях, на что указывает узкое ММР и линейное увеличение молекулярной массы ММ с конверсией.

Для дальнейшего исследования влияния структуры полимерной цепи синтезированных (со)полимеров на цитотоксичность, было исследовано два варианта поли(мет)акриловых кислот: содержащих концевую группу ОПЦ-агента и без неё (Рис.1). Удаление группы агента проводилось путем нагревания полимера с 10-кратным мольным избытком радикального инициатора пероксида бензоила (ПБ). Структура полученных образцов определена методом ЯМР.

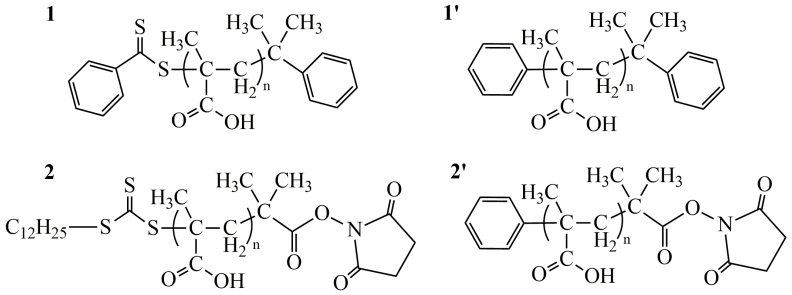


Рисунок 1. Полиметакриловая кислота, синтезированная в присутствии 2-фенилпропан-2-илбензодитиоата (1) и N-гидроксисукцинимид 2- (додецилтритиокарбонат)-2-метилпропаноата (2) с концевыми группами ОПЦ-агента и после удаления групп агента (1’ и 2’ соответственно)

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-03-00843).

Литература

1. Shayne Cox Gad. Pharmaceutical Manufacturing Handbook: Production and Processes // New Jersey: J.Wiley & Sons. –2008. –P. 1370 .
2. Handbook of RAFT Polymerization // New York: Wiley Interscience. –2008.
3. Moad G., Rizzardo E., Thang S.H // Polymer. –2008. Vol. 49. –No 5. –P. 1079.

УДК 541.64:539.2

ЗВЕЗДООБРАЗНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ НЕПОЛНЫХ НИТРАТОВ ЦИКЛОДЕКСТРИНА

Тарасов А.Е., Романова Л.Б., Перепелицина Е.О., Образцова Н.А., Даровских А.В., Бадамшина Э.Р.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Проспект академика Семенова, д. 1
E-mail: atarasov@icp.ac.ru

Ключевые слова: неполный нитрат β-циклодекстрина, звездообразный полимер, молекулярно-массовое распределение, температура стеклования, катионная полимеризация

Звездообразные полимеры - это простейший класс разветвленных полимеров с общей структурой, состоящей из нескольких (как минимум трех) линейных цепей, соединенных с центральным ядром. Ядро или центр полимера может быть атомом, молекулой или макромолекулой; цепи, или «лучи», состоят из органических цепей переменной длины. Звездообразные полимеры, в которых все лучи равны по длине и структуре, считаются однородными, а полимеры с переменной длиной и структурой лучей считаются гетерогенными. Уникальная форма звездообразных полимеров и связанные с ними свойства, такие как их компактная структура и уникальные реологические свойства, делают их многообещающими инструментами для использования в биомедицинских приложениях, наноэлектронике, в качестве термопластов и т.д.

Циклодекстрины – циклические олигомеры глюкозы, содержащие 6, 7 или 8 глюкопиранозных звеньев (α-, β- и γ-циклодекстрин, соответственно). Благодаря способности циклодестринов образовывать супрамолекулярные комплексы включения типа «хозяин-гость» с гидрофобными молекулами или их частями подходящих размеров, использование этих циклических олигомеров глюкозы может расширить спектр инновационных материалов на их основе. Неполный нитрат β-циклодекстрина (НЦД) представляет собой полифункциональную молекулу, в которой часть гидроксильных групп замещена на нитртные. Благодаря возможности контролировать степень нитрования и получать соединения с заданным количеством гидроксильных групп, НЦД может выступать полифункциональным ядром звездообразных полимеров. В литературе отсутствуют сведенья о синтезе звездообразных полимеров на основе НЦД и описание их свойств, поэтому создание и охарактеризация подобных соединений является актуальной задачей.

Цель работы – синтез звездообразных полимеров на основе НЦД и замещенных оксетанов и оксиранов, содержащих эксплозофорные группы и исследование структуры и свойств полученных соединений.

Разработан метод синтеза звездообразных полимеров на НЦЛ и замещенных оксиранов и оксетанов, имеющих в своем составе эксплозофорные группы. Было исследовано влияние соотношения мономер/НЦД на характеристики образующегося в ходе катионной полимеризации звездообразного полимера. Для катионной полимеризации замещенных оксетанов под действием эфирата трехфтористого бора было установлено, что гидроксилсодержащие соединения являются передатчиком цепи, и в их присутствии передача цепи является основной реакцией, ограничения роста цепи. Молекулярная масса образующегося олигомера определяется отношением концентраций мономера и гидроксил содержащего вещества. Особенностью НЦД является то, что он не растворим в 1,2-дихлорэтане, поэтому прямая зависимость молекулярной массы синтезируемого полимера от соотношения мономер/ОН в случае использования НЦД требовала дополнительной проверки. В ходе работы было показано, что с увеличением конверсии мономера НЦД постепенно растворяется в 1,2-дихлорэтане.

Были исследованы термические свойства синтезированных полимеров. Звездообразный полимер на основе частично нитрованного β-циклодекстрина имеет две температуры стеклования, отвечающее за переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое звеньев оксетана и циклодекстрина, а также температуру плавления кристаллов, образованных из блоков замещенного оксетана. Полимер на основе замещенного оксирана и частичного нитрата бета-циклодекстрина аморфный и имеет только одну температуру стеклования.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке министерства науки и высшего образования Российской федерации (Соглашение с Институтом органической химии им Н.Д. Зелинского РАН No 075-15-2020-803).

УДК 615.468.21

КОМПОЗИТНЫЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ С ПРОТИВОВОСПОЛИТЕЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ СЛИЗИСТЫХ ОБОЛОЧЕК РОТОВОЙ ПОЛОСТИ

Твердохлебова Т.С.[1], Коняева А.Д.[2], Коврижина А.Р.[1], Больбасов Е.Н.[1]
[1]*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, проспект Ленина, 30, 634050*
[2]*Сибирский государственный медицинский университет, г. Томск, Московский тракт, 2, 634050*
E-mail: aramat_tts@mail.ru

Ключевые слова: фторполимерные мембраны, композит, сегнетоэлектрик, регенерация тканей.

В данном исследовании были разработаны композиционные сегнетоэлектрические мембраны на основе сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом (VDF-TFE), поливинилпирролидона (PVP) с добавлением триптантрин-6-оксима (Trp-Ox) для исследования возможности их использования в регенерации слизистых оболочек ротовой полости. Сополимер VDF-TFE благодаря своим сегнетоэлектрическим свойствам способен осуществлять электростимуляцию регенерации тканей и кожных покровов. Trp-Ox – аналог природного алкалоида триптантрина, является специфическим ингибитором c-Jun N-терминальной киназы (JNK), обладает противовоспалительными свойствами [1]. Для транспортировки противовоспалительного агента в зону регенерации использовали поливиниопиролидон (PVP). Для проведения исследований методом электроспиннига было изготовлено два типа мембран. Первая - контрольная, т.е. мембрана, сформированная из сополимера VDF-TeFE. Вторая - композитная мембрана сравнения (PVP/Trp-Ox), состоящая из VDF-TFE и PVP в соотношении 90/10 масс % и содержащая Trp-Ox в количестве 2,5 масс % от содержания полимеров.

Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что мембраны сформированы волокнами и имеют хорошо развитую пористость, что обеспечивает сорбирующие свойства, способствует газообмену и позволяет обеспечить необходимый гомеостаз в ране. С добавлением PVP и Trp-Ox средний диаметр волокон уменьшается с 0,74±0,23 мкм до 0,67±0,27 мкм. Методом EDS определен состав контрольных мембран, он представлен углеродом, азотом, кислородом и фтором. В PVP/Trp-Ox мембранах увеличивается содержание углерода на ~7 %, азота на ~28 % и кислорода на ~41 %, в то время как содержание фтора уменьшилось на ~15 %, что свидетельствует о формировании композитных волокон.

Гистологические исследования влияния Trp-Ox на скорость регенерации дефекта слизистой оболочки ротовой полости были проведены на 10-ти белых половозрелых самцах крыс линии Wistar. Эксперимент над животными проводился согласно «Правилам проведения работ с использованием экспериментальных животных». Было произведено иссечение лоскута слизистой оболочки полости рта с формированием раневого дефекта размером 7×4 мм. На 12-ые сутки исследования после снятия полимерной мембраны с раневой поверхности у лабораторных животных наблюдалась восстановленная слизистая оболочка с небольшим рубцом. В обеих экспериментальных группах наблюдалось уменьшение количества кровеносных сосудов и клеточных элементов в грануляционной ткани, вместо нее можно было наблюдать сформированную молодую рыхлую волокнистую соединительную ткань и плотную волокнистую соединительную ткань. В группе PVP/Trp-Ox мягкие ткани восстановились практически в полном объеме (размер рубца в контрольной группе ~ 2,3 мм, в группе PVP/Trp-Ox ~ 0,3 мм). Таким образом проведенные исследования показывают, что композитные VDF-TeFE/PVP мембраны, содержащие Trp-Ox, способствует стимулируют процесс регенерации слизистой.

Благодарность
Профессору НОЦ Н.М. Кижнера Хлебникову Андрею Ивановичу, д.м.н., заведующей кафедры анатомии человека с курсом топографической анатомии и оперативной хирургии Варакута Елене Юрьевне.
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта 20-33-90159.

Литература

1. Schepetkin I.A., Khlebnikov, A.I., Potapov, A.S., Kovrizhina etc. Synthesis, biological evaluation, and molecular modeling of 11H-indeno[1,2-b]quinoxalin-11-one derivatives and tryptanthrin-6-oxime as c-Jun N-terminal kinase inhibitors // Eur. J. Med. Chem. – 2019. – V. 161. – P. 179-191.

УДК 541

БРОМИРОВАННЫЕ И ХЛОРИРОВАННЫЕ В ЯДРО АРОМАТИЧЕСКИЕ СОПОЛИСУЛЬФОНЫ

Темираев К.Б.[1], Худоян М.В.[1], Мишенина И.В.[1], Шустов Г.Б.[2], Шетов Р.А.[2]

[1]Северо-Кавказский горно-металлургический институт (Государственный технологический университет, 362021 РСО-Алания, г. Владикавказ, ул. Николаева 44.

[2]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова, г. Нальчик, Россия

E-mail: temiraevkonstantin@yandex.ru

Ключевые слова: 2,2-ди-(4-гидроксифенил)-пропан, фенолфталеин, 4,4′- дихлордифенилсульфон, гексахлорбензол, декабромдифенилоксид

Полисульфоны относятся к самозатухающим полимерам, кислородный индекс которых равен 30. Но во многих случаях на практике от ПСФ требуется более высокая огнестойкость, и это остается актуальной проблемой. Немаловажным является также расширение ассортимента материалов на основе ПСФ.

Исходя из этого, нами осуществлен синтез галогенсодержащих сополисульфонов различного строения и составов и исследованы их свойства. Сополисульфоны получены с гексахлорбензолом (ГХБ), декабромдифенилоксидом (ДБДФО). Выбор данных соединений обусловлен прежде всего их доступностью, так как они являются промышленными продуктами. Так, например, ДБДФО широко применяется как химически не связанный антипирен – добавка для различных полимеров. Синтез полимеров осуществляли в среде ДМСО в инертной атмосфере (N_2). Подробности синтеза сополисульфонов изложены нами ранее [1].

По данным рентгеноструктурного анализа синтезированные полимеры являются аморфными материалами. Исключение составляет сополисульфон на основе бисфенола А и 40 мол. % ГХБ, содержащий кристаллическую фазу.

Полиэфир бисфенола А и гексахлорбензола не растворим в органических растворителях. Сополисульфоны бисфенола А и ГХБ растворимы в частично хлорированных углеводородах, ДМСО, ДМФА, ДМАА, NMП. По мере увеличения содержания в сополисульфонах остатков ГХБ растворимость полимеров понижается, о чем можно судить по смещению максимумов кривых турбидиметрического титрования сополисульфонов в сторону меньших количеств осадителя. Напротив, увеличение содержания в сополисульфонах остатков ДБДФО способствует улучшению растворимости сополисульфонов. ДБДФО – один из наиболее известных бромсодержащих антипиренов с широким диапазоном применения. Сополисульфоны на основе ФФТ хорошо растворимы в перечисленных выше растворителях и характеризуются улучшенной растворимостью по сравнению с аналогичными сополисульфонами бисфенола А. Из большинства синтезированных полимеров поливом из раствора образуют гибкие прочные пленки.

Методом кислородного индекса (КИ) охарактеризована устойчивость пленочных образцов синтезированных полимеров к воздействию пламени. Элементы ГХБ оказывают влияние на КИ сополисульфонов при содержании 20 мол. %. Сополисульфоны на основе ФФТ имеют более высокие значения КИ по сравнению с аналогичными сополисульфонами бисфенола А. ДБДФО оказывает более эффективное влияние на КИ сополисульфонов по сравнению с ГХБ. Увеличение КИ сополисульфонов начинается при содержании ДБДФО 10 мол. % и выше.

Сополисульфоны, содержащие элементы ДБДФО, претерпевают термическое структурирование, образуя трехмерные “сшитые” структуры в области температур 225-240 ^{o}C в зависимости от состава. Найдено, что с увеличением содержания элементов ДБДФО температура начала термического структурирования сополисульфонов снижается. Способность сополисульфонов, содержащих элементы ДБДФО, образовывать “сшитые” структуры под воздействием температуры, представляется весьма важным свойством, так как в этом случае при воздействии пламени не будут образовываться капли расплава, обычно являющихся вторичными источниками распространения возгорания.

В результате проведенных исследований получены новые полимеры на основе промышленного ароматического ПСФ, обладающие повышенной устойчивостью к воздействию пламени, способные к термическому структурированию и высокой химической стойкостью при длительном контакте с водными растворами минеральных кислот и щелочей различной концентрации. Синтезированные в данной работе галогенированные сополисульфоны могут быть использованы как самостоятельные материалы с высокой огнестойкостью, а также в качестве добавок и покрытий для других полимеров с целью повышения их огнестойкости.

Литература

1. Темираев К.Б. Синтез и свойства полиэфиров, полиформалей и блок сополимеров на их основе: Дисс. … д-ра хим. наук. Нальчик: КБГУ, 2000. – 324 с.

УДК 541.64: 542.954

ГИБКОЦЕПНЫЕ СОПОЛИСУЛЬФОНЫ

Темираев К.Б.[1], Худоян М.В.[1], Мишенина И.В.[1], Шустов Г.Б.[2], Шетов Р.А.[2]
[1]Северо-Кавказский Горнометаллургический институт (Государственный технологический университет) 362021, РСО-Алания, г. Владикавказ, ул. Николаева 44.
[2]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.
E-mail: temiraevkonstantin@yandex.ru

Ключевые слова: бисфенол А, 4,4'-дихлордифенилсульфон, хлористый метилен, пара-ксилилендихлорид, полисульфон, сополисульфоны.

Повышения термопластичности гетероцепных ароматических полимеров добиваются введением в основную цепь их макромолекул “шарнирных” групп, способствующих повышению ее гибкости, таких, например, как простая эфирная связь, метиленовая группа CH_2 и др.

Учитывая актуальность данной проблемы, представлялись целесообразными синтез и исследование сополисульфонов, содержащих в основной цепи вместо части дифениленсульфоновых звеньев метиленовые или пара-ксилиленовые элементы.

Синтез сополисульфонов осуществляли взаимодействием предварительно полученной безводной динатриевой соли бисфенола А в среде диметилсульфоксида со смесью 4,4′-дихлордифенилсульфона (ДХДФС) и хлористого метилена (ХМ) или α,α′-пара-ксилилендихлорида (ПКДХ) в атмосфере азота

Сополисульфоны со звеньями хлористого метилена растворимы в широком круге органических растворителей – хлористом метилене, хлороформе, дихлорэтане, симм-тетрахлорэтане, ДМФА, ДМАА, 1,4-диоксане, ТГФ. Сополисульфоны с α,α′-пара-ксилилендихлоридом окрашены в желтый цвет, интенсивность которого возрастает с увеличением содержания α,α′-пара-ксилилендихлорида. Наряду с этим растворимость сополисульфонов с увеличением содержания фрагментов пара-ксилилена снижается.

Представляло интерес оценить влияние замены части дифенилсульфоновых звеньев на метиленовые или пара-ксилиленовые элементы в основной цепи сополисульфонов на реологические характеристики расплава снтезированных сополисульфонов. С этой целью определены показатели текучести расплава (ПТР) синтезированных сополисульфонов. Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица. Условия определения и величина ПТР сополисульфонов

Состав сополисульфона		Температура, °С	Нагрузка, кГ/см^2	ПТР, г/10 мин
ДХДФС	ХМ			
100	0	350	30	7,3
90	10	300	30	4,0
70	30	250	30	1,0
50	50	250	30	1,2
30	70	250	30	5,0
0	100	185	1,7	4,0
ДХДФС	ПКДХ			
95	5	350	30	9,9
90	10	350	0,45	1,35
30	70	190	1,7	1,92
10	90	190	4,2	2,50

Анализ результатов определения ПТР сополисульфонов показывает, что введение даже сравнительно небольшого количества 5-10 мол. % фрагментов ХМ или ПКДХ в основную цепь ПСФ существенно улучшает реологические характеристики расплава образующихся сополисульфонов по сравнению с полисульфоном без существенного ухудшения иных характеристик полисульфона. При этом происходит либо снижение температуры, либо одновременно снижаются и температура, и нагрузка, необходимые для обеспечения течения расплава сополисульфонов.

Внутри рядов сополисульфонов с ростом содержания фрагментов ХМ или ПКДХ при прочих равных условиях увеличивается ПТР.

УДК 691.175.746

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УДАРОПРОЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА СТОЙКОГО К РАСТРЕСКИВАНИЮ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Ткачева Е.Н., Трифонова О.М.
ПАО "Нижнекамскнефтехим", г. Нижнекамск, ул. Соболековская, здание 23, офис 129
E-mail: TkachevaEN@nknh.ru

Ключевые слова: ударопрочный полистирол, стойкость к растрескиванию под воздействием окружающей среды, ESCR, бутадиеновый каучук, высокоскоростное диспергирование

Развитие производства бытовой техники, использование в качестве изоляции в ней полиуретана, пенопластов, вспенивание которых производится циклопентаном непосредственно при сборке, способствовало появлению химически стойких марок ударопрочного полистирола (УППС).

Растрескивание полистирола под действием циклопентана является важным показателем качества, ограничивающим его применение. Образование трещин в присутствии растворителя происходит на поверхности раздела частиц каучука и фазы полистирола. Сопротивление полистирола такому виду растрескивания называется стойкостью к растрескиванию под воздействием окружающей среды (ESCR).

Для придания УППС свойств ESCR, компании – производители используют различные способы повышения стойкости полистирола к внешним воздействиям: использование специальных марок каучуков, вещественных инициаторов, полиизобутилена, который играет роль олигомерного пластификатора [1], низкомолекулярного полибутадиена, малеинового ангидрида [2] и др.

В России устойчивого и регулярного выпуска ударопрочного полистирола марки ESCR нет, в связи с чем, разработка технологии получения УППС стойкого к растрескиванию под воздействием окружающей среды с использованием собственной сырьевой базы является актуальной задачей. Отработка технологии получения УППС ECSR осуществлялась с использованием: бутадиеновых каучуков собственного производства, органической перекиси. Получение опытных образцов УППС осуществляли на лабораторной установке полимеризацией в массе. Настоящими исследованиями, для повышения стойкости ударопрочного полистирола к циклопентану, подтверждена целесообразность использования бутадиенового каучука с высокой динамической вязкостью. Для его равномерного распределения в массе мономера разработан новый способ подготовки шихты, заключающийся в высокоскоростном диспергировании раствора каучука. Указанный прием позволил получить устойчивый раствор высокомолекулярного каучука в растворителе с равномерным распределением полимерных цепочек, что привело к увеличению ударопрочных характеристик полистирола и его стойкости к циклопентану.

Литература

1. Pat. 6613837 United States, Int/ Cl.7 C08L 51/04. Monovylaromatic polymer with improved stress crack resistance / B. Raghava Reddy, Kenneth P. Blackmon; Fina Technology.- № 09/379,813 23.08.1999; date of hatent 02.09.2003.- 12 p.
2. Е.И. Егорова, В.Б. Каптенармусов. Основы технологии полистирольных пластиков .- СПб.: Химиздат, 2005.-300 с.

УДК 678.027.028.6.574

ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДИЦИНСКИХ МАСОК И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИХ В КАЧЕСТВЕ ПОЛИМЕРНЫХ ДОБАВОК

Тлупов А.Ф., Мусов Х.В.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
г.Нальчик, ул. Чернышевского 173
E-mail: tlupovaslanbek99@gmail.com, xmusov@gmail.com

Ключевые слова: Медицинская маска для лица; средства индивидуальной защиты (СИЗ); нетканая ткань; полипропилен; композиционный материал

В данной работе приводится попытка определить и проверить рециркуляцию и последующую возможную эксплуатацию материалов. Проверка идеи утилизации была проведена с использованием только новых одноразовых масок для лица, но она должна стать основой для использования дезинфицированных масок после использования отдельной схемой сбора, которую некоторые муниципалитеты хотят реализовать. С медицинской точки зрения очевидно, что, даже если маски были от инфицированных людей, вирус на них не будет сохраняться больше 8-9 дней. alábbalább. Теоретически, одноразовая маска может быть дезинфицирована и стерилизована для прямого повторного использования [1-4], но возможные другие загрязнения и снижение эффективности фильтрации делают его трудным и не рекомендуется научно-техническими комитетами. Второе решение заключается в переработке материалов, из которых сделаны маски, что является центральным направлением этой статьи.

Смешение полимеров, когда один из них первичный, а другой - вторичный, является известным способом переработки технологических отходов, образующихся в производстве изделий, и отходов потребления - изделий, бывших в употреблении [5]. На основе каждого из исследуемых полимеров, было получено по 3 композита с различным содержанием медицинской маски.

Проведенные исследования показали, что переработанные маски имеют высокие реологические и физико-механические свойства, включая относительное удлинение, что говорит о незначительности деструкционных процессов в процессе вторичной переработки. Введение переработанных масок в качестве вторичного сырья в гомополимер ПП приводит к значительному повышению реологических свойств и сохранению основных физико-механических свойств. В случае композитов с блок-сополимером также происходит повышение ПТР, при этом также повышаются механические свойства. Термогравиметрический анализ показал, незначительность влияния переработанных масок на свойства гомо- и блок-сополимера ПП. Введение переработанных масок приводит к незначительному повышению температуры кристаллизации гомополимера ПП.

Благодарность
Работа выполнена на оборудовании центра коллективного пользования «Полимеры и композиты» Кабардино-Балкарского государственного университета им.Х. М. Бербекова.

Литература

1. .https://rg-ru.turbopages.org/rg.ru/s/2020/12/07/obem-proizvodstva-masok-v-rossii-vyros-v-20-raz.html
2. Горчакова В.М. Нетканые материалы, перспектива развития и подготовка кадров// Нетканые материалы. 2014.- №1. - С.16-17.
3. Daniele Battegazzore , Fulvia Cravero and Alberto Frache Is it Possible to Mechanical Recycle the Materials of the Disposable Filtering Masks?
4. Rubio-Romero, J.C.; del Carmen Pardo-Ferreira, M.; García, J.A.T.; Calero-Castro, S. Disposable masks disinfection and sterilization for reuse, and non-certified manufacturing, in the face of shortages during the COVID-19 pandemic. Saf. Sci. 2020, 129, 104830. [CrossRef]
5. Celina, M.C.; Martinez, E.; Omana, M.A.; Sanchez, A.; Wiemann, D.; Tezak, M.; Dargaville, T.R. Extended use of face masks during the COVID-19 pandemic—Thermal conditioning and spray-on surface disinfection. Polym. Degrad. Stab. 2020, 179, 109251. [CrossRef]

УДК 678.7:616.31

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Фазылова Д.И., Зенитова Л.А.
Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
РТ, г. Казань, ул. К. Маркса, 68
E-mail: dina-fazylova@yandex.ru

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, низкомолекулярные силоксановые каучуки, оттискные материалы, растительный диоксид кремния.

При ортопедическом лечении получение оттиска является одним из ключевых моментов, определяющих качество будущей конструкции. Это обусловлено тем, что оттиск является связующим, информационным звеном между врачом и зубным техником. Этот этап зубного протезирования имеет исключительно важное значение, поскольку точность оттиска определяет качество модели, на которой осуществляется конструирование любого протеза или лечебно-диагностического аппарата [1].

Разнообразие встречающихся в клинике условий для протезирования, под которыми следует понимать не только состояние органов полости рта, выбранную конструкцию протеза, но и общесоматический статус больного диктуют необходимость индивидуального подхода к выбору материала и метода получения оттиска.

В настоящее время в стоматологической практике все шире используются оттискные материалы на основе кремнийорганических полимеров – силоксановых каучуков. В состав материалов для придания им необходимых свойств вводятся наполнители – мелкодисперсные окислы металлов, белая сажа, диатомит, кремнеземы. Размеры частиц наполнителя не превышают 5-10 мкм. Все минеральные наполнители значительно упрочняют структуру силоксановых оттискных материалов, повышают их прочность и уменьшают усадку.

В этой связи актуальным является исследование современного рынка имеющихся силоксановых оттискных материалов и разработка экономически выгодных слепочных масс на основе отечественных низкомолекулярных силоксановых каучуков.

При переработке любой сельскохозяйственной растительной продукции неизбежно образуются отходы. В исследованиях побочных продуктов переработки сельскохозяйственных культур, установлено, что основными компонентами являются соединения кремния, углерода, азота, фосфора, кислорода. Кремний является элементом, который присутствует не только в исходных продуктах, но также в отходах и золе от их сжигания [2].

Согласно результатам исследований, кремний образуется при выработке рисовой шелухи в форме монокремниевой кислоты, перемещаясь к внешней оболочке рисовой шелухи и концентрируясь в целлюлозно-кремнеземной мембране. SiO_2 в рисовой шелухе отличается от других распространенных кремниевых материалов (кварц, кристобалит и др.) тем, что он аморфен, содержит меньше примесей металла и химически активен. Следовательно, процесс получения кремния из рисовой шелухи требует меньше энергии, чем получение из другого сырья, которое включает обработку посредством множества сложных процессов, включая дробление, обогащение, а затем очистку от мусора веществ.

В данной работе растительный диоксид кремния, полученный из отходов рисовой шелухи, был выбран в качестве наполнителя для силоксановых полимерных композиций.

Образцы растительного диоксида кремния были изучены методом ИК-спектроскопии. С использованием седиментационного анализа определен средний размер частиц кремнийсодержащего наполнителя, который составляет 3,29 мкм.

Исследовано влияние содержания наполнителя, а также его воздействия на свойства полученных оттискных материалов.

Использование растительного диоксида кремния в качестве наполнителя для полимерных композиций способствует повышению комплекса свойств силоксановых композиций и решает проблему утилизации сельскохозяйственных отходов.

Разработанные силоксановые композиции являются инертными, не выделяют токсичных веществ и могут использоваться в медицинских целях.

Литература

1. [Электронный ресурс] Режим доступа: [https://infourok.ru/lekciya-po-teme-sovremennie-ottisknie-materiali-669826.html , свободный.].
2. Nguyen, S. D. Research on the processing of rice straw in the field by some biological products / S. D. Nguyen, T. C. T. Nguyen // Research report. - 2013. - Vol. 13. -№ 7. - P. 20–22.

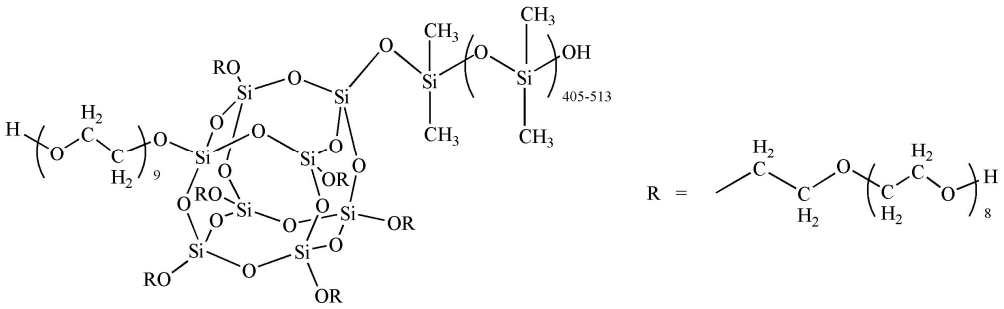
УДК 541.64: 544.169

АМФИФИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КРЕМНЕЗЕМА В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Файзулина З.З.[1], Давлетбаева И.М.[1], Зарипов И.И.[1], Давлетбаев Р.С.[2]
[1]Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 420015 Карла Маркса 68
[2]Казанский национальный исследовательский технический университет, Казань, 420111 Карла Маркса 10
E-mail: faizulina.alina@yandex.ru

Ключевые слова: амфифильность, модификация, гетероцепные полимеры, критическая концентрация мицеллообразования, вязкостные характеристики

На основе тетраэтоксисилана, полиоксиэтиленгликоля и низкомолекулярного полидиметилсилоксана получены ассоциированные в олигомерной среде амфифильные разветвленные производные кремнезема (ASiP) [1,2]:



Создание октаэдрального кремнеземного ядра основывалось на реакциях гидролиза и конденсации тетраэтоксисилана с использованием воды и катализатора. Установлены отличительные особенности строения и свойств амфифильных производных кремнезема, синтезируемых под воздействием катализаторов кислой и щелочной природы.

В данной работе показано, что при использовании хлорида меди в качестве кислотного катализатора, образование частиц кремнезема сопровождается комплексообразованием $CuCl_2$ и полиоксиэтиленгликолевых ответвлений.

Исследования, проведенные с использованием ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии, динамического светорассеявания и измерений поверхностного натяжения, позволили установить строение ASiP. С использованием сканирующей электронной микроскопии были исследованы размеры частиц препарированной водной эмульсии, который составил 20-70 нм, а также было установлено, что частицы одинаковы в размерах и имеют сферическую форму.

Установлено, что использование ASiP оказывает значительное воздействие на кинетику анионной полимеризации октаметилциклотетрасилоксана, на усиление межмолекулярных взаимодействий образующегося полидиметилсилоксанов, на их молекулярно-массовые характеристики и на физико-механические свойства композиционных материалов на их основе.

Ассоциированные в олигомерной среде амфифильные производные кремнезема были исследованы в качестве модификаторов блок-сополимеров на основе макроинициаторов и 2,4 толуилендиизоцианата и полиуретановых термоэластопластов.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 20-33-51001.

Литература

1. Davletbaev, R.S. Synthesis and characterization of amphiphilic branched silica derivatives associated with oligomeric medium / R.S. Davletbaev, I.I. Zaripov, Z.Z. Faizulina, I.M. Davletbaeva, D.S. Domrachova, A.M. Gumerov // The Royal Society of Chemistry Advances. – 2019. – Vol. 9. – P. 21233-21242.
2. Faizulina Z.Z. Modification of polydimethylsiloxanes by amphiphilic macromolecular brushes / Z.Z. Faizulina, R.S. Davletbaev, I.I. Zaripov, A.F. Iskhakov, I.M. Davletbaeva // MODERN PROBLEMS OF POLYMER SCIENCE 15 th International Saint Petersburg Conference of Young Scientists October 28 – 31. Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences Saint Petersburg, 2019. – P.77.

544.23.022.51, 544.777

САМООРГАНИЗОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Фетин П.А., Кадников М.В., Лезов А.А., Фетина В.И., Зорин И.М.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, 199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7–9
E-mail: p.fetin@spbu.ru

Ключевые слова: гребнеобразный полиэлектролит; самоорганизация; мицеллярный катализ; надмолекулярная структура, малоугловая рентгеновская дифракция

Самоорганизация вещества является основой функционирования живых систем. Исследование процессов самоорганизации вдохновляют ученых не одно десятилетие. Общепризнано, что амфифильная структура молекул чаще всего является движущей силой процессов самоорганизации. Самыми известными амфифилами по праву являются поверхностно-активные вещества (ПАВ). Малоизученным классом поверхностно-активных веществ являются гребнеобразные полиэлектролиты (полимыла). При использовании полимерного ПАВ есть большое число параметров, влияющих на их способность к ассоциации в растворе, оценка этого влияния на солюбилизационную емкость, ускоряющий эффект модельных мицеллярно-каталитических реакции, а также способность к формированию упорядоченных структур стало целью этой работы. Основными объектами исследования были выбраны гребнеобразные полиэлектролиты акриловых эфиров 11-бромундеканола, содержащие ароматические (пиридиновая, хинолиновая) и алифатические (N-метилморфолиновая, триэтиламмонийная, триметиламмонийная) ионные группы. Одним из важных мицеллярных свойств исследованных полиэлектролитов оказалась способность к солюбилизации (растворение в мицеллярной псевдофазе малополярных веществ). Было установлено, что увеличение солюбилизационной емкости гребнеобразных полиэлектролитов может быть достигнуто введением в структуру полимера гидрофобного противоиона (толуолсульфоната, а также деканоата и додеканоата). К увеличению солюбилизацонной емкости также приводит добавление хлорида натрия в раствор. Использование ароматической катионной группы в полиэлектролите также вызывает увеличение солюбилизационной емкости, однако, этот эффект менее выражен. Полученные полимерные ПАВ обладают на порядок большей солюбилизационной емкостью по сравнению с их мономерами; гребнеобразные полиэлектролиты способны к солюбилизации малополярных веществ во всем концентрационном диапазоне, включая крайне низкие концентрации полимеров. Было установлено, что большая солюбилизационная емкость – это один из ключевых параметров для успешного применения этих веществ в мицеллярно-каталитических реакциях. В этой работе была исследована каталитическая реакция щелочного гидролиза паранитрофенилбутирата в мицеллярной псевдофазе в воде и водно-солевой системе с добавлением щелочи, а также в буфере (pH=9.21). Добавление хлорида натрия приводит к снижению максимального ускоряющего эффекта катализатора за счет наличия конкуренции хлорид аниона с нуклеофилом за связывание с полимером, этот эффект оказался определяющим в данном случае. Использование кинетической модели Березина для исследуемой мицеллярной реакции позволило установить, что, несмотря на более низкие константы скорости гидролиза в мицеллярной псевдофазе, увеличение концентрации субстрата и реагента приводит к значительному каталитическому эффекту и росту эффективной (суммарной) константы гидролиза. Гребнеобразные полиэлектролиты характеризуются большими константами связывания с нуклеофилом, это приводит к увеличению ускоряющего эффекта в несколько раз в сравнении с низкомолекулярными поверхностно-активными веществами (ЦТАБ). В исследуемом диапазоне молекулярных масс нами не было обнаружено влияние молекулярной массы на мицеллярные свойства гребнеобразных полиэлектролитов. Подобные гребнеобразные полиэлектролиты могут быть использованы для переработки токсичных фосфорорганических отходов в мягких условиях.

Благодарность Авторы выражают благодарность РФФИ проект № 20-53-04017, за изучение мицеллярно-каталитических реакций. Часть работы по изучению солюбилизационной емкости выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых-кандидатов наук МК-1578.2021.1.3

УДК 541.64

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ РЕДИСПЕРГИРУЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОРОШКОВ - СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛАЦЕТАТА С ВИНИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ АЛКИЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И АКРИЛАТАМИ

Филатов С.Н., Дерновая Е.С.
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
г. Москва, Миусская площадь, д. 9
E-mail: dernovaya_es@mail.ru

Ключевые слова: моделирование структуры и свойств, (со)полимеры винилацетата, редиспергируемый полимерный порошок.

Редиспергируемые полимерные порошки (РПП) на основе (со)полимеров винилацетата (ВА) с акрилатами и виниловыми эфирами алкилкарбоновых кислот, получаемые эмульсионной сополимеризацией с последующим их выделением в виде порошка, получили широкое распространение в качестве добавок-модификаторов для строительных смесей, способствуя улучшению их физико-химических и физико-механических свойств [1].

На характеристики (со)полимеров, получаемых эмульсионным методом, значительное влияние оказывают природа мономеров, эмульгаторов, инициаторов, наличия добавок и регуляторов, их количественное соотношение, а также условия проведения процесса.

Направленное регулирование параметров системы приводит к получению полимеров с различающимися физико-химическими характеристиками (температурой стеклования, минимальной температурой пленкообразования, молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением, стереорегулярностью), среди которых для указанных РПП в качестве ключевых следует выделить минимальную температуру пленкообразования и температуру стеклования ($T_{ст}$) [2].

Разработка модели прогнозирования свойств (со)полимеров на этапе планирования эксперимента способствует созданию РПП с комплексом необходимых свойств, позволяя определить оптимальные исходные параметры, способствующие получению (со)полимеров (РПП) заданной структуры и свойствами.

С использованием программного модуля расширенных количественных отношений структура-свойство (QSPR) BIOVIA Materials Studio [3] смоделированы молекулярные структуры гомополимеров и (со)полимеров различного строения на основе ВА, винилового эфира аликилкарбоновой кислоты – винилового эфира неодекановой кислоты (ВВ-10) и акрилата – 2-этилгексилакрилата (2-ЭГА). Рассчитаны значения ряда физико-химических, физико-механических, структурных, молекулярных и других параметров (со)полимеров.

Основным параметром исследования взаимосвязи «структура-свойство» был выбран показатель «температура стеклования». На основании найденных значений $T_{ст}$ установлено, что для сополимеров с регулярно чередующимися мономерными звеньями характерны более низкие значения температуры стеклования. Анализ смоделированных свойств различных по составу и структуре сополимеров показал, что в случае сомономера ВВ-10 наблюдается незначительная разница в температурах стеклования образующихся сополимеров, отличающихся порядком расположения мономерных звеньев в полимерной цепи, а замена ВВ-10 на 2-ЭГА приводит к уменьшению $T_{ст}$ статистического и чередующегося сополимера

на 10-15 °С. Наряду с этим установлено, что смоделированные температуры стеклования для статистического сополимера ВА с 2-ЭГА (соотношение мономеров 1:1) и чередующегося сополимера ВА с 2-ЭГА (соотношение мономеров 3:1) очень близки по значению − 2,3 и 3,3 °С соответственно, что позволяет рассматривать 2-ЭГА отечественного производства в качестве перспективной замены импортного ВВ-10.

Литература

1. Амиш, Ф., Рюиз Н. Использование редисперсионных порошков "Rhoximat" в производстве сухих смесей // Строительные материалы. - 2000. - № 5.-С.8-9.
2. Сивков, С.П. Производство и применение редиспергируемых полимерных порошков: современное состояние и перспективы развития: сборник докладов III международного совещания по химии и технологии цемента / С.П. Сивков // Москва. - 2009. С. 8-13.
3. Biovia materials studio an integrated, multi-scale modeling environment. [Электронный ресурс]. URL: https://www.3ds.com/products-services/biovia/products/molecular-modeling-simulation/biovia-materials-studio/

УДК 543.428.3, 541.183

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ФОТОИНИЦИАТОРА $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ГРАФТ-СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Фукина Д.Г., Часова В.О., Боряков А.В.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, 603950, пр. Гагарина, 23, РФ
E-mail: dianafuk@yandex.ru

Ключевые слова: метилметакрилат (ММА), β-пирохлор, графт-сополимер, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).

Гибридные материалы представляют большой интерес для создания биоматериалов, а уход от традиционных органических инициаторов позволяет избавиться от дополнительных трудноотделимых примесей в готовых композитах. В связи с этим соединение со структурой β-пирохлора $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ было протестировано в качестве фотоинициатора, с его помощью в водной дисперсии были получены привитые полимеры пектин-ММА и коллаген-ММА методом радикальной графт-сополимеризации. В результате облучения катализатора видимым светом образуются электронно-дырочные пары, которые взаимодействуют с молекулами воды, как в объеме раствора, так и с адсорбированными на поверхности. Это приводит к образованию OH• радикалов, которые путем реакции радикального замещения атома водорода в макромолекулах природных полимеров способны образовывать радикальные центры, за счет которых происходит прививка ММА на природный полимер. Исследование катализатора методом СЭМ показало наличие на поверхности волокон полимера с размерами 5-700 мкм. Целью данной работы являлось выявление характера связи полимера с порошком катализатора с использованием методов СЭМ и РФЭС.

Для более глубокого изучения изменений на поверхности катализатора отдельно проводилась эмульсионная полимеризация ММА, а потом анализировалась поверхность. Метод СЭМ также, как и при получении графт-сополимеров, показал наличие на поверхности катализатора волокон полимера, но после обработки этого катализатора ультразвуком в воде (20^0C, 40 мин) органических макромолекул уже не наблюдается. Однако разложение фотоэлектронной линии C 1s спектра РФЭС показывает присутствие химически адсорбированных мономеров и олигомеров ММА на поверхности катализатора. Вероятно, обработка ультразвуком приводит к разрушению макромолекул до мономеров и олигомеров, часть которых осаждается на поверхности порошка. После промывания в растворах CH_3Cl и ТГФ порошок катализатора из реакционной смеси все еще содержит крупные макромолекулы, однако согласно РФЭС в поверхностном слое катализатора ММА отсутствует. Обработка раствором ТГФ приводит к заметному росту доли связей C-C и C-H на поверхности фотокатализатора. Вероятно, после экстракции ММА в ТГФ его избыток адсорбируется на поверхности катализатора с открытием кольца. В то же время при длительной термической обработке в CH_3Cl происходит окисление адсорбированного ММА и растет доля связей C-O.

Кроме того, для отработанного катализатора метод РФЭС показал смещение фотоэлектронных линий металлов в сторону больших энергий связи, относительно свежеполученного соединения. Это означает, что атомы на поверхности после проведенных процессов преимущественно находятся в окисленном состоянии в виде металл-кислород (M-O-). Это говорит о том, что на поверхности катализатора происходит химическая адсорбция молекул исходного ММА и образуются ковалентно связанные цепочки полимеров ММА за счет прививки на активные центры «-M-O•» катализатора $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$. Это приводит к стерическим затруднениям образования полимера ММА в объеме. Действительно, образование полимера ММА в объеме реакционной смеси не превышает 5-10%. Адсорбированные молекулы на поверхности катализатора отмываются органическими растворителями, химически связанный полимер в виде волокон удается удалить обработкой ультразвуком.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (базовая часть Госзадания, проект 0729-2020-0053) с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского). Исследование РФЭС проводили к.ф.-м.н. Жижин Е.В. и Королева А.В. в ресурсном центре «Физические метода исследования поверхности» на базе Санкт-Петербургского государственного университета.

УДК 678:541.6

ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ЕГО УПАКОВКУ ПРИ СОЗДАНИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Харламова К.И.
МИРЭА – Российский технологический университет,
Москва, 119435, ЦФО, г. Москва, улица Малая Пироговская, д. 1, стр. 5
E-mail: kseenka.kh@gmail.com

Ключевые слова: форма частиц, дисперсный наполнитель, полимерная матрица, полимерный композиционный материал, структура, параметры структуры.

Дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы (ДНПКМ) получили широкое применение в различных областях промышленности, что объясняется возможностью корреляции свойств материалов в широком диапазоне в частности за счет изменения упаковки частиц в материале и их формы.

Использование обобщенных и приведенных параметров для описания ДНПКМ позволяет учесть не только содержание наполнителя в полимерной матрице, но и тип дисперсной структуры. В работах [1, 2] показана возможность оптимизации комплекса физико-механических свойств ДНПКМ за счет изменения размеров частиц дисперсных наполнителей. Однако до настоящего времени не было рассмотрено влияние отношения геометрических параметров частиц наполнителя на коэффициент формы и параметры их упаковки.

В представленной работе получены зависимости максимальной упаковки (φ_m, $k_{уп}$) и коэффициента формы (k_e) от отношения длины к диаметру дисперсных частиц (L/d) (рисунок 1). Проведение аппроксимации с использованием пакета программного обеспечения Origin 8.5 позволило получить уравнения зависимости $\varphi_m = f(L/d)$ и $k_e = f(L/d)$.

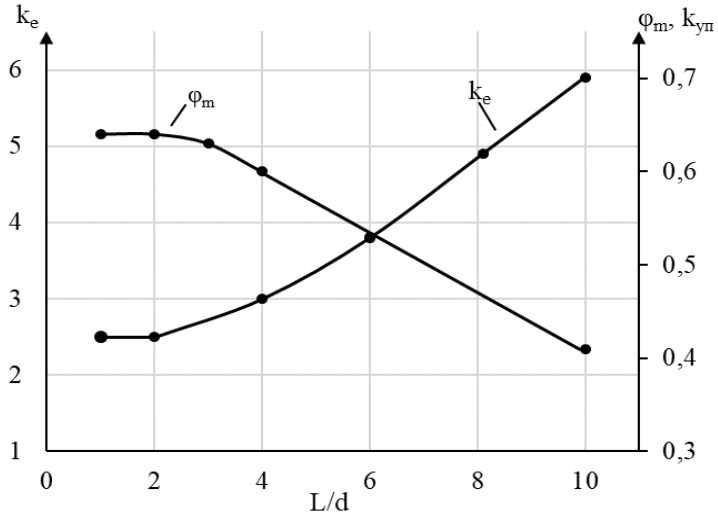


Рисунок 1. Зависимость максимальной доли частиц наполнителя φ_m и коэффициента формы частиц k_e от отношения длины к диаметру частиц наполнителя L/d.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке РТУ МИРЭА (за счет средств гранта «Университетский для молодых ученых»).

Литература

1. Simonov-Emelyanov, I.D. Filler Particle Size and Packaging and Compositions of Filled Polymer Composites with Different Types of Structures and Properties / I.D. Simonov-Emelyanov, K.I. Kharlamova // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2020. – Vol. 54, No. 6. – P. 1290-1296.
2. Харламова К. И., Селезнева Л. Д., Симонов-Емельянов И. Д. Оптимизация размеров частиц и параметров структуры для получения дисперсно-наполненных полимерных композитов с максимальной прочностью // Пластические массы. – 2020. – №. 9-10. – С. 13-18.

УДК 547.1'128

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЦИКЛОСИЛОКСАНОВ

Хмельницкая А.Г.[1], Чарушина В.В.[2], Калинина А.А.[1], Музафаров А.М.[1]
[1]Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук, Москва, Профсоюзная улица, 70
[2]МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, проспект Вернадского,78
E-mail: akazaeva95@gmail.com

Ключевые слова: органоспироциклосилоксаны, гетерофункциональная конденсация, гексаметилтрисилоксандиолят натрия, 1,1-дихлор-3,3,5,5,7,7-гексаметилциклотетрасилоксан, циклосилоксаны.

Полиспироциклосилоксаны являются перспективными соединениями для получения материалов с ценным набором свойств: более высоким относительным удлинением и в то же время механической прочностью, низким внутренним напряжением и устойчивостью к росту трещин. [1] Наиболее широко используемый метод синтеза органоспироциклосилоксанов основан на реакции гетерофункциональной конденсации. [2] Однако известные подходы к направленному получению этих соединений характеризуются сложностью синтеза исходных прекурсоров и, как следствие, низким выходом. В то же время опубликованная недавно методика получения 1,5-динатрийоксигексаметилтрисилоксана с выходом 90% открывает новые перспективы получения функциональных циклосилоксанов и спироциклосилоксанов, а также полимеров на их основе. [3]

Целью данной работы являлось исследование реакции обменного разложения гексаметилтрисилоксандиолят натрия и тетрахлорсилана, и выявление оптимальных условий проведения этого процесса для получения функциональных циклосилоксанов. Схема реакции приведена на рисунке 1.

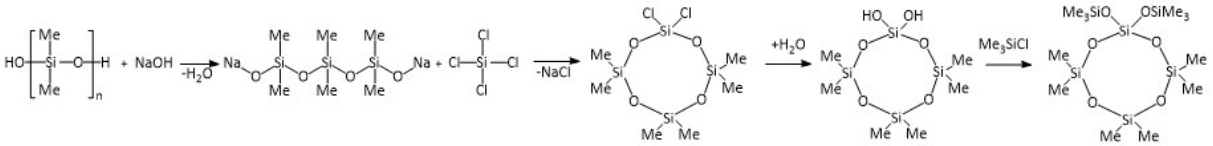


Рисунок 1. Общая схема синтеза функциональных циклосилоксанов смешанного строения.

В данной работе будут приведены результаты по исследованию влияния соотношения реагентов, природы растворителя и концентрации реагентов на состав и строение образующихся продуктов, анализ которых был осуществлен после блокирования функциональных групп циклов, с использованием совокупности физико-химических методов исследования (спектроскопии ЯМР, ГПХ, ГЖХ, ИК – спектроскопии).

Благодарность
Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-70228)

Литература

1. Efremova N.V. Method for producing polyelement organospirocyclosiloxanes. Patent RU, no. 2507217, 2012.
2. Sipyagina M. A. et al. Spirocyclic compounds of the siloxane series //Russian Chemical Reviews. – 1993. – Т. 62. – №. 2. – С. 193.
3. Talalaeva E. V. et al. Selective formation of 1, 5-disodiumoxyhexamethyltrisiloxane in the reaction of dimethylsiloxanes and sodium hydroxide //Journal of Organometallic Chemistry. – 2020. – Т. 906. – С. 121050.

УДК 542.64

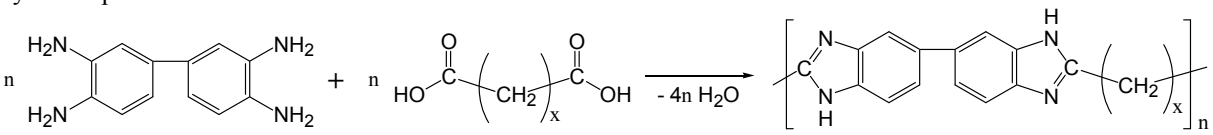
МАТЕРИАЛЫ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ АРОМАТИКО-АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

Холхоев Б.Ч., Бурдуковский В.Ф.
Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: holh_bat@mail.ru

Ключевые слова: полибензимидазолы, полимеры с эффектом памяти формы, термостойкие полимеры.

В последние годы все большее внимание исследователей привлекают, так называемые «умные» полимеры. Такие полимеры способны трансформировать свои физические свойства (размер, форму, жесткость, вязкость, адгезию, цвет) под воздействием различных стимулов – температуры, механической нагрузки, электричества, света, магнитного поля, химических веществ и т.д. Термочувствительные полимеры с эффектом памяти формы (ПЭПФ) и их композиты являются наиболее широко исследуемой и применяемой группой «умных» материалов. Они перспективны для использования в различных областях, включая электронику, сенсорику, робототехнику и медицину. Большинство известных термочувствительных ПЭПФ (полиуретаны, сшитый полиэтилен, поли(ε-капролактон), полинорборнен и др.) обладают сравнительно невысокой температурой перехода (<100°C) и зачастую имеют неудовлетворительные механические характеристики, что существенно ограничивает потенциальные возможности их применения (например, в авиакосмической отрасли и промышленности конструкционных материалов). Лишь небольшое количество сообщений посвящены термочувствительным ПЭПФ с высокой температурой перехода и хорошими эксплуатационными характеристиками.

В настоящей работе впервые показана возможность получения материалов с эффектом памяти формы на основе полибензимидазолов (ПБИ). Особенностью этих полимеров является наличие в структуре ароматических фрагментов, а также бензимидазольных циклов, что придает макромолекулам жесткоцепной характер. Кроме того, макромолекулы связаны между собой сильными водородными связями, что приводит к образованию плотной многоуровневой межмолекулярной упаковке. Благодаря этому полибензимидазолы по эксплуатационным характеристикам превосходят большинство известных в настоящее время коммерчески доступных полимеров. При этом, однако, ПЭПФ должны содержать в своем составе наряду с жесткими сегментами, гибкие термопластичные фрагменты, которые выполняют роль «переключателя». С учетом вышеизложенного, в качестве мономеров для синтеза ПБИ были выбраны алифатические дикарбоновые кислоты, а также 3,3'-диаминобензидин (рисунок 1). Синтез осуществляли с использованием реагента Итона в качестве растворителя и конденсирующего агента. Исследование различных температурно-временных режимов показало, что наиболее высокомолекулярные ПБИ образуются при 120°C в течение 5 часов.



x = 7, 8, 10

Рисунок 1. Схема синтеза ароматико-алифатических полибензимидазолов на основе 3,3'-диаминобензидина и алифатических дикарбоновых кислот.

Исследование термических и физико-механических характеристик пленочных материалов на основе полученных ПБИ показало, что прочность на разрыв превышает 80 МПа, а температура 10%-ной потери массы – 400°C. Согласно данным ДМА температура стеклования ароматико-алифатических ПБИ превышает 240°C. Коэффициент фиксации временной формы достигает 99%, а коэффициент восстановления исходной формы – 100 % при температуре перехода ≥240°C. Благодаря набору хороших эксплуатационных характеристик материалы на основе ароматико-алифатических ПБИ перспективны для использования в различных высокотехнологичных отраслях, например, в авиакосмической промышленности, робототехнике, сенсорике, инженерии и др.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (№ проекта 20-73-00004).

УДК: 547.96:544.723.54

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ГРАФТ-СОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И РЫБНОГО ЖЕЛАТИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОТОКАТАЛИЗАТОРА – СЛОЖНОГО ОКСИДА $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$

Часова В.О., Фукина Д.Г., Корягин А.В., Маткивская Ю.О., Семенычева Л.Л.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, пр. Гагарина, д.23, к.5
E-mail: tchasowa.vika@yandex.ru

Ключевые слова: синтез, рыбный желатин, метилметакрилат, сложный оксид $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$, графт-сополимер, характеристики.

Композиционные материалы на основе природных полимеров представляют интерес, прежде всего для медицины, фармацевтики, косметологии. Коллаген занимает одно из лидирующих мест как компонент в различных гибридных составах [1]. При выделении нативного коллагена из природных субстратов в зависимости от условий можно получить либо высокомолекулярный коллаген (ВК), сохраняющий в основном характеристики нативного коллагена, либо желатин, представляющий собой денатурированную форму коллагена. Отмечаются преимущества рыбного коллагена (желатина) в составе композиционных материалов, в частности скаффолдов для регенеративной медицины, такие как цитосовместимость, отсутствие риска переноса инфекций животных и др. [1,2].

Синтез композиционных материалов на основе желатина осуществляют радикальной графт-сополимеризацией синтетического мономера на природный полимер с использованием как традиционных радикальных инициаторов, так и металлорганических соединений. Целью данной работы является осуществление прививки ММА на поверхность рыбного желатина при облучении видимым светом (λ= 400-700 нм) сложного оксида $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$, а также сопоставление характеристик важнейших свойств образовавшихся графт-сополимеров с таковыми для графт-сополимера высокомолекулярного рыбного коллагена. Преимуществом использования фотоинициатора – сложного оксида $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ – является отсутствие остатков инициатора в полимере, что особенно важно для медицины.

Графт-сополимеризацию проводили в водной эмульсии. Прививка на природный полимер осуществляется за счет реакции радикального замещения гидроксильным радикалом, который образуется при облучении видимым светом (λ= 400-700 нм) сложного оксида $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ [3]. Гидроксильный радикал отрывает атома водорода от гидроксильной группы аминокислотного остатка или от углеводородной части макромолекул пептида. Это приводит к образованию более стабильного, чем HO·-радикал, кислород- или углеродцентрированного радикала, соответственно.

Полученные результаты ГПХ и CHNS-анализа наряду с увеличением массы полимера после прививки в водной фазе эмульсии на 5-7% свидетельствуют об осуществлении прививки ММА на желатин, однако, в меньшей степени, чем для ВК. Методом сканирующей электронной микроскопии при сопоставлении лиофильно высушенных губок образцов установлена отличная от исходного желатина структурно-рельефная организация графт-сополимера ПММА-желатин.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (базовая часть Госзадания, проект 0729-2020-0053) с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского).

Литература

1. Egorikhina, M.N. Hydrogel scaffolds based on blood plasma cryoprecipitate and collagen derived from various sources: Structural, mechanical and biological characteristics //collagen: structural, mechanical and biological characteristics / M.N. Egorikhina, D.Ya. Aleinik, Yu.P. Rubtsova, G.Ya. Levin, I.N. Charykova, L.L. Semenycheva, M.L. Bugrova, E.A. Zakharychev // Bioactive Materials. – 2019. – No. 4. – P. 334-345.
2. Oliveira, V.M. Physical, biochemical, densitometric and spectroscopic techniques for characterization collagen from alternative sources: A review based on the sustainable valorization of aquatic by-products / V.M. Oliveira, C.R. Assis, B.A.M. Costa, R.C. de Araújo Neri, F.T. Monte, H.M.S. da Costa Vasconcelos Freitas, R.C. Penha França, J. Santos, R. de Souza Bezerra, A.L.F. Porto // Journal of Molecular Structure. - 2021. – Vol. 1224. – No. 129023.
3. Fukina, D.G. Crystal structure features of the mixed-valence tellurium β-pyrochlores: $CsTe_{1.625}W_{0.375}O_6$ and $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ / D.G. Fukina, E.V. Suleimanov, G.K. Fukin, A.V. Boryakov, S.Y. Zubkov, L.A. Istomin // Journal Solid of State Chemistry. – 2020. – Vol. 286. – No. 121276.

УДК: 66.085.1; 54-126

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ 3D-СТРУКТУР СВЕРХВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ МЕТОДОМ ДВУХФОТОННОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Чесноков С.А.
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, ул. Тропинина 49
E-mail: sch@iomc.ras.ru

Ключевые слова: двухфотонное поглощение, фотополимеризация, фотоинициатор, воксель, нанолитография.

В последние два десятилетия благодаря высокому пространственному разрешению особое внимание привлекает новый метод прототипирования - «прямое лазерное письмо» (DLW) с помощью двухфотонной полимеризации (TPP). В докладе рассмотрены основные принципы метода. Процесс идёт за счёт того, что при сильной фокусировке лазерного луча в области фокуса реализуется двухфотонное поглощение излучения фотоинициатором и генерация радикалов, инициирующих полимеризацию. Двухфотонное поглощение (TPA) – нелинейный процесс, происходящий при одновременном поглощении двух фотонов через виртуальное состояние в веществе, который был теоретически предсказан М. Гёпперт-Майер в 1931 году и подтвержден экспериментально через 30 лет Кайзером и Гарретом. Сканирование фокуса лазерного луча в трёх измерениях в объеме композиции позволяет создавать трехмерные структуры произвольной формы с разрешением по оси Z, не ограниченным толщиной слоя фотоотверждаемой композиции. Т.е. полимерная структура формируется непосредственно в объеме композиции, не захватывая слой по всей его толщине. В качестве источника излучения, как правило, используется титан-сапфировый лазер, излучающий в области 800 нм. Стандартный минимальный размер элементов структур, получаемых нанолитографией ~ 100 нм. Разрешение ниже 100 нм может быть достигнуто с помощью высокой числовой апертуры объектива Размер элемента может быть уменьшен до 50 нм и менее за счёт модификации композиции. Полимеризующаяся в результате двухквантового поглощения область композиции называется “вокселем” (сокращение от volume pixel). Размер и форма вокселя определяется распределением интенсивности света лазерного луча в области фокуса объектива, мощностью лазера и скоростью сканирования фокуса лазерного луча. Типичная композиция содержит: 1) один или несколько фотоинициаторов или фотосенсибилизаторов поглощающих в области 400 нм; 2) прозрачные полифункциональные мономеры и олигомеры. Механизм двухфотонной полимеризации тот же, что и однофотонной и включает в себя стадии инициирования полимеризации, роста цепи и обрыва. Природа фотоинициатора определяет скорость полимеризации и прочностные характеристики конечного полимера. Для оценки эффективности TPA используется величина поперечного сечения двухфотонного поглощения δTPA, которая измеряется в единицах Гепперт–Майер (GM) (1GM = 10-50 см4 на фотон). Ключевым фактором, определяющим σTPA молекул, является внутримолекулярный перенос заряда. Включение в органическую молекулу протяженных плоских π-сопряженных фрагментов, соединяющих электронодонорные и акцепторные заместители увеличивает вероятность двухфотонного возбуждения молекулы. По завершении нанолитографического процесса подложка с композицией, содержащей в своём объёме изготовленную 3D-структуру помещается в проявитель для удаления остатков композиции. Далее при необходимости нанообъект облучается или прогревается для дополимеризации. Полученные 3D-структуры субмикронного разрешения используются в фотонике, для трехмерной микрообработки функциональных устройств, создания микрофлюидных систем, биороботов, изготовления скаффолдов для роста клеток, имплантов для регенеративной медицины, персонализированных систем доставки лекарств и др.

УДК 691.175.2

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ КАРБИДА КРЕМНИЯ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ СЕГМЕНТОВ ЦЕПЕЙ В ПОЛИУРЕТАНОВОМ КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ

Шалыгина Т.А.[1,2,3], Руденко М.С.[2], Майер М.А.[2], Асеев Д.С.[2], Воронина С.Ю.[1]

[1]Научная лаборатория "Интеллектуальные материалы и структуры", Сибирский государственный университет им. М.Ф. Решетнева, РФ, 660037, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31

[2]Сибирский государственный университет им. М.Ф. Решетнева, РФ, 660037, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31

[3]Сибирский Федеральный университет, РФ, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

E-mail: leonova.ta@inbox.ru

Ключевые слова: молекулярная подвижность, полиуретан, SiC, углеродная оболочка, плазмохимическая обработка, ДМА

Исследование полимерных композиционных материалов (ПКМ) на сегодняшний день является актуальным направлением, которое позволяет создавать материалы с уникальными свойствами. Однако, ПКМ не отвечают правилам аддитивности и поэтому точное прогнозирование конечных свойств является достаточно сложной задачей. Сложности обусловлены недостатком в статистических данных, описываемых свойства граничных слоев, образующихся в межфазной области на границе раздела полимер-наполнитель [1]. Потому как для построения реальной модели ПКМ, необходимо учитывать свойства не только участвующих компонентов (матрицы и наполнителя), но и образующихся фаз в результате их взаимодействия. Наибольшее значение имеют результаты исследования молекулярной подвижности сегментов полимера на границе раздела с наполнителями одной природы, но способных оказывать влияние своей поверхностью на полимерные сегменты на различные удаления от нее [2]. В настоящей работе плазмохимическим способом были модифицированы частицы карбида кремния при различном соотношении доли плазмообразующего (Ar) и дополнительного газов (H): Ar/H (100/0, 91/9, 84/16). По результатам микроскопии и спектроскопии КР было определено, что модифицированные частицы карбида кремния представляют собой частицы типа ядро-оболочка (SiC@C), а при соотношении Ar/H 91/9 и 84/16 частицы характеризуются углеродной оболочкой, декорированной наночастицами или наноусами кремния, соответственно. При этом значение насыпной плотности $\rho_н$ для образцов SiC@C(100/0), SiC@C(91/9) и SiC@C(84/16) составили 0.68, 0.58 и 0.47 г/см^3, соответственно. Значение $\rho_н$ для исходных частиц SiC составило 1.26 г/см^3. Значение насыпной плотности оказывает существенное влияние на толщину прослойки между частицами наполнителя в полимерной матрице, в которой формируется та или иная степень микрогетерогенности композита. Методом динамического механического анализа было обнаружено, что полиуретановый композиционный материал, содержащий частицы SiC@C(84/16) с высокоразвитой поверхностью имеет две критические концентрации в отличии от образца, наполненного немодифицированными частицами SiC. До первой критической концентрации (< 10 вес.%) наблюдается повышение температуры стеклование Tg с 81 до 83 ºС, вызванное обеднением конформационного набора сегментов цепей и уменьшением их подвижности. При концентрации 10 > C < 30 вес.% заметно уменьшение Tg до 75 ºС, а при C > 30 вес.% снова наблюдается увеличение Tg до 82 ºС.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-33-90166.

Литература

1. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. – Наука Думка. Киев, 1980.– 260 с.
2. Feng J.Interactions at the Interface of Polymer Matrix-Filler Particle Composites / J. Feng, S.R. Venna, D.P. Hopkinson // Polymer. – 2016. – Vol. 103. – P. 189-195.

УДК 678.01

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НЕКОТОРЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРОВ С УЧЕТОМ ПРИРОДЫ ВЛАЖНОСТИ

Шелгаев В.Н.[1], Барокова Е.Б.[2]

[1]Центральный научно-исследовательский институт комплексной автоматизации (ЦНИИКА – 3), г. Москва, 1-я улица Бухвостова, 12/11 корп. 21

[2]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

E-mail: shelgaev.valentin@mail.ru, barokova@mail.ru

Ключевые слова: деструкция, высокотемпературный гидролиз, ароматические полимеры.

Термическая стабильность полимера зависит от множества факторов. Полимеры, в отличие от металлов, достаточно «нежный» материал и требует к себе внимательного отношения на всех этапах работы с ним. Термостойкость любого конденсационного полимера определяется: влажностью, условиями хранения, режимом сушки, степенью удаления низкомолекулярных продуктов конденсации и катализатора, надежностью блокировки концевых групп, строением элементарного звена. Для полигетероариленов к этим факторам добавляется степень циклизации форполимеров.

Из перечисленных факторов достаточно критичным является влажность полимера, которая в условиях высоких температур является большой разрушительной силой. В настоящее время практически отсутствуют работы, где бы исследовалось влияние влажности на термостойкость полимеров [1]. Это вызвано тем, что вода не рассматривалась как неотъемлемый компонент поликонденсационного полимера, которая может в нем присутствовать в самых разнообразных формах [2]. Во всех полимерах она присутствует в сорбционной форме, в некоторых в гидратной формы (как это имеет место в ароматических полиамидах, полиамидоимидах), в скрытых формах, когда она появляется в полимерах как результат разрушения аномальных структур (например, разрушения дефектных звеньев) твердофазной поликонденсации концевых функциональных групп. В связи с этим, тепловое воздействие на полимер с целью удаления из него воды зависит во многом от химического строения полимера [3] и в каждом случае вполне индивидуально. Тепловое воздействие не должно сопровождаться разрушением надмолекулярной структуры полимера и должно контролироваться. Простейшим способом контроля сохранения первоначальной химической структуры являются визкозиметрические измерения, которые позволяют обнаружить любые структурные изменения как химического, так и надмолекулярного типа.

Таким образом, осуществляя сушку полимера без учета этих особенностей, можно легко разрушить первичную структуру полимера и все последующие работы, в том числе и изучение его термостойкости, будут выполняться на измененной структуре [4].

Гидратная форма влажности характерна для тех полимеров, где вода образует достаточно стойкие водородные связи с фрагментами макроцепи, как это имеет место в ароматических полиамидах. При полном удалении из этого полимера такого рода влажность, полимер немедленно превращается в нерастворимую форму.

Что касается скрытой воды, то она присутствует во всех полигетероариленах и является их сущностью.

Литература

1. Шабаев А.С., Мамхегов Р.М., Хаширова С.Ю., Долбин И.В. Влияние режимов термообработки полифениленсульфидов на их термические свойства. Материалы XV Международной практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». Микитаевские чтения. – Нальчик. 2019. С. 428 – 432.
2. Шелгаев В.Н. Влияние молекулярной дефектности на термические свойства некоторых классов тепло- и термостойких полимеров.// Дис…доктхим.наук. Нальчик. КБГУ. 2004. 303 с.
3. Выгодский Я.С. Исследования в области синтеза и свойств кардовых полиимидов.//Дис…докт.хим.наук. М: ИНЭОС АНССР. 1980. 585 с.
4. Каушева В.Б. Влияние способа и условий твердофазной циклодегидратации полиамидокислоты на термостойкость полиимида.// Дис…канд.хим.наук. М: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 1992. 122 с.

УДК 678.01

РОЛЬ ГИДРАТНОЙ И РЕАКЦИОННОЙ ВОДЫ НА НАЧАЛЬНУЮ СТАДИЮ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Шелгаев В.Н.[1], Барокова Е.Б.[2]

[1]Центральный научно-исследовательский институт комплексной автоматизации (ЦНИИКА – 3), г. Москва, 1-я улица Бухвостова, 12/11 корп. 21

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

E-mail: shelgaev.valentin@mail.ru, barokova@mail.ru

Ключевые слова: термическая деструкция, высокотемпературный гидролиз, аномальные звенья, гидратная вода, реакционная вода, ароматические полиамиды, полиамидоамиды, полипиромеллитимиды, полибензимидазолы, ионно-радикальный механизм деструкции, смешанный механизм деструкции.

Выполнен анализ ряда работ по изучению термической деструкции некоторых высокотермостойких полимеров. По результатам анализа сделан вывод, что при выполнении исследований и трактовке полученных экспериментальных результатов в ряде случаев не уделялось должного внимания на появление в начальной стадии деструкции некоторых нетипичных продуктов деструкции, учитывая, химическое строение макроцепи. Появление воды и оксидов углерода на ранних стадиях термолиза объяснялось с помощью различных гипотетических схем.

Настоящая работа позволила понять эти причины и предположить источник появления этих продуктов. Нами проанализированы работы, где изучалась термическая деструкция ароматических полиамидов[1, 2], полиимидоамидов [3] полипиромеллитимидов [4-6], полибензимидазолов.

Под гидратной водой мы понимаем воду, которая достаточно прочно удерживается в некоторых полимерах за счет водородных связей; под реакционной водой мы понимаем воду, которая образуется в момент разрушения в полимере аномальных структур при достижении определенных (повышенных) температур [7].

Этими нетипичными продуктами деструкции для всех полимеров оказались диоксид углерода и вода. Появление их вызвано разложением при высоких температурах аномальных структур (что типично для полиимидов и полибензимидазолов [8]) или гидролизом макроцепи под действием гидратной воды, что типично в случае ароматических полиамидов.

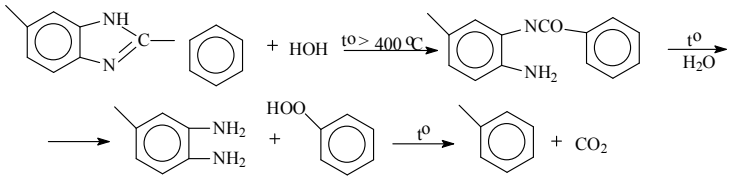


Схема распада аномального звена полибензимидазола

Литература

1. Калашник А.Т., Михайлов Н.В., Ефремов В.Я., Паникарова Н.П., Щетинин А.М.// Высокомолекулярные соединения, Б.1972. Г.14. №5. С. 1396
2. Федотова О.Д., Колесников Г.С, Горохов В.И., Федына В.Н.// Высокомолекулярные соединения. А. 1971. Т.13. №8. С. 1886.
3. Каушева В.Б. Влияние способа и условий твердофазной циклодегидратации полиамидокислоты на термостойкость полиимида.// Дис…канд.хим.наук. М: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 1992. 122 с.
4. Wrashidlo W., Hergenrother P. Levine H.// J. Chem. Soc. Polymer. 1964. V5. №1. P.141.
5. Колесников Г.С., Федотова О.Д., Хофбауер Э.И., Шелгаев В.Н.// Высокомолекулярные соединения. Б. 1967. Т.9. №3. С.201.
6. Выгодский Я.С. Исследования в области синтеза и свойств кардовых полиимидов.//Дис…докт.хим.наук. М: ИНЭОС АНССР. 1980. 585 с.
7. Шелгаев В.Н. Влияние молекулярной дефектности на термические свойства некоторых классов тепло- и термостойких полимеров.// Дис…доктхим.наук. Нальчик. КБГУ. 2004. 303 с.
8. Шелгаев В.Н., Куашева В.Б., Гокжаев М.Б. Пористость полиимидных пленок, полученных методом твердофазной термической циклодегидратации полиамидокислот, причины ее образования.// Материалы XIV Международной научно – практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». Нальчик. 2019. С.254.
9. Shulman G.// J. Macromol. Sci. A. 1967. T.1. №3. P. 413.

УДК 678.6.571.6

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ: ОТЛИЧИТЕЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ПИРОЛИЗА В РАЗЛИЧНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Шелгаев В.Н.[1], Барокова Е.Б.[2]

[1]Центральный научно-исследовательский институт комплексной автоматизации (ЦНИИКА – 3), г. Москва, 1-я улица Бухвостова, 12/11 корп. 21

[2]Кабардино – Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

E-mail: shelgaev.valentin@mail.ru, barokova@mail.ru

Ключевые слова: деструкция, кинетика, экспериментальные системы открытого, закрытого типов.

За последние годы возрос интерес к исследованиям термической деструкции и стабилизации полимеров. Имеет место наблюдение некоторых закономерностей, которые не анализируются с кинетических позиций. Нет понимания того, что кинетические условия процесса деструкции имеют место только тогда, когда нет препятствий осуществления процесса. В применении и исследовании термостойкости полимеров этим препятствием являются диффузионные процессы возможности удаления из зоны пиролиза продуктов деструкции.

Термостойкость полимеров, как правило, исследуется либо в открытой системе (ТГА), либо в закрытой системе (пиролиз). В первом случае наблюдается свободное удаление продуктов деструкции, во втором – полностью отсутствует. В условиях ТГА кинетические условия обеспечиваются за счет малой навески вещества (от 3 до 10 мг), что позволяет беспрепятственно покидать продуктам деструкции зону пиролиза. Окончательным критерием правильности величины выбранной навески является независимость скорой убыли массы (dm/dt) от величины навески.

В замкнутых системах (хроматографических, пиролизерах) отсутствует материальный обмен с окружающей средой. Все вещества, которые образуются в ней, не покидают систему и могут благодаря этому трансформироваться в другие продукты (соединения). Реакции, протекающие в таких системах, лимитируются количеством взятого исходного вещества (полимера) и стационарное состояние системы наступает в момент ее перехода в термодинамическое равновесие. Термодинамическое равновесие характеризуется постоянной (неизменной) концентрацией всех образовавшихся веществ, которое не изменяется во времени.

При измерении термостойкости полимера в замкнутом пространстве (пиролизера закрытого типа) величина навески может колебаться от 30 до 80 мг, что определяется задачами эксперимента и чувствительностью детектора хроматографа. В таких условиях пиролиза полимера могут наблюдаться вторичные процессы, когда образующиеся вещества в дальнейшем подвергаются дальнейшим превращениям. Чтобы свести к минимуму эти явления, необходимо подобрать такую навеску вещества, при котором этот процесс сводился к нулю или был минимальным.

Любые кинетические исследования должны завершаться расчетами энергии активации и предэкспоненциального множителя (А) продуктов пиролиза, что позволяет судить о механизме деструкции полимера (гомолитический или гидролитический механизм). Это относится и к ТГА.

УДК 51-72

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ФТОРА НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРА

Шелестов Н.Е., Винокурский Д.Л., Кононова Н.В., Кононов М.Н.
Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, ул Пушкина, д. 1
E-mail:dlvinokursky@gmail.com

Ключевые слова: адсорбция на полимере, теория функционала плотности, атом фтора

В работе был промоделирован процесс адсорбции атомов фтора поверхностью полимера углерода. Расчеты были выполнены с использованием теории функционала плотности (DFT) в рамках приближения обобщенного градиента (GGA), реализованного в программном пакете Quantum ESPRESSO. Для ускорения процесса вычисления расчеты проводились на графическом процессоре (GPU) при помощи технологии Nvidia CUDA. У экспериментальной модели следующие характеристики: 110 атомов, образующие 120 связей, среди них 60 атомов кремния и 50 атомов водорода. На двух противоположных концах модели полимера образуются бензольные кольца. В ходе эксперимента мы последовательно увеличивали количество пар атомов фтора на поверхности полимера, располагая их симметрично относительно друг друга на противоположных бензольных кольцах и рассчитывал энергию адсорбции для каждого случая.

Литература

1. Longo R.C., Ranjan A., Ventzek P.L. Density Functional Theory Study of Oxygen Adsorption on Polymer Surfaces for Atomic-Layer Etching: Implications for Semiconductor Device Fabrication // ACS Applied Nano Materials. 2020. №3
2. Vinokursky D., Kononova N., Agakhanova Y., Miroshnichenko D., Shelestov N., Modeling the adsorption process on graphic processors // Information Technologies and Intelligent Decision Making Systems. 2021.
3. Akinaga Y., Nakajima T., Hirao K. A density functional study on the adsorption of methanethiolate on the (111) surfaces of noble metals // The Journal of Chemical Physics. 2001. №114

УДК 541.64:547.979.733

МОДИФИЦИРОВАНИЕ АКРИЛАМИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ СИНТЕТИЧЕСКИМИ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫМИ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Шилов И.В., Печникова Н.Л., Агеева Т.А.
Институт макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета, 153000, Россия, Иваново, пр. Шереметевский, д. 7
E-mail: i-schilov@mail.ru, peclin@mail.ru., tageeva@isuct.ru

Ключевые слова: микроволновой синтез, порфириновые мономеры, водорастворимые порфиринполимеры, полиакриламидные гидрогели.

В настоящее время конструирование гибридных функциональных материалов на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений является перспективным направлением научной деятельности. Такие материалы применяются для решения многих задач в медицине, биотехнологии, фармакологии и в других областях. Многообещающим методом получения таких супрамолекулярных структур является синтез порфиринсодержащих полимеров, в том числе и гидрогелей, объединяющих в себе уникальные свойства как тетрапиррольных макрогетероциклов, так и высокомолекулярных соединений.

В условиях микроволнового излучения и термического нагрева были получены водорастворимые порфиринсодержащие полимеры и гидрогели на основе акриламида и тетрапиррольных макрогетероциклических соединений. Реакцию радикальной полимеризации проводили в растворе. В качестве порфириновых мономеров использовали аллилоксифенилзамещённые порфирины, имеющие на периферии молекулы активные группы различной функциональности.

С помощью спектральных методов анализа было установлено, что в процессе протекания реакции радикальной полимеризации акриламида с порфириновыми сомономерами происходит изменение химической структуры исходных порфириновых мономеров в порфиринполимере, в результате чего образуются хлориновые и бактериохлориновые фрагменты в боковой цепи сополимера (Рис. 1).

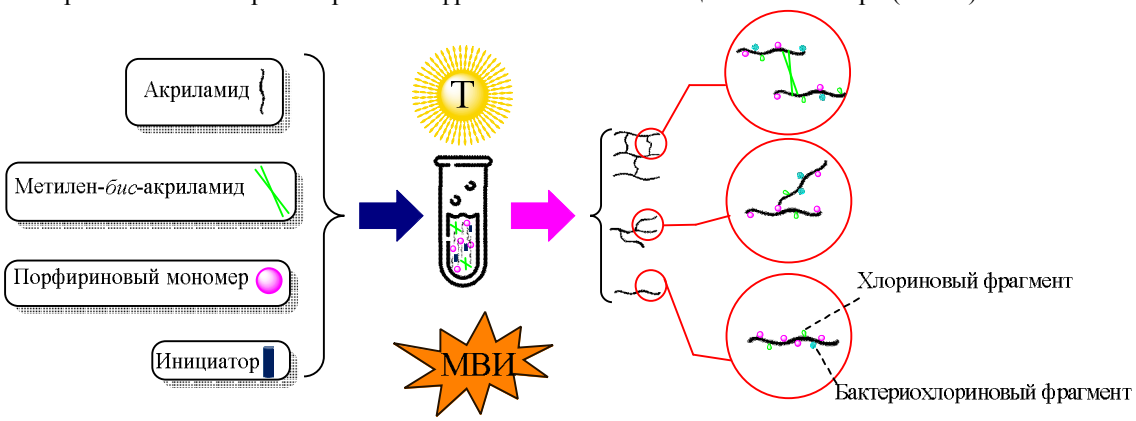


Рисунок 1. Схема синтеза акриламидных порфиринполимеров, где Т – синтез в термических условиях, МВИ – в микроволновом излучении

Варьирование структуры порфиринового сомономера дает возможность синтезировать различные по строению и свойствам водорастворимые гибридные органические соединения, а добавление сшивающего агента позволяет получить сшитые структуры с различной степенью сшивки. Полученные сополимеры и гидрогели были исследованы с использованием методов электронной спектроскопии, спектрофлуориметрии и сканирующей электронной микроскопии. Было установлено, что включение тетрапиррольных макрогетероциклов в полимер практически не влияет на морфологию поверхности синтезированных порфиринполимеров по сравнению с не модифицированным полиакриламидом. Полученные порфиринполимеры могут быть полезны для решения различных прикладных задач.

Благодарность
Работа выполнена в рамках Государственного задания (проект № FZZW-2020– 0008).

УДК 541.64: 544.164

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ–ХИТОЗАН И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ДЛЯ БИОМЕДИЦИНЫ

Широкова Л.Н., Александрова В.А.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Москва, 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29
E-mail: shirokova@ips.ac.ru

Ключевые слова: поливиниловый спирт, хитозан, наночастицы серебра, пленки, композиты

Хитозан является низкотоксичным, биоразлагаемым, биосовместимым и пленкообразующим полиэлектролитом [1], что обусловливает выбор полисахарида хитозана в качестве полимера-носителя наноразмерных частиц металлов.

Целью данной работы являлось создание макромолекулярных систем на основе композиции полимеров поливиниловый спирт (ПВС)–хитозан и наночастиц серебра, полученных методом биохимического синтеза в обращенных мицеллах анионного ПАВ (1,4-*бис*-[(2-этилгексил)окси]-1,4-диоксобутан-2-сульфонат натрия, АОТ, $C_{20}H_{37}O_7SNa$) [2]. Молекулярная масса хитозана составляла 3×10^4 («ВНИРО», Россия), ПВС – 1×10^4 («Мавиол», Россия).

Количественное определение содержания наночастиц серебра, а также оценку их устойчивости в системах из ПВС-хитозан, проводили путем измерения интенсивности поглощения наночастиц серебра при длине волны 420 нм с использованием УФ-Вид-спектрометра SPECORD M40 («Carl Zeiss», Германия) в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 мм при комнатной температуре.

В результате проведенных исследований было отобраны наиболее оптимальные условия, при которых образуются наиболее стабильные системы с наночастицами серебра, а именно ПВС–хитозан (80 % мас. / 20 % мас.) с содержанием наночастиц серебра 0.1 % мас.

На основе созданных наносистем формовали пленочные нанокомпозитные материалы, из композиции ПВС–хитозан и наночастиц серебра. Пленки из композиции водорастворимых полимеров ПВС–хитозан и наночастиц серебра формовали при комнатной температуре по сухому способу на подложке из оргстекла.

Отметим, что величина оптической плотности наночастиц серебра в композитных пленках не менялась в течение 6 месяцев.

Нанокомпозиты на основе композиции полимеров хитозан-поливиниловый спирт и наночастиц серебра могут найти применение в технологиях получения функциональных наноматериалов для репаративной медицины.

Литература

1. Хитин и хитозан: получение, свойства, применение. Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. – М.: Наука, 2002 г. – 368с.
2. Егорова Е.М., Ревина А.А., Ростовщикова Т.Н., Киселева О.И. Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах // Вестник МГУ, сер. 2. Химия. – 2001. – Т. 42. № 5. – С. 332-338.

УДК 542

СОЗДАНИЕ ЭКОЛОГИЧНЫХ СИЛОКСАНОВЫХ ГИДРОФОБИЗАТОРОВ С ПЕРФТОРАЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ДИМЕРА И ТРИМЕРА ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА

Шкинев П.Д.[1,2], Дроздов Ф.В.[1], Крапивко А.Л.[2], Гервиц Л.Л.[3], Музафаров А.М.[1,3]

[1]*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70.*

[2]*МИРЭА-Российский технологический университет, 119454, Проспект Вернадского,78*

[3]*Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Вавилова, 28*

E-mail: petor.shkinyov@yandex.ru

Ключевые слова: силоксаны, гидрофобизация, перфторалкильные заместители, активная среда

Димер и тример гексфторпропилена-коммерчески доступные продукты, которые полностью удовлетворяют требованиям Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях [1]. На их основе были синтезированы ди- и трифункциональные алкоксисиланы, которые затем конденсированы в активной среде уксусной и трифторуксусной кислот с целью получения гидрофобизаторов, обладающих хорошими адгезионными свойствами силоксанов и крайне низкой свободной поверхностной энергией за счет перфторалкильных заместителей. Остаточные силанольные группы продуктов были заблокированы триметилхлорсиланом, далее заблокированные полимеры были исследованы методами ^{1}H ЯМР, ИК и ГПХ.

Установлено, что количество силанольных групп увеличивается при уменьшении температуры, времени проведения реакции и концентрации мономеров в реакционной смеси, вне зависимости от качественного состава активной среды. Сравнение молекулярно-массовых характеристик показало, что более объемный перфторалкильный заместитель ведет к более узкому молекулярно-массовому распределению и уменьшению молекулярных масс получаемых полимеров. Таким образом, замена заместителя на более объемный приводит к появлению предела молекулярной массы, определяемого стерическим фактором заместителей, который может быть достигнут при конкретных условиях.

Гидрофобизирующие свойства силоксанов увеличиваются при увеличении массового содержания остаточных силанольных групп, их молекулярной массы силоксанов, разветвленности и массового содержания перфторалкильного заместителя. Так, наилучшие гидрофобизирующие свойства проявляет разветвленный силоксан с перфторалкильным заместителем на основе тримера гексафторпропилена с M_w=21,6*10^3 и M_n=20,6*10^3, остаточным массовым содержанием силанольных групп 0,95%. Краевые углы смачивания при гидрофобизации поверхностей данным силоксаном составляют 113° и 114° на алюминии и стекле соответственно.

Кроме гомополимеров в ходе работы были синтезированы разветвленные силоксановые сополимеры содержащие звенья с перфторалкильными заместителями на основе димера и тримера гексафторпропилена и звенья с фенильными заместителями в соотношении 1:2. Полученные продукты оказались эффективными гидрофобизаторами для эпоксидных смол. Благодаря наличию звеньев с фенильными заместителями они смешиваются со смолами в любых соотношениях, а звенья с перфторалкильными заместителям позволяют увеличивать краевые углы смачивания с 70° у ЭД-20 без модификатора до 114° с массовым содержанием сополимера с перфторалкильными заместителями на основе димера гексафторпропилена всего 0,1% сухого остатка. Данные сополимеры также были изучены методами ^{1}H ЯМР, ИК и ГПХ.

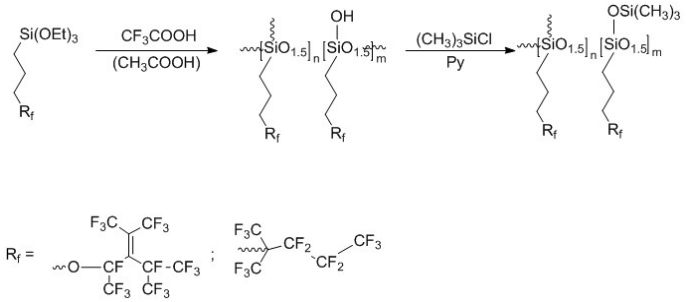


Рисунок 1: Синтез и блокирование силоксановых полимеров с перфторалкильными заместителями

Литература

1. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Addendum to the risk management evaluation on perfluorooctanoic acid (PFOA), its salts and PFOA-related compounds UNEP/POPS/POPRC.14/6/Add.2, Rome, 17-21 September 2018.

УДК 664.8.035.76

ПРИМЕНЕНИЕ АКТИВНОГО АНТИБАКТЕРИАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА В УПАКОВКЕ

Шуклина Н.Н.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23
E-mail:natashashyklina97@gmail.com

Ключевые слова: упаковка, цинк, полиэтилен, ПВХ, биразлагаемость, антимикробность.

Антимикробная упаковка - это перспективная технология, которая может увеличивать продолжительность хранения и повышать безопасность пищевых продуктов. Применение таких упаковочных материалов позволят обеспечить непрерывную антимикробную защиту промышленным и продовольственным товарам. Биоциды в составе упаковочных материалов должны не терять свои антимикробные свойства и быть не токсичны для человека и окружающей среды.

Эти задачи решает созданный нами полимерный композиционный материал на основе полиэтилена. Действующее активное вещество в упаковочном материале – это комплексная пищевая добавка на основе хелатных соединений цинка. Действующее вещество обладает широким спектром антимикробной активности (бактерицид, фунгицид, вирулицид, альгицид), безопасностью для теплокровных, минимальной действующей концентрацией, отсутствием резистентности у патогенной микрофлоры и способность внедряться в матрицу полимерного материала без потери антимикробной активности. Бактерицидные свойства биоцида были проверены в соответствующих аккредитованных лабораториях и натурными экспериментами.

Биоцид обладает хорошей растворимостью в воде и других растворителях, его просто синтезировать, он достаточно термостоек, что позволяет с ним комфортно работать. Для производства композиционного полимерного материала на его основе ранее мы использовали ПВХ-пластик как материал с обширной областью применения.. На нем было отработано внедрение антимикробного компонента в матрицу полимера. Антимикробные полимерные материалы с действующим активным компонентом на основе ХСЦ были получены нами экструзией. Затем мы повторили опыт на ПЭ с некоторыми изменениями, т.к. ПЭ гидрофобный материал. За счет функциональных добавок полисахаридов и ПАВов мы не только добились активности полученной ПЭ пленки против патогенных микроорганизмов, но и биоразлагаемости в почве. Это позволяет говорить об инновационном, актуальном на настоящее время бифункциональном материале.

Экспериментально было подтверждение увеличение сроков сохранения свежести в полученной антимикробной пленке для мяса курицы, свинины, говядины и других продуктах. Образцы мяса были заложены в антимикробную пленку и контрольную. Кинетика порчи продуктов при 4°C снималась по количество КОЕ/г (КМАФАнМ) подсчётом колоний на тест-пластинах марки Petrifilm 3M. Были получены результаты, превышающий срок хранения контрольного образца в 2-3 раза.

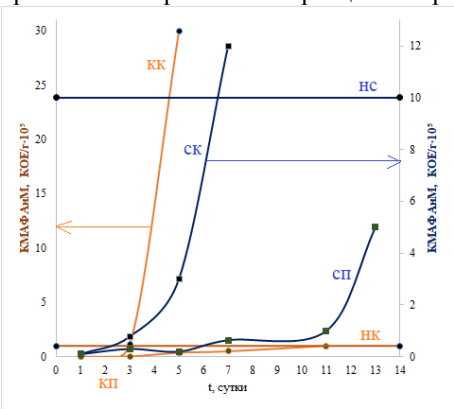


Рисунок 1. Результаты хранения мяса курицы (оранжевый) и свинины (синий) в антимикробной пленке (КП и СП) и обычной упаковке (КК и СК). НК – норматив КМАФАнМ для курицы $1{\cdot}10^5$, (КОЕ/г) НС – норматив КМАФАнМ для свинины $1{\cdot}10^5$, (КОЕ/г)

Исследования продолжаются на настоящее время и на других видах продукции: красной и белой рыбе, сырах, готовой еде (сендвичах).

УДК 547.565.2+547.567.4+547.659.1+547.778.4

ВЛИЯНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ О-БЕНЗОХИНОНОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ НА РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА.

Шушунова Н.Ю., Шурыгина М.П., Жиганшина Э.Р.,Чесноков С.А.
Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук, Российская Федерация, 603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
E-mail:Shushunova@iomc.ras.ru

Ключевые слова: радикальная полимеризация, бензохиноны, ингибирующая способность.

Исследованы о-бензохиноны 5,5,8,8-тетраметил-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2,3- дион и его производные, содержащие метильный и CH_2 MePyr-заместители в положениях 3 и 6 хинонового кольца(БХ-1), а так же производные о-бензохинона-1,2, содержащие бутильные, пропильные, циклогексильные и адамантильные заместители в положении 3 и 5 и CH_2 MePyr- заместитель в положении 6 хинонового кольца (БХ-2) в реакциях ингибирования полимеризации метилметакрилата (ММА). Показано, что бензохиноны (БХ-2) приводят к замедлению полимеризации в 1.5-3 раза в зависимости от объема заместителей в 3,5 положениях хинонового кольца. Введение MePyr- заместителя в 6 положение 3,5-ди трет-бутилбензохинона-1,2 снижает скорость полимеризации в 35 раз. Бензохиноны (БХ-1) вызывают не только торможение, но и замедление полимеризации после окончания индукционного периода. Последнее свидетельствует о реакции вторичного ингибирования. Установлено, что ряд бензохинонов (БХ-1) по увеличению реакционной способности в реакции вторичного ингибирования коррелирует с аналогичным рядом по эффективности фотоинициирования процесса полимеризации олигоэфиракрилата ОКМ-2, в котором данные хиноны используются в качестве одного из компонентов фотоинициирующей композиции в сочетании с диметилциклогексиламином. Зависимость реакционной способности исследуемых хинонов в реакции фотовосстановления носит иной характер. Представленные данные показывают, что на реакционную способность хинона в реакции обрыва с макрорадикалом метилметакрилата оказывает влияние стерическая затрудненность карбонильных групп.

УДК: 66.095.26.085; 66.095.262.2; 66.085.2

СИНТЕЗ ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СШИТОГО ПОЛИ-ДИМЕТАКРИЛАТА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Юдин В.В.[1], Ковылин Р.С.[1], Егиазарян Т.А.[1], Егорихина М.Н.[2], Алейник Д.Я.[2], Чесноков С.А.[1]
[1]Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, ул. Тропинина 49
[2]Приволжский исследовательский медицинский университет Министерства здравоохранения Российской Федерации, Нижний Новгород, площадь Минина и Пожарского, д.10/1
E-mail: yudin@iomc.ras.ru

Ключевые слова: фотополимеризация, полилактид, скаффолд, биосовместимость, антибиотик.

Пористые полимерные материалы могут быть использованы в различных областях. Их применение в медицине обусловлено необходимостью создания новых остеопластических материалов для лечения травм и заболеваний. Пористость остеопластических материалов важна для васкуляризации пораженной области, а также для остеоинтеграции имплантата. Считается, что остеопластический материал должен иметь систему открытых взаимосвязанных пор, занимающих до 60-80% объема. Для успешного функционирования имплантата необходимо наличие пор разного размера: (i) мелкие (0,5-10 мкм); (ii) средние (40-80 мкм); и (iii) крупные (>100 мкм). Оптимальная пористость материала обеспечивает циркуляцию межклеточной жидкости, миграцию, адгезию и функционирование клеток, прорастание сосудов. Используемый в данной работе диметакрилат этиленгликоля (ДМЭГ) является перспективным мономером для создания пористой матрицы имплантата. ДМЭГ - простейший представитель семейства диметакрилатов, он образует сшитый полимер поли-диметакрилат этиленгликоля (поли-ДМЭГ), нерастворимый в воде, устойчивый к большинству органических растворителей.

Одна из наиболее серьезных проблем современной высокотехнологичной хирургии - инфекции, связанные с имплантацией. Профилактика перипротезной инфекции так же важна, как и лечение. Самый простой способ обеспечить антибактериальную активность - введение в имплант антибиотиков. Чтобы сделать пористый полимерный скаффолд более подходящим для медицинского использования, можно модифицировать поверхность пор слоем другого полимера, который должен быть: (i) биосовместимым; (ii) способным образовывать пленку, тесно связанную с поверхностью пор; и (iii) способным нести в себе антибиотик. Мы считаем, что полилактид (PLA) хорошо соответствует этим требованиям. Помимо своей биосовместимости и высокой растворимости в органических средах, PLA представляет собой полиэфир, который может показать хорошую адгезию к поли-ДМЭГ, который также является полиэфиром. Другой отличительной особенностью PLA является его биодеградация, которая как in vitro, так и in vivo должна обеспечивать высвобождение антибиотика из PLA, нанесенного слоем на поверхность пор поли-ДМЭГ.

В данной работе получены пористые полимерные материалы на основе поли-ДМЭГ и антибиотикосодержащего PLA. Пористые монолиты поли-ДМЭГ с системой открытых взаимосвязанных пор были синтезированы путем индуцированной видимым светом радикальной полимеризации ДМЭГ в присутствии 70 мас. % порогенного агента, например, 1-бутанол, 1-гексанол, 1-октанол или циклогексанол. Пористость полученных полимеров составляет 75-78%. Модальный размер пор зависит от природы порогена и варьируется от 0,5 мкм (циклогексанол) до 12 мкм (1-бутанол). Полимерная матрица на основе бутанола-1 отличается наличием пор размером от 1 до 100 мкм. Поверхность пор матриц поли-ДМЭГ покрыта поли-D,L-лактидом (M_n 23 × 10^3 Да, PDI 1.31). Поли-ДМЭГ, модифицированный PLA, сохраняет пористую структуру, аналогичную исходной поли-ДМЭГ, но с улучшенными прочностными характеристиками. Наличие антибиотика, содержащего PLA, обеспечивало высокую и непрерывную антибактериальную активность гибридного полимерного материала в течение 7 дней. Нетоксичность всех исследованных пористых матриц делает их перспективными для клинических испытаний в качестве остеопластических материалов.

Благодарность
При выполнении работы использовалось оборудование центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» (г. Нижний Новгород).

УДК 678.01

РАЗРАБОТКА ТЕРМОРАСШИРЯЮЩЕГОСЯ МАТЕРИАЛА ДЛЯ ВЯЗКОУПРУГОГО ДЕМПФЕРА НА ОСНОВЕ ХЛОРБУТИЛКАУЧУКА

Юркин Ю.В., Варанкина Д.А.
Вятский государственный университет», Киров
E-mail: stud123860@vyatsu.ru

Ключевые слова: вязкоупругий демпфер, тиурам, терморасширяющаяся смесь, вулканизация, хлорбутилкаучук, expancel.

В современном мире с ускорением темпов урбанизации, с ростом химических производств и других антропогенных факторов проблема обеспечения сейсмической безопасности приобретает все большую актуальность. Существует много методов решения данной проблемы: виброизоляция сейсмической нагрузки, применение адаптируемых конструкций и многое другое. Наиболее перспективными и экономически целесообразными являются системы пассивного рассеивания энергии. Одним из наиболее распространенных типов сейсмических амортизаторов являются гистерезисные демпферы [1]. Другим распространенным типом сейсмических амортизаторов является вязкоупругий демпфер [2]. Сочетание этих видов демпферов могло бы позволить более эффективно гасить сейсмические нагрузки. В связи с этим возникла идея разместить вязкоупругий материал в полость между трубами гистерезисного демпфера, разработанного в [1]. Для этого вязкоупругий материал должен обладать следующими характеристиками: быть довольно жестким, иметь высокое относительное удлинение и высокий тангенс угла механических потерь. Кроме того, для размещения данного демпфера в полости между трубами гистерезисного демпфера, описанного в [1], необходимо чтобы он был саморасширяющимся.

Актуальность представленной работы состоит в том, что в данный момент на рынке не представлены саморасширяющиеся композитные вязкоупругие смеси для вязкоупругих демпферов.

Целью работы является разработка нового вибропоглощающего терморасширяющегося полимерного композиционного материала для вязкоупругого демпфера на основе хлорбутилкаучука с тиурамом в качестве вулканизующего агента. В качестве активаторов вулканизации использовались сера и вулкатив С-1. Смесь наполнялась мелом и техуглеродом, а также терморасширяющимися микросферами Expancel. В качестве пластификатора применялось индустриальное масло. Смеси готовились с помощью микросмесителя типа Брабендер.

Определение кинетики вулканизации резиновых смесей проводили с помощью Rheo-Line Moving Die Rheometer (ф. Prescott). Результаты испытаний показали, что увеличение содержания тиурама с 1,5 г до 5 г на 100 г каучука приводит к сокращению сроков вулканизации с 15 минут до 10 минут и не влияет на жесткость материала. Замена бутилкаучука в рецептуре на хлорбутилкаучук привела к некоторому увеличению времени вулканизации и небольшому снижению жескости материала. Однако, материал на бутилкаучуке недостаточно расширился. Он оказался либо слишком жестким для расширения микросфер, либо вулканизация произошла слишком быстро и материал не успел расшириться. Снижение количества пластификатора с 60 г на 100 г каучука до 30 приводил к увеличению жесткости материала на 80% и сокращению времени вулканизации до 7 минут.

Динамические механические характеристики тестовых образцов вязкоупругих демпферов проводили по методу, описанному в [3] на испытательной машине AG-5 KNX (ф. Shimadzu). Результаты испытаний показали следующее: относительное удлинение при максимальном усилии составило 23 мм, что при толщине материала 5 мм составляет 460 %; усилие при 100% деформации составляет 400 Н, эквивалентный модуль сдвига G=0.1 МПа; тангенс угла потерь составил 0,35.

В результате проведенной работы был получен композиционный саморасширяющийся материал на основе хлорбутилкаучука с тиурамом в качестве вулканизующего агента с достаточно хорошими свойствами, что позволяет использовать его в качестве вязкоупругого демпфера.

Литература

1. Amadeo Benavent-Climent. A brace-type seismic damper based on yielding the walls of hollow structural sections / Amadeo Benavent-Climent // Engineering Structures. – 2010. – Vol. 32, Issue 4. - P. 1113-1122.
2. Samali B. Use of viscoelastic dampers in reducing wind- and earthquakeinduced motion of building structures / B. Samali, K.C.S. Kwok // Engineering Structures. – 1995. – Vol. 17, No. 9. - P. 639-654.
3. Takada T. Experiment and analytical modeling of high-stiffness viscoelastic material with reduced temperature sensitivity / Takada T., Yasui K., Nomura T., Kasai K. and Yamazaki H. // 16th World Conference on Earthquake, 16WCEE 2017, Santiago Chile, January 9th to 13th 2017, Paper N° 3473, Registration Code: S-H1463009060

УДК 678.01

РАЗРАБОТКА ТЕРМОРАСШИРЯЮЩЕГОСЯ МАТЕРИАЛА ДЛЯ ВЯЗКОУПРУГОГО ДЕМПФЕРА НА ОСНОВЕ БУТИЛКАУЧУКА СО СМОЛОЙ В КАЧЕСТВЕ ВУЛКАНИЗУЮЩЕГО АГЕНТА

Юркин Ю.В., Рогожкин Р.С.
Вятский государственный университет», Киров
E-mail: stud123860@vyatsu.ru

Ключевые слова: резина, терморасширяющийся материал, вязкоупругий демпфер, каучук, саморасширяющаяся смесь.

Землетрясения приносят множество затрат на устранение их последствий. Для гашения толчков применяются демпферы гистерезисные и вязкоупругие. Первые не работают при малых колебаниях, а вторые не рассчитаны под большие нагрузки. У исследователей Мадридского политехнического института возникла идея совместить данные демпферы, чтобы итоговый сейсмический амортизатор работал при толчках любой нагрузки. У них разработан свой гистерезисный демпфер [1]. Нашей задачей являлась разработка вязкоупругого материала, который можно поместить в данный демпфер, чтобы он был одновременно жестким, иметь высокое относительное удлинение и высокий тангенс угла механических потерь. Кроме того, для обеспечения возможности его размещения в полость между трубами демпфера, он еще должен быть и саморасширяющимся. Такой набор характеристик делает материал уникальным и в настоящее время такого аналога еще не разработано. В связи с этим разработка нового вибропоглощающего материала с указанным комплексом свойств становится актуальной.

Целью данной работы является разработка терморасширяющегося материала для вязкоупругого демпфера на основе бутилкаучука с октилфенолформальдегидной смолой в качестве вулканизующего агента. Смесь наполнялась мелом, каолином и техуглеродом, а также терморасширяющимися микросферами Expancel и микростеклосферами. В качестве пластификатора применялось индустриальное масло. Смеси готовились с помощью микросмесителя типа Брабендер. Полученные смеси отвальцованы до толщины 2 мм.

Определение кинетики вулканизации резиновых смесей проводили с помощью Rheo-Line Moving Die Rheometer (ф. Prescott). В результате установлено, что при температуре вулканизации 180°С жёсткость вулканизата монотонно растет в течение 1 часа постепенно выходя на плато. Максимальные значения прочности и жесткости материала получены при времени вулканизации 2 часа. При этом жесткость материалов наполненных каолином в 1,5 раза выше, чем наполненных карбонатом кальция.

Динамические механические характеристики тестовых образцов вязкоупругих демпферов проводили по методу, описанному в [3] на испытательной машине AG-5 KNX (ф. Shimadzu). Вулканизация образцов проводилась в термошкафу без использования давления при температуре 180°С в течение 2-х часов.

Результаты испытаний показали, что материалы как на каолине, так и на карбонате кальция удовлетворительно расширяются, заполняя зазоры между металлическими пластинами и показали свой хороший потенциал как материал для вязкоупругого демпфера: материал обладает высоким тангенсом угла механических потерь ($tg\delta>0.2$), модулем сдвига ($G>0.3$ МПа при 100% удлинении) и достаточно эластичен (удлинение при разрыве не менее 300%). Однако материал имеет недостаточную адгезию к металлу, в результате чего разрушение образцов происходит по контакту металл-резина. Изменение рецептуры материала, такие как снижение количества технического углерода, увеличение количества пластификатора или смолы приводит к увеличению адгезии материала к металлу, но при этом происходит резкое падение его упругих характеристик. Следовательно полученный материал оптимально использовать с применением специальных клеев для обрезинивания металла, таким как Хемосил 411.

В результате разработан терморасширяющийся материал на основе бутилкаучука со смолой в качестве вулканизующего агента, обладающий уникальным сочетанием свойств, которые планировалось совместить в одном материале.

Литература

1. Amadeo Benavent-Climent. A brace-type seismic damper based on yielding the walls of hollow structural sections / Amadeo Benavent-Climent // Engineering Structures. – 2010. - Vol 32, Issue 4, - P. 1113-1122.
2. Takada T. Experiment and analytical modeling of high-stiffness viscoelastic material with reduced temperature sensitivity / Takada T., Yasui K., Nomura T., Kasai K. and Yamazaki H. // 16th World Conference on Earthquake, 16WCEE 2017, Santiago Chile, January 9th to 13th 2017, Paper N° 3473, Registration Code: S-H1463009060

УДК 542.97

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛИИМИДНЫЕ ЩЕТКИ: СИНТЕЗ И ВОЗМОЖНЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ И БИОМЕДИЦИНСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ

Якиманский А.В., Мелешко Т.К., Иванов И.В., Иванова А.С., Кашина А.В.
Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Большой пр., д. 31, 199004 Россия
E-mail:yakimansky@yahoo.com

Ключевые слова: контролируемая радикальная полимеризация, молекулярные щетки, полиимиды, полиметакриловая кислота, мембраны, первапорация, фотодинамическая терапия

Методом ATRP синтезированы регулярно привитые сополиимиды (полиимидные щетки) ПИ-графт-ПММА, ПИ-графт-ПМАК и ПИ-графт-ПДМАЭМА с основной полиимидной (ПИ) цепью и боковыми цепями полиметилметакрилата (ПММА), полиметакриловой кислоты (ПМАК) и поли(N,N-диметиламино-2-этилметакрилата) (ПДМАЭМА).

Показано, что на основе ПИ-графт-ПММА могут быть получены эффективные первапорационные мембраны для дегидратации спиртов с индексом первапорационного разделения PSI>70000.

Комплексообразование производных порфиразинов с ПИ-графт-ПМАК приводит к формированию водорастворимых биосовместимых наночастиц, обладающих интенсивной красной люминесценцией. Показано, что эти наночастицы обеспечивают быстрое накопление порфиразина в ядре и мембране опухолевых клеток.

Экспериментами *in vitro* и *in vivo* продемонстрирована высокая фотодинамическая активность этих наночастиц. Показано, что полиимидные щетки ПИ-графт-ПМАК служат эффективными наноконтейнерами для цианопорфиразиновых агентов фотодинамической терапии и диагностики, обеспечивающими высокую селективность доставки этих агентов в клетки опухоли.

Полиимидные щетки ПИ-графт-ПДМАЭМА оказались эффективными наноконтейнерами для синтеза стабильных водных дисперсий наночастиц серебра со средним размером ~10 нм и узким распределением частиц по размерам.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке мегагранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (гос. контракт 14.W03.31.0022).

УДК 678.742

ФОСФОЛИПИДНЫЙ КОНЦЕНТРАТ В КАЧЕСТВЕ БИОДЕГРАДИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ В КОМПОЗИЦИЯХ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Янов В.В., Хуппиев И.Р., Зенитова Л.А.
Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Россия, Казань, К.Маркса 68,
E-mail: vladyanoff@yandex.ru

Ранее при исследовании влияния натурального каучука (НК), используемого в качестве биодеградирующей добавки, в композициях на основе стеклонаполненного полиамида выявлено, что наличие в структуре неочищенного НК растительных остатков и липидов способствует более быстрой биодеградации композиций с его использованием [1].

Научная гипотеза настоящего исследования состояла в том, что, если использовать фосфолипидный концентрат (ФЛК), полученный путем физической рафинации растительных масел (например, подсолнечного или рапсового), содержащий в своем составе фосфолипиды, имеющиеся в НК, в качестве добавки к ПКМ на основе полипропилена (ПП), то можно получить биодеградируемые композиции.

На Казанском жировом комбинате, являющемся одним из крупнейших предприятий России, перерабатывается около 100 тыс. т растительных масел в год. И при содержании фосфолипидов в жирах около 1 % образуется около 1 тыс. т в год ФЛК, которому необходимо найти квалифицированное применение.

Основной целью данной работы являлось исследование влияния ФЛК, используемого в качестве добавки в композициях на основе ПП и НК на основной комплекс физико-механических показателей ПКМ. Также оценивалось влияние ФЛК одного и в смеси с НК на биодеградирующую способность ПКМ с их использованием.

В качестве основного полимера исследовался ПП производства ООО "Омский завод полипропилена " марки PP H 030GP 38/01-17 C 30 B. НК - производства Вьетнам. ФЛК- АО «Казанский жировой комбинат». Смеси готовились на смесители роторного типа "Brabender PL 2000", при следующих условиях: температура смешения 190°C, скорость вращения роторов 60 об/мин, время смешения 5 минут.

Количество введенного в ПКМ ФЛК составляло до 15% масс. Большее количество добавок приводило к чрезмерной пластикации композиции. Влияние ФЛК в количестве менее 1 % масс. не оказывало существенного влияния на изменение физико-механических показателей.

Исследовались показатели ПТР, условное напряжение при разрыве, относительная остаточная деформация, твердость. Влияние погодных условий на комплекс физико-механических показателей оценивали в камере искусственного климата с ультрафиолетовым излучением Accelerated Weathering Tester модель QUV/spray with Solar Eye Irradiance Control фирмы Q-LAB (цикл G) по ASTM G 154. Имитация природных атмосферных явлений осуществлялась под действием повторяющихся циклов УФ-излучения, орошения и конденсации влаги в контролируемых условиях. Аэробное биоразложение образцов проводилось при их выдерживании в почве (ГОСТ 9.060-75), определение грибостойкости по ГОСТ 9.049-91, ISO 846-78.

Выявлено, что присутствие в композициях ПП, наполненных НК и ФЛК оказывает существенно большее влияние как на комплекс физико-механических показателей ПКМ, так и на их сопротивление погодным условиям и биодеградацию.

Литература

1. Даутова А.Н., Янов В.В., Алексеев Е.И., Зенитова Л.А. Биодеградирующие полимерные композиционные материалы с использованием натурального каучука // Бутлеровские сообщения, 2017. – Т. 52. – № 10. – С. 56.

УДК: 771.523.4

ДИХЛОРДИФЕНИЛТРИХЛОРМЕТИЛМЕТАН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ В КАЧЕСТВЕ ИСХОДНЫХ МОНОМЕРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ

Бажева Р.Ч.[1], Хараев А.М.[1], Султыгова З.Х.[2], Инаркиева З.И.[2], Бажев А.З.[1], Барокова Е.Б.[1], Бесланеева З.Л.[1]

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

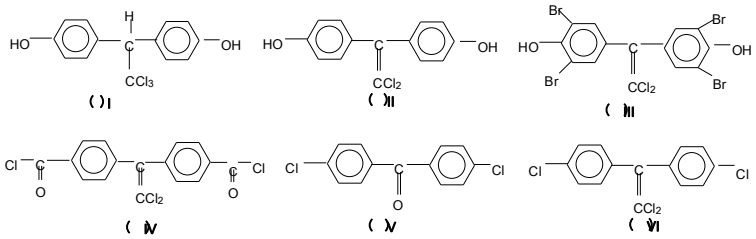
[2]Ингушский государственный университет, г. Магас, пр. И.Б. Зязикова, 7

E-mail: r.bazheva@mail.ru

Ключевые слова: сополикарбонат, акцепторно-каталитическая поликонденсация, олиготетраметиленоксид, бисхлорформиат.

Дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ) до недавнего времени находил применение в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями. Как известно, это очень стойкое соединение, способное накапливаться в жировых тканях человека и животных, в окружающей среде, загрязнять ее и нарушать биологическое равновесие в природе. Запрет ДДТ в мировом масштабе в качестве инсектицида поставило человечество перед необходимостью нахождения им другого применения. Получение различных мономеров из дихлордифенилтрихлорметилметана и его производных с целью их дальнейшего использования в качестве мономеров при синтезе термо- и огнестойких полиэфиров является в этом плане весьма перспективным.

Среди соединений, представляющих интерес в качестве мономеров для получения полиэфиров и полиэфиркетонов следует отметить 2,2-ди(4-оксифенил-1,1,1)-трихлорэтан (**I**), 1,1-дихлор-2,2-ди (4-оксифенил)этилен (**II**) и его бромированный производный 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилен (**III**), дихлорангидрид 1,1-дихлор-2,2-ди(4-карбоксифенил)этилена (**IV**), 4,4′-дихлордифенилкетон **(V)**, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-хлорфенил)этилен (**VI**) и другие.



Доказано перспективность использования указанных соединений в качестве мономера при синтезе различных олигомеров и полимеров. Методом акцепторно-каталитической поликонденсации в среде хлорированных органических растворителей получены различные полиэфиры и полиэфиркетоны на основе мономеров I-VI, а также в сочетании этих мономеров с широко распространенными бисфенолами и дихлорангидридами фталевых кислот [1-3].

Полученные полимеры характеризуются высокими показателями значений молекулярной массы, тепло- и термостойкости, разрывной прочности (до 150 МПа), ударной вязкости ($A_p \geq 140$ кДж/м^2), работоспособности при высоких термических условиях эксплуатации (200^{0}С в течение 1000 и более часов), высокой хемостойкостью, не горючи, показатели кислородного индекса достигают 60%.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-18063.

Литература

1. Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Хараева Р.А., Истепанов М.И., Бегиева М.Б. Мономер для поликонденсации. Патент на изобретение RU 2413713 C2, 10.03.2011. Заявка № 2009101579/04 от 19.01.2009.
2. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Барокова Е.Б., Бегиева М. Ненасыщенные олигоэфирсульфоны для поликонденсации. Патент на изобретение RU 2318804 C1, 10.03.2008. Заявка № 2006126860/04 от 24.07.2006.
3. Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Истепанов М.И. Ароматические олигоэфиры. Патент на изобретение RU 2373180 C1, 20.11.2009. Заявка № 2008113500/04 от 07.04.2008.

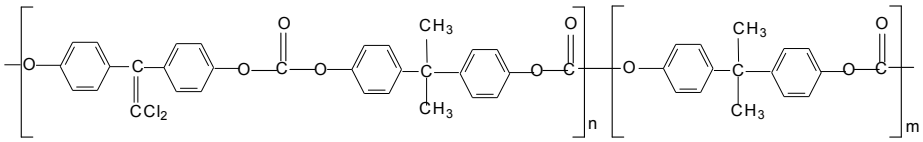
УДК: 771.523.4

ОГНЕСТОЙКИЕ СОПОЛИЭФИРЫ

Бажева Р.Ч.[1], Хараев А.М.[1], Инаркиева З.И.[2], Бажев А.З.[1], Ялхороева М.А.[2], Парчиева М.М.[2]
[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173
[2]Ингушский государственный университет, г. Магас, пр. И.Б. Зязикова, 7
E-mail: r.bazheva@mail.ru

Ключевые слова: сополиэфир, горючесть, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-гидроксифенил)этилен, кислородный индекс.

В работе представлены данные по горючести сополиэфиров, полученных на основе 4,4'-диоксидифенилпропана (бисфенол А) и 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена(бисфенол С-2), следующего строения:



Сополимеры при контакте с пламенем (или при горении) обугливаются по поверхности. При этом, образующийся слой угля действует как барьер, препятствующий переносу тепла от пламени к полимеру, что замедляет выделение газообразных продуктов пиролиза. При горении полученные полимеры не образуют капель воспламенения, т.е. не являются вторичными источниками воспламенения.

Значения кислородного индекса повышается с увеличением содержания мономера 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена в сополимере (табл.). Так, сополимер на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и бисхлороформиата 4,4'-диоксидифенилпропана повышает значение КИ на 8,5 %, по сравнению с поликарбонатом на основе 4,4'-диоксидифенилпропана. Анализ полученных результатов свидетельствуют, что характеристики воспламеняемости и горючести полимерных материалов тесным образом связаны с присутствием в цепи макромолекулы галогенов. Введение в цепь макромолекулы $>C=CCl_2$- группировок и увеличение их процентного содержания в полимерах способствует линейному повышению кислородного индекса.

Таблица. Значения кислородного индекса сополикарбонатов

Соотношение мономеров, моль %		Содержание хлора, %	Кислородный индекс, %
Бисфенол А	Бисфенол С		
100	0	0	25,5
90	10	1,4	26,0
80	20	2,7	28,0
50	50	6,6	29,5
40	60	7,9	30,5
20	80	10,3	32,0
100	0	12,7	34,0

Огнестойкость синтезированных сополиэфиров зависит от соотношения исходных бисфенолов и увеличивается с увеличением содержания галогенсодержащего 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-18063.

Литература

1. Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Истепанова О.Л., Барокова Е.Б., Бегиева М.Б. Галогенсодержащие олигоэфиркетоны для синтеза сополиэфиркетонов поликонденсацией. Патент на изобретение RU 2318794 C1, 10.03.2008. Заявка № 2006132010/04 от 05.09.2006.
2. Borodulin A.S., Kalinnikov A.N., Beshtoev B.Z., Kharaev A.M., Bazheva R.C., Kvashin V.A. Synthesis and performance characteristics of superstructure polyethers // Key Engineering Materials. 2019. –V/ 816 KEM. –P. 307-311.

УДК: 771.523.4

СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАРБОНАТА

Бажева Р.Ч.[1], Хараев А.М.[1], Инаркиева З.И.[2], Султыгова З.Х.[2], Бажев А.З.[1], Бесланеева З.Л.[1], Барокова Е.Б.[1]

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

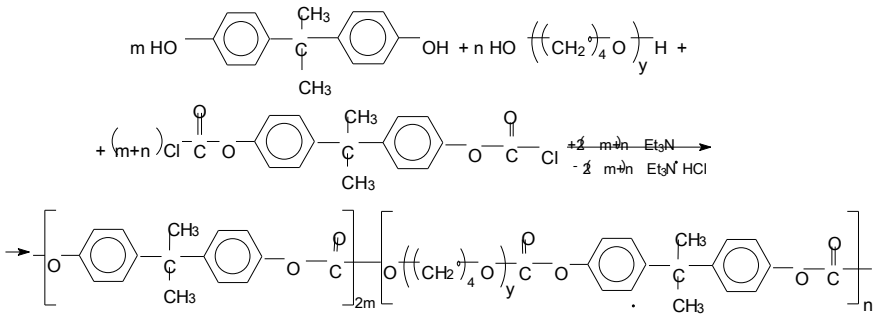
[2]Ингушский государственный университет, г. Магас, пр. И.Б. Зязикова, 7

E-mail: r.bazheva@mail.ru

Ключевые слова: сополикарбонат, акцепторно-каталитическая поликонденсация, олиготетраметиленоксид, бисхлорформиат.

Существенным недостатком поликарбоната бисфенола А (ПК) является высокие внутренние (остаточные) напряжения, приводящие к растрескиванию изделии при эксплуатации. Введение эластичных фрагментов в макроцепи ПК снизит внутренние напряжения и увеличит срок эксплуатации изделии.

Синтез поликарбонат-политетраметиленоксидных (ПК-ПТМО) сополимеров осуществляли методом акцепторно-каталитической поликонденсации в среде метиленхлорида взаимодействием бисфенола А и олиготетраметиленоксида (с молекулярной массой 2000) с бисхлорформиатом бисфенола А (БХФА) по схеме:



Катализатором реакции и акцептором HCl служил триэтиламин (ТЭА). После синтеза блок-сополимеры осаждали петролейным эфиром или изопропанолом и отмывали от солянокислого триэтиламина дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлор-ионы.

Составы сополимеров подтверждены результатами элементного анализа, ИК и ЯМР-спектроскопии. На ИК-спектрах наблюдаются полосы валентных колебаний, характерные для карбонильных групп – при 1770-1780 см$^{-1}$, для $C_{ал}$-O-$C_{ал}$ групп – при 1100 см$^{-1}$, для С-Н связей в изопропилиденовых группах – при 1360. 1410 и 2910 см$^{-1}$, С-Н связей в –$(CH_2)_4$ фрагментах – при 2940-2915 см$^{-1}$.

Синтезированы ПК-ПТМО блок-сополимеры с различными соотношениями жестких и эластичных блоков с высокими значениями приведенной вязкости и выхода. В зависимости от состава полимеры проявляют свойства термопласта или термоэластопласта. При введении небольших количеств гибких блоков в жесткоцепные полимеры наблюдается улучшение механических свойств, проявляющееся в одновременном существенном увеличении как прочности, так и относительного удлинения при разрыве. Последнее способствует снижению внутренних (остаточных) напряжений в полимерах, что соответственно увеличивает долговечность изделий [1-3].

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-18063.

Литература

1. Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Бажев А.З., Инаркиева З.И., Бесланеева З.Л Огнестойкие сополикарбонаты //Пластические массы. -2016. № 5-6. -С. 26-30.
2. Bazheva R.C., Kharaev A.M., Begieva M.B., Beslaneeva Z.L., Shogenov V.N. Deformation and Strength Characteristics of Fatty Aromatic Block Copolymers Based on Polycarbonate // Fibre Chemistry. - 2018, 49(6), - P. 420–424.
3. Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Инаркиева З.И., Бесланеева З.Л. Сополикарбонаты, содержащие дихлорэтиленовые группы в основной цепи // Пластические массы. - 2017. № 3-4. - С. 32-35.

УДК: 771.523.4

СОПОЛИЭФИРЫ С ПОВЫШЕННЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Бажева Р.Ч.[1], Хараев А.М.[1], Инаркиева З.И.[2], Султыгова З.Х.[2], Бажев А.З.[1], Бесланеева З.Л.[1], Барокова Е.Б.[1]

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

[2]Ингушский государственный университет, г. Магас, пр. И.Б. Зязикова, 7

E-mail: r.bazheva@mail.ru

Ключевые слова: сополиэфир, горючесть, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-гидроксифенил)этилен, кислородный индекс.

В данной работе представлены результаты исследований деформационно-прочностных характеристик сополиэфиркарбонатов на основе 4,4'-диоксидифенилпропана (бисфенол А) и 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена (бисфенол С-2) от соотношения исходных бисфенолов.

Для оценки данных механических свойств воспользовались следующими характеристиками: модуль упругости **E** при растяжении, модуль упругости **E** при изгибе, предельная деформация при разрушении (σ_p), высокоэластическая деформация ($\sigma_{в.э.}$), относительное удлинение при разрыве (ε_p).

Исследование деформационно-прочностных свойств показало, что синтезированные в настоящей работе сополикарбонаты проявляют высокую разрывную прочность при относительно низких значениях относительного удлинения [1, 2].

В ряду сополиэфиров с увеличением содержания мономера 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена значения σ_p, увеличивается. При этом наблюдается повышение относительного удлинения, что хорошо согласуется с предположением изменения плотности упаковки макроцепи в данных сополимерах. Наличие атомов хлора усиливает межмолекулярное сцепление, придавая дополнительную прочность полученным полимерам (табл.).

Таблица. Деформационно-прочностные свойства сополимеров

Соотношение бисфенолов, моль %		ε_p, %	$\sigma_{вз}$, МПа	σ_p, МПа	E, ГПа
А	С-2				
100	0	90	38	56	2,1
90	10	75	45	67	2,4
80	20	60	58	70	2,5
50	50	45	65	73	2,8
40	60	35	-	75	2,8
20	80	24	-	78	3,7
0	100	20	-	85	3,9

Установлено, что с увеличением содержания бисфенола С-2 модуль упругости также повышается. Высокоэластическая деформация наблюдается при содержании 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена до 50 мол.%.

Таким образом, получены сополиэфиры, отличающиеся повышенными деформационно-прочностными характеристиками, которые могут найти широкое применение в качестве конструкционных материалов.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-18063.

Литература

1. Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Бажев А.З., Инаркиева З.И., Бесланеева З.Л Огнестойкие сополикарбонаты // Пластические массы. -2016. № 5-6. -С. 26-30.
2. Bazheva R.C., Kharaev A.M., Begieva M.B., Beslaneeva Z.L., Shogenov V.N. Deformation and Strength Characteristics of Fatty Aromatic Block Copolymers Based on Polycarbonate // Fibre Chemistry. - 2018, 49(6), - P. 420–424.

УДК: 771.523.4

ПОЛИЭФИРКЕТОНЫ БЛОЧНОГО СТРОЕНИЯ

Бородулин А.С., Калинников А.Н.
Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет), г. Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5, к. 1
E-mail: am_charaev@mail.ru

Ключевые слова: олигокетон, полиэфиркетон, сополиэфиркетон, акцепторно-каталитическая поликонденсация, стеклование, плавление.

Выпускаемые промышленностью полиэфирэфиркетоны фирмы Victrex, при всех их достоинствах, не растворимы в органических растворителях и характеризуются высокими показателями вязкости расплавов, что делает этих полимеров трудно перерабатываемыми [1-3] . Целью настоящей работы является получение и исследование свойств растворимых и легко перерабатываемых суперконструкционных полиэфиркетонов с повышенными термическими и механическими характеристиками.

На основе олигокетонов (ОК) различного состава и строения в сочетании с эквимольным количеством дифенилпропана получены полиэфиркетоны (ПЭК) блочного строения низкотемпературной поликонденсацией в среде органического растворителя. В качестве кислотного компонента взяты хлорангидриды фталевых кислот.

Выбранный способ синтеза позволил получить при комнатной температуре в течение одного часа полиэфиркетоны желаемой структуры и молекулярной массы. Изучены основные эксплуатационные характеристики полиэфиров.

Результаты количественного элементного анализа показали, что теоретически рассчитанные и экспериментально найденные данные укладываются в 0,15%. Полученные полиэфиры характеризуются повышенными вязкостными показателями. Проведена корреляция между степенью конденсации исходных олигомеров и молекулярной массой конечных продуктов.

Все полученные данные по исследованию состава и структуры полимеров, включая спектроскопию, вискозиметрию, элементный анализ, и турбидиметрическое титрование, свидетельствуют об образовании указанных выше блок-сополиэфиркетонов.

Показано, что ПЭК имеют высокую молекулярную массу. Наиболее высокие значения молекулярной массы соответствуют полиэфирам на основе коротких олигомеров, что свидетельствует о понижении реакционной способности в ряду олигокетонов. Такая закономерность изменения активности олигокетонов, с ростом их длины, согласуются с ранее полученными данными [3]. ПЭК характеризуются высокими термическими и механическими свойствами в сочетании с хорошей растворимостью в органических растворителях. Последняя позволяет перерабатывать полиэфиркетоны методом полива из растворов, что открывает широкие возможности получения различных препрегов с низкими свободными объемами методом пропитки угле- и стекловолокон из раствора. Установлена корреляция между степенью конденсации исходных олигокетонов и некоторыми эксплуатационными характеристиками полиэфиров.

Таким образом, получены и исследованы характеристики растворимых высокомолекулярных полиэфиркетонов. Данные ПЭК могут найти применение в качестве конструкционного и пленочного материала для получения различных многослойных угле- и стеклопластиков для изделий авто-, судостроений, а также авиационной и аэрокосмической техники.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-18035.

Литература

1. Borodulin A.S., Kalinnikov A.N., Beshtoev B.Z., Kharaev A.M., Bazheva R.C., Kvashin V.A. Synthesis and performance characteristics of superstructure polyethers // Key Engineering Materials. 2019. – V. 816 KEM. – P. 307-311.
2. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Истепанова О.Л., Истепанов М.И., Хараева Р.А. Ароматические олигоэфиркетоны для поликонденсации. Патент на изобретение RU 2327680 C1, 27.06.2008. Заявка № 2006142938/04 от 04.12.2006.
3. Kharaev A.M., Bazheva R.Ch., Borodulin A.S., Salamov A. Kh. Synthesis and Properties of Soluble Aromatic Polyetheretherketones // Systematic Reviews in Pharmacy. - 2020. 11(6). - C. 315-321.

УДК: 771.523.4

ПОЛИЭФИРКЕТОНЫ С ВЫСОКИМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Бородулин А.С., Калинников А.Н.
Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет), г. Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5, к. 1
E-mail: am_charaev@mail.ru

Ключевые слова: олигокетон, полиэфиркетон, сополиэфиркетон, акцепторно-каталитическая поликонденсация, стеклование, плавление.

На основе олигокетонов (ОК) различного состава и строения в сочетании с эквимольным количеством дифенилолпропана получены полиэфиркетоны (ПЭК) блочного строения низкотемпературной поликонденсацией в среде органического растворителя. В качестве кислотного компонента взяты хлорангидриды фталевых кислот.

Исследования показали, что полученные полиэфирэфиркетоны имеют высокие показатели температур текучести и стеклования, напрямую зависящие от структуры полимеров (рис.3). На эти характеристики существенно влияют доли гибких простых связей и жестких сложноэфирных групп в макроцепи. С ростом длины исходных олигомеров вклад простых эфирных связей становится существенней и макромолекулы принимают большую плотность упаковки макромолекул, а последнее повышает термомеханические характеристики.

Таблица. Некоторые характеристики полэфиркетонов

Олигомер	$\eta_{пр}$, дл/г	$\sigma_р$, МПа	$\varepsilon_р$, %	$T_с$, ^{0}C	$T_{тек}$, ^{0}C	Термостойкость, ^{0}C		
						$T_{2\,\%}$	$T_{10\,\%}$	$T_{50\,\%}$
ОК-1	1,21	65,0	22,0	173	261	400	510	598
ОК-5	1,13	73, 6	20,5	176	270	405	515	599
ОК-10	1,06	80,0	16,9	178	292	406	519	610
ОК-20	0,98	84,8	12,5	181	321	415	523	614

Предлагаемые ПЭК отличаются повышенной термостойкостью. Начало термической деструкции ПЭК соответствуют 400^{0}С и выше. Здесь также наблюдается прямая зависимость термостойкости полиэфиров от длины исходных олигокетонов. В данном ряду полимеров увеличение степени конденсации олигокетонов приводит к повышению плотности упаковки макромолекул за счет увеличения доли простых эфирных связей, а последние характеризуются высокой термостойкостью. Соответственно уменьшается и доля малоустойчивых сложноэфирных групп. Эти два фактора и определяют установленную закономерность изменения термостойкости в данном ряду ПЭК.

Получены и изучены эксплуатационные характеристики ПЭК блочного строения. Установлена зависимость растворимости, молекулярной массы, плотности, термостойкости, разрывной прочности и других характеристик ПЭК от степени конденсации исходных олигомеров. Полученные ПЭК могут быть использованы в качестве термостойких конструкционных и электроизоляционных полимерных материалов.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-18035.

Литература

1. Kharaev A.M., Bazheva R.Ch.., Borodulin A.S., Salamov A. Kh. Synthesis and Properties of Soluble Aromatic Polyetheretherketones // Systematic Reviews in Pharmacy. – 2020. 11(6). – С. 315-321.
2. Borodulin A.S., Kalinnikov A.N., Beshtoev B.Z., Kharaev A.M., Bazheva R.C., Kvashin V.A. Synthesis and performance characteristics of superstructure polyethers //Key Engineering Materials. 2019. – V. 816 KEM. – P. 307-311.
3. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Истепанова О.Л., Истепанов М.И., Хараева Р.А. Ароматические олигоэфиркетоны для поликонденсации. Патент на изобретение RU 2327680 C1, 27.06.2008. Заявка № 2006142938/04 от 04.12.2006.

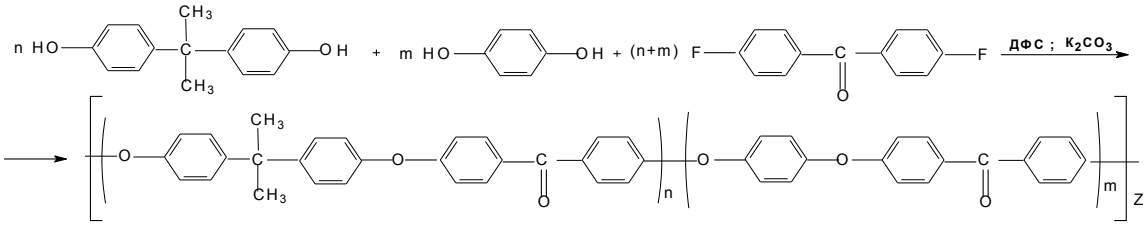
УДК: 771.523.4

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ СОПОЛИЭФИРКЕТОНОВ

Калинников А.Н., Бородулин А.С.
Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана (национальный исследовательский университет), г. Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5, к. 1
E-mail: am_charaev@mail.ru

Ключевые слова: полиэфиркетон, сополиэфиркетон, акцепторно-каталитическая поликонденсация, стеклование, плавление.

Получению и исследованию полиэфиркетонов сегодня уделяется большое внимание [1, 2]. В настоящей работе приведены результаты синтеза полиэфиркетонов на основе дифенилолпропана и гидрохинона с 4,4′-дифторбензофеноном. Синтез проводился в течение 2 часов высокотемпературной поликонденсацией по реакции нуклеофильного замещения при ступенчатом подъеме температуры до 320^{0}С. Реакция проводилась в органическом растворителе - дифенилсульфоне. Схему синтеза полиэфиров можно представить следующим образом:



В таблице даны соотношение основных карбонильных (С=О) и эфирных (-О-) групп в полученных полиэфиркетонах.

Таблица. Содержание некоторых групп в сополиэфиркетонах

Соотношение исходных мономеров, моль. %		Содержание, %				ММ элемент. звена
гидрохинон	дифенилолпропан	-О-	С=О	$C(CH_3)_2$	С=О/-О-	
100	-	11,5	10,2	-	0,87	276
25	75	10,5	9,2	3,5	0,87	309
50	50	9,3	8,1	6,3	0,87	341
75	25	8,7	7,6	8,5	0,87	374
0	100	7,8	6,8	10,4	0,87	407

Регулирование соотношения карбонильных и эфирных групп позволяет регулировать их технологические и эксплуатационные свойства. Эксплуатационные характеристики полиэфиркетонов определяются чередованием в их структуре кето-групп и простых эфирных связей: чем выше концентрация простых эфирных групп по отношению к кето-группам, тем менее жесткой становится полимерная цепь, следовательно, и понижается температура переработки полимера. В зависимости от процентного соотношения кето-групп к эфирным (от 33% до 67%), от состава материала, можно изменять характеристики данного материала в широком диапазоне: температура стеклования 141-165 °С, а температуры плавления 335-390 °С.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-18035.

Литература

1. Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Истепанова О.Л., Барокова Е.Б., Бегиева М.Б. Галогенсодержащие олигоэфиркетоны для синтеза сополиэфиркетонов поликонденсацией. Патент на изобретение RU 2318794 C1, 10.03.2008. Заявка № 2006132010/04 от 05.09.2006.
2. Borodulin A.S., Kalinnikov A.N., Beshtoev B.Z., Kharaev A.M., Bazheva R.C., Kvashin V.A. Synthesis and performance characteristics of superstructure polyethers // Key Engineering Materials. 2019. –V. 816 KEM. – P. 307-311.

УДК: 771.523.4

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИЭФИРКЕТОНОВ

Калинников А.Н., Бородулин А.С.
Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана (национальный исследовательский университет), г. Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5, к. 1
E-mail: am_charaev@mail.ru

Ключевые слова: полиэфиркетон, сополиэфиркетон, акцепторно-каталитическая поликонденсация, стеклование, плавление.

В работе приведены результаты синтеза сополиэфиркетонов на основе 2,2-*бис*(4-гидроксифенил)пропана, n-дигидроксибензола с 4,4′-дифторбензофеноном.

Некоторые данные ИК-спектроскопии приведены в таблице.

Таблица. Результаты ИК-спектроскопии полученных полиэфиров

ПЭК и со-ПЭК на основе*:	Данные ИК-спектроскопии,ν, см$^{-1}$		
	Ar-O-Ar	C=O	$C(CH_3)_2$
n-дигидроксибензола	1223	1647	отсутствуют
Со-ПЭК-25	1224	1647	2968
Со-ПЭК-50	1226	1649	2968
Со-ПЭК-75	1228	1649	2967
2,2-*бис*(4-гидроксифенил)пропана	1235	1653	2967; 2926

*где 25, 50 и 75 содержание n-дигидроксибензола в ПЭК, % моль.

Подтверждением получения сополиэфиров предполагаемого строения на основе дифенилолпропана и n-дигидроксибензола служит то, что по мере увеличения содержания бисфенола полосы поглощения, соответствующие изопропилиденовой группе (симметричные валентные колебания CH_3-групп) в области -2960-2980 см$^{-1}$, усиливаются. Подробный анализ ИК - спектров, наряду с установлением строения, позволяет оценить степень чистоты полученных полиэфиркетов [1-3].

Для установления строения полиэфиркетонов также использовано турбидиметрическое титрование. Данные турбидиметрического титрования подтверждают образование сополиэфиров, а не смеси гомополимеров. Методом дробного осаждения изучалось ММР полимеров, где в качестве растворителя и осадителя использованы дихлоруксусная кислота и ацетон соответственно. Для сополимера, содержащего 75 % дифенилолпропана и 25 % n-дигидроксибензола в качестве растворителя использован тетрахлорэтан, осадителя - изопрапонол. Наличие только по одному максимуму на дифференциальных кривых турбидиметрического титрования, построенных из интегральных, путем графического дифференцирования, является прямым подтверждением образования сополиэфиров ожидаемого строения.

В заключение следует отметить, что образование сополиэфиркетонов предполагаемого строения, наряду с другими методами, доказано турбидиметрическим титрованием и ИК-спектроскопией. Изучены некоторые свойства сополиэфиркетонов.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-18035.

Литература

1. Borodulin A.S., Kalinnikov A.N., Beshtoev B.Z., Kharaev A.M., Bazheva R.C., Kvashin V.A. Synthesis and performance characteristics of superstructure polyethers // Key Engineering Materials. 2019. –V. 816 KEM. – P. 307-311.
2. Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Истепанова О.Л., Барокова Е.Б., Бегиева М.Б. Галогенсодержащие олигоэфиркетоны для синтеза сополиэфиркетонов поликонденсацией. Патент на изобретение RU 2318794 C1, 10.03.2008. Заявка № 2006132010/04 от 05.09.2006.
3. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Истепанова О.Л., Истепанов М.И., Хараева Р.А. Ароматические олигоэфиркетоны для поликонденсации. Патент на изобретение RU 2327680 C1, 27.06.2008. Заявка № 2006142938/04 от 04.12.2006.

УДК 547(313+318+326):54-126::617-089.844

РАЗРАБОТКА БИОДЕГРАДИРУЕМОГО ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ПРОТЕЗИРОВАНИЯ СЛЕЗНОГО КАНАЛА

Кузнецов В.А.[1], Ободов В.А.[2], Гилев М.В.[3], Нестеров Д.В.[1]
[1]Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22
[2]АО «Екатеринбургский центр МНТК «Микрохирургия глаза», г. Екатеринбург, ул. Ак. Бардина, 4а
[3]Уральский государственный медицинский университет МЗ РФ, г. Екатеринбург, ул. Репина, 3
E-mail: kuznetsov@ios.uran.ru

Ключевые слова: биодеградируемые полимеры, полилактид, политриметиленкарбонат, поли-N-винилпирролидон, лакопротез.

Реконструкция слезного канала с установкой трубчатого протеза – один из наиболее эффективных методов оперативного лечения непроходимости слезных путей. Используемые в настоящее время нерассасывающиеся имплантаты (лакопротезы) имеют ряд критических недостатков, среди которых нестабильная фиксация, грануломатозные разрастания окружающих тканей, отсутствие эпителизации стенок канала. Все пациенты нуждаются в пожизненном ношении имплантата и диспансерном наблюдении.

Задачей настоящего исследования являлась разработка медленно рассасывающегося имплантата, стимулирующего формирование вокруг себя соединительнотканного тоннеля, который будет являться биоармирантом после разложения или извлечения имплантата. Таким образом будет сформирован новый слезный канал из собственных тканей пациента.

Для решения поставленной задачи синтезирован ряд макромономеров на основе политриметиленкарбоната и поли(триметиленкарбоната-co-L-лактид)а линейного и разветвленного строения с молекулярными массами 0,5 – 12 кДа. Изучена их гомо- и сополимеризация с N-винилпирролидоном и винилацетатом. Для полученных полимеров исследована гидролитическая деструкция in-vitro по ГОСТ Р ИСО 13781-2011, определены равновесная степень набухания в воде и ацетоне, кинетика набухания в модельной среде с pH 7,4 при 37 °C. В результате, в качестве материала для изготовления лакопроотезов выбраны сополимеры с содержанием винилпирролидона 20-40% мол.

Для выбранных сополимеров выполнена оценка реакции мягких тканей и общей токсичности путем имплантации морским свинкам чистой линии с гистологическим контролем через 14 дней. Установлено отсутствие токсического и сенсибилизирующего воздействия на ткани реципиента, в том числе органов, отвечающих за выведение продуктов биодеструкции.

Из синтезированных сополимеров изготовлены опытные образцы лакопротезов, которые исследованы in-vivo при операции билатеральной лакориностомии кроликам в сравнении с коммерческими силиконовыми имплантатами фирмы FCI (Франция). Гистологические исследования имплантатов и прилегающих мягких тканей через 3, 6 и 9 месяцев после имплантации показали, что в отличие от силиконовых лакопротезов изготовленные импланататы стимулируют васкуляризацию прилегающей ткани с формированием новых коллагеновых волокон, что является признаками формирования нового слезного канала, способного функционировать после извлечения или разложения имплантата. Подтверждена надежность фиксации и стабильность положения имплантированных биодеградируемых лакопротезов за счет специальной формы и ограниченного набухания в мягких тканях. Исследованы возможности контроля локализации и проходимости для слезы имплантированного биодеградируемого лакопротеза методами МРТ, КТ и рентгенографии.

Получен патент РФ № 2707551, разработан проект технической документации для производства биодеградируемых лакопротезов. В настоящее время выполняются токсикологические испытания опытной партии изделий на базе ФГБУ «ВНИИИМТ» Росздравнадзора с целью получения разрешения на клинические исследования разработанного биодеградируемого лакопротеза с участием пациентов.

Благодарность
Авторы выражают благодарность технологическому партнеру работы – компании ООО «Медин-Н», г. Екатеринбург.

УДК 541.64:661.634

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА ВЛИЯНИЯ ОЛИГОФОСФОНАТА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Махотлова Э.М., Шаов А.Х., Бесланеева А.Н.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173
E-mail: ah_shaov@mail.ru

Ключевые слова: олигофосфонаты, реологические свойства, полиэтилен высокой плотности, показатель текучести расплава

Высокомолекулярные соединения с фосфорорганическими основными цепями обычно получают поликонденсацией фосфорсодержащих мономеров, приводящей, чаще всего, к продуктам низкой молекулярной массы при невысоких выходах. Данный факт объясняют [1] несколькими причинами: снижением реакционной способности второй функциональной группы мономера после того, как прореагировала первая; возможностью образования циклических соединений; гидролитической неустойчивостью связи фосфор-гетероатом (обычно P-O, P-N) и др.

В связи со сказанным представлял определенный научный и практический интерес выяснение характера воздействия олигомерного фосфоната на реологические характеристики полиэтилена высокой плотности. С этой целью специально синтезирован олигофосфонат на основе дихлорангидрида метилфосфоновой кислоты и дифенилолпропана, взятых в мольном соотношении 1:2, что позволяет получать продукт с концевыми фенольными группами. Выход целевого вещества 97 %, приведенная вязкость 0,4 дл/г; температура размягчения (155-160) °С; температуры потери массы на воздухе, °С: 2 % - 302, 10 % - 332; 50 % - 400.

Результаты исследований по определению характера влияния олигофосфоната на показатель текучести расплава (ПТР), M_w и M_n полиэтилена высокой плотности приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Зависимость ПТР (190 °С; 2,16 кг) составов ПЭВП+олигофосфонат от кратности экструдирования (n=1-5)

№ п/п	Состав	ПТР (n=1) г/10 мин	ПТР (n=3) г/10 мин	ПТР (n=5) г/10 мин
1	ПЭВП	0,019	0,014	0,015
2	ПЭВП + 0,05 % олигофосфоната	0,036	0,029	0,021
3	ПЭВП + 0,1 % олигофосфоната	0,026	0,035	0,029
4	ПЭВП + 0,3 % олигофосфоната	0,037	0,033	0,031
5	ПЭВП + 0,5 % олигофосфоната	0,043	0,039	0,043

Таблица 2. Влияние олигофосфоната на M_w и M_n ПЭВП при многократном экструдировании

№ п/п	Состав	M_w/M_n (10^{-3}) n=1	M_w/M_n (10^{-3}) n=3	M_w/M_n (10^{-3}) n=5
1	ПЭВП	303/4,9	224/5,2	214/5,5
2	ПЭВП + 0,05 % олигофосфоната	309/4,2	324/3,3	355/2,7
3	ПЭВП + 0,1 % олигофосфоната	339/2,9	309/3,7	324/3,3
4	ПЭВП + 0,3 % олигофосфоната	309/4,5	309/4,2	324/4,2
5	ПЭВП + 0,5 % олигофосфоната	295/5,1	302/5,4	295/5,2

Значения показателя текучести расплава полиэтилена при добавлении в него фосфорорганического олигомера повышаются незначительно в зависимости от концентрации олигомера. Что касается полидисперсности полиэтилена, здесь можно отметить, что значения среднемассовой и среднечисловой молекулярной массы в присутствии олигофосфоната остаются ближе к исходным величинам.

Литература

1. Энциклопедия полимеров / В 3-томах. Ред. коллегия: В.А. Каргин (глав. ред.) [и др.], Сов. Энц., 1972. - 1224 с.

УДК: 542.9

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СИНТЕЗА НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ МЕТОДОМ АКЦЕПТОРНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Парчиева М.М.[1], Ялхороева М.А.[1], Инаркиева З.И.[1], Бажев А.А.[2], Конгапшев А.А.[2], Бажева Р.Ч.[2], Хараев А.М.[2]

[1]Ингушский государственный университет, г. Магас, пр. И.Б. Зязикова, 7
[2]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173
E-mail: r.bazheva@mail.ru

Ключевые слова: акцепторно-каталитическая поликонденсация, полиарилаты, дихлорангидрид 1,1-дихлор-2,2-ди(4-карбоксифенил)этилена.

Одной из наиболее распространенных разновидностей неравновесной поликонденсации является акцепторно-каталитическая поликонденсация, протекающая за небольшой промежуток времени и при достаточно мягких условиях. Из-за этих преимуществ данный способ поликонденсации нашел широкое применение для получения полимеров различного строения [1, 2].

В данной работе представлены основные закономерности синтеза сополиарилатов на основе производных хлораля, а именно: дихлорангидрида 1,1-дихлор-2,2-ди(4-карбоксифенил)этилена и 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена. Основными параметрами, определяющими свойства полимеров, полученных в условиях акцепторно-каталитической поликонденсации, являются природа исходных реагентов и растворителя, температура и продолжительность реакций, а также концентрация исходных веществ.

Роль третичного амина при проведении акцепторно-каталитической поликонденсации общеизвестна. Представлялось целесообразным нахождение оптимального соотношения бисфенол:триэтиламин при синтезе ненасыщенного галогенсодержащего сополисульфонарилата.

Исследования показали, что наиболее высокие значения приведенной вязкости и выхода сополисульфонарилата получаются при соотношении бисфенол:триэтиламин =1:2 (моль).

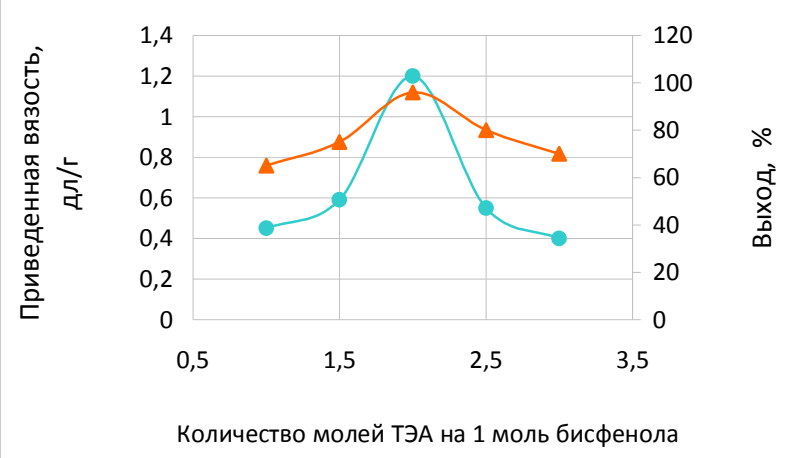


Рисунок. Зависимость приведенной вязкости (●) и выхода (▲) полимера от количества триэтиламина.

Из рисунка видно, что даже небольшие отклонения от оптимального соотношения бисфенолов и триэтиламина приводит к заметному падению приведенной вязкости и выхода сополисульфонарилата.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-18063.

Литература

1. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Парчиева М.М., Ялхороева М.А., Инаркиева З.И., Конгапшев А.А. Ароматические полиэфирсульфоны с улучшенными физико-механическими показателями // Все материалы. Энциклопедический справочник. -2020. № 11. - С. 44-48.
2. Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Хараева Р.А., Истепанов М.И., Бегиева М.Б. Мономер для поликонденсации. Патент на изобретение RU 2413713 C2, 10.03.2011. Заявка № 2009101579/04 от 19.01.2009.

УДК: 542.9

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ СИНТЕЗА НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ МЕТОДОМ АКЦЕПТОРНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Парчиева М.М.[1], Инаркиева З.И.[1], Ялхороева М.А.[1], Бесланеева З.Л.[2], Бажев А.А.[2], Бажева Р.Ч.[2], Хараев А.М.[2]

[1]Ингушский государственный университет, г. Магас, пр. И.Б. Зязикова, 7
[2]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173
E-mail: r.bazheva@mail.ru

Ключевые слова: акцепторно-каталитическая поликонденсация, сополиарилаты, приведенная вязкость, мономер.

Для успешного протекания акцепторно-каталитической поликонденсации и получения блок-сополисульфонарилата необходимо подобрать оптимальную концентрацию исходных мономеров. Концентрация исходных соединений значительно влияет на молекулярную массу и выход полиэфиров. Известно, что при достаточно высокой активности исходных реагентов, оптимальная концентрация, при которой получаются высокомолекулярные полиэфиры, лежит в интервале 0,15-0,20 моль/л. Низкая активность хотя бы одного из исходных соединений повышает величину оптимальной концентраций мономеров до 1-2 моль/л [1, 2].

Исследование влияния концентрации исходных соединений на приведенную вязкость и выход сополисульфонарилата показало, что данная зависимость имеет вид кривой с одним максимумом. Этот максимум приходится на концентрацию 0,6 моль/л.

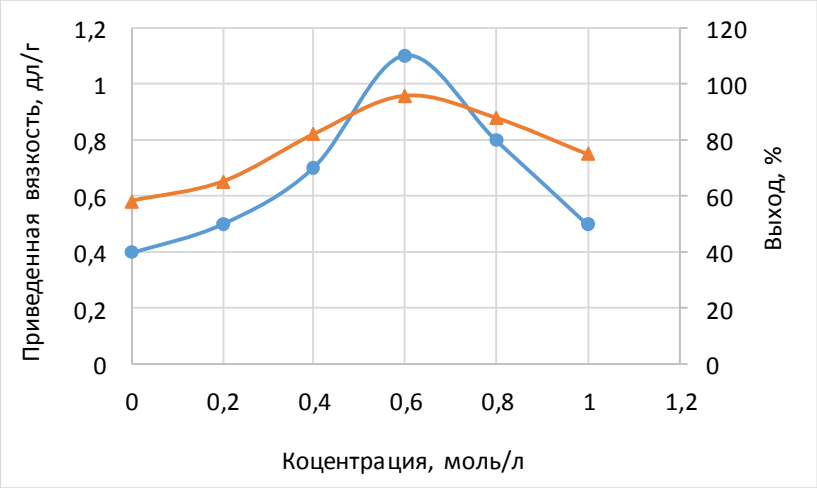


Рисунок. Зависимость приведенной вязкости (●) и выхода (▲) полимера от концентрации мономеров

Такая невысокая концентрация исходных мономеров говорит о высокой активности последних. Дальнейшее повышение концентрации исходных мономеров приводит к падению приведенной вязкости и выхода сополисульфонарилата. Вероятно, это связано с образованием раствора высокой вязкости и плохой перемешиваемостью реакционной массы.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-18063.

Литература

1. Бажева Р.Ч., Хараев А.М. Исследование закономерностей синтеза сложных полиэфиров методом акцепторно-каталитической поликонденсации. Университетский научный сборник № 2. Сборник научных трудов национальной университетской научно-практической конференции, приуроченной к 85-летию со дня основания Кабардино-Балкарского государственного университета. - 2018. - С. 32-36.
2. Borodulin A.S., Kalinnikov A.N., Beshtoev B.Z., Kharaev A.M., Bazheva R.C., Kvashin V.A. Synthesis and performance characteristics of superstructure polyethers // Key Engineering Materials. - 2019. T. 816 KEM. - P. 307-311.

УДК 544.344.3.012-14+544.77.022.532

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ РАССЛАИВАНИИ РАСТВОРА ПММА–АЦЕТОН–ГЕКСАН

Федосеев В.Б.[1], Федосеева Е.Н.[2]
[1]Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
[2]Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, пр-т Гагарина, 23, корп. 5
E-mail: vbfedoseev@yandex.ru

Ключевые слова: размерный эффект, фазовые переходы, структуры core-shell, тройная система.

Размерные эффекты меняют поведение растворов полимера при фазовых превращениях и существенно усложняют построение фазовых диаграмм влиянием на них объёма системы, геометрической формы межфазных границ, состава смеси, появлением нереализуемых в макросистемах метастабильных фаз [1]. Результаты моделирования размерных эффектов для тройных смесей весьма немногочисленны [2]. Методами химической термодинамики смоделировано расслаивание смеси гексан – ацетон – ПММА с образованием структуры core-shell для капель субмикронного радиуса. Полимерный раствор описан уравнениями Флори-Хаггинса. Глобальное и метастабильные равновесные состояния определены поиском минимумов функции Гиббса. Показано, что уменьшение объёма меняет область гетерогенности (повышает растворимость ПММА) и равновесный состав сосуществующих фаз, приводит к появлению метастабильных состояний, отсутствующих в макрофазах. Описана область составов, в которой существует конкуренция между основными термодинамически выгодными core-shell состояниями (полимер в ядре, полимер в оболочке).

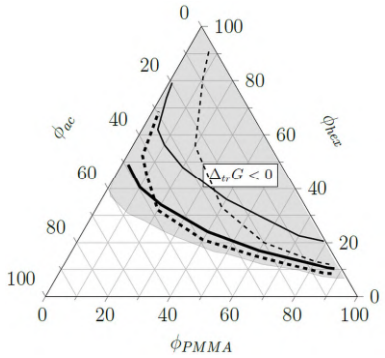


Рисунок 1. Область составов, в которой термодинамически выгодны ($\Delta_{tr}G < 0$) состояния с ПММА в core-фазе – сплошная линия или с ПММА в shell-фазе – пунктир.
(r=50 нм -- тонкие линии, r=500 нм – жирные линии)

На основе результатов моделирования сформулирован ряд закономерностей, связанных с изменением области гомогенности, увеличением растворимости полимера, а также с зависимостью состава сосуществующих фаз и от объема, и от исходного состава смеси, и от размещения сосуществующих фаз в core-shell структуре. Обсуждается мультистабильность, возникающая при конкуренции стабильных и метастабильных равновесных состояний с сопоставимыми энергиями, но разными составами сосуществующих фаз. При расслаивании смеси гексан–ацетон–ПММА полимер при глобальном равновесии может содержаться, как в ядре, так и в оболочке core-shell структуры (на рис. в области, образованной пересечением сплошной и штриховой линии). Описанные закономерности имеют термодинамическую природу и в разной степени могут воспроизводиться для других полимерсодержащих растворов.

Благодарность
Работа выполнена в рамках государственного задания ИМХ РАН.

Литература.

1. Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н. Размерные эффекты при фазовых превращениях в расслаивающихся системах // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88. – № 3. – С. 446–451.
2. Федосеев В.Б. Размерный эффект при фазовом равновесии жидкость-жидкость в трехкомпонентной системе // Письма в журнал технической физики. – 2021. – Т. 47. – № 3. – С. 34–36.

УДК 544.015.4/.5 +541(64+77)+66.095.262.2

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ В СПРЕЕ

Федосеева Е.Н.[1], Федосеев В.Б.[2]

[1]Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

[2]Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

E-mail: el.nik.fedoseeva@gmail.com

Ключевые слова: поликонденсация, спрей, полилактид, микрокапсулирование, фазовые переходы

Проблема удаления низкомолекулярных продуктов и тепла, выделяющихся в поликонденсации, может быть решена за счет размерных эффектов [1]. В качестве примера рассматривается обратимая реакция поликонденсации молочной кислоты. На основе представлений химической термодинамики показано, что при проведении реакции не в массе, а в дисперсии, например, в спрее, химическое равновесие сдвигается в сторону образования полилактида. Образование твердого продукта подтверждено микроскопическими наблюдениями эволюции сидячих капель водного и водно-спиртового растворов молочной кислоты в нормальных условиях (без нагрева, катализатора, вакуумирования).

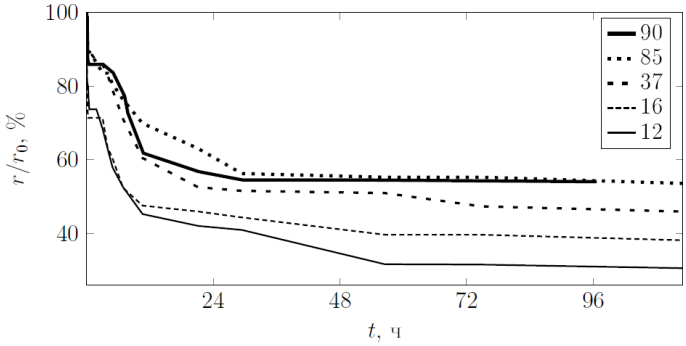


Рисунок 1. Динамика изменения относительного радиуса капель водно-спиртового раствора молочной кислоты (r=90, 85, 37, 16, 12 мкм).

Эксперименты с ансамблями капель разного размера позволяют наблюдать некоторые кинетические закономерности эволюции капель в процессе физико-химических превращений (рис.1). Так начальная скорость испарения мелких капель заметно выше, что характерно при оствальдовском созревании. Соответственно, они теряют большую долю объёма, чем крупные. Перегибы на графиках можно связать с разными стадиями эволюции: быстрое испарение растворителя (при этом мелкие капли теряют более половины объёма на первых минутах) сменяется медленным испарением воды, выделяющейся при поликонденсации.

Обсуждается взаимосвязь равновесного состава и объема конденсированных фаз, состава газовой среды, исходного и конечного распределения капель по размерам, а также эффекты и закономерности, которые могут быть использованы для увеличения конверсии и степени полимеризации. Так, при одинаковой влажности газовой среды равновесная концентрация воды в каплях ниже, чем в макросистеме; а при переконденсации растворителей и мономера выравнивается температура и концентрации компонентов в каплях. Переконденсация летучих компонентов стабилизирует температуру в каплях спрея на протяжении всей реакции. Это снимает проблему высокой вязкости концентрированных растворов и перегрева реакционной среды. При уменьшении объема капель возрастает растворимость олигомеров [2]. Описанные закономерности имеют общую термодинамическую природу и должны проявляться в процессах поликонденсации с участием иных летучих мономеров и растворителей. Они актуальны при разработке эффективных технологий производства поликонденсационных полимерных материалов..

Благодарность

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИМХ РАН.

Литература

1. Федосеева Е.Н., Федосеев В.Б. Возможности и особенности спрей технологии в органическом синтезе // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2020. – Т. 22. – № 3. – С. 397–405.
2. Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н. Размерные эффекты при фазовых превращениях в расслаивающихся системах // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88. – № 3. – С. 446–451.

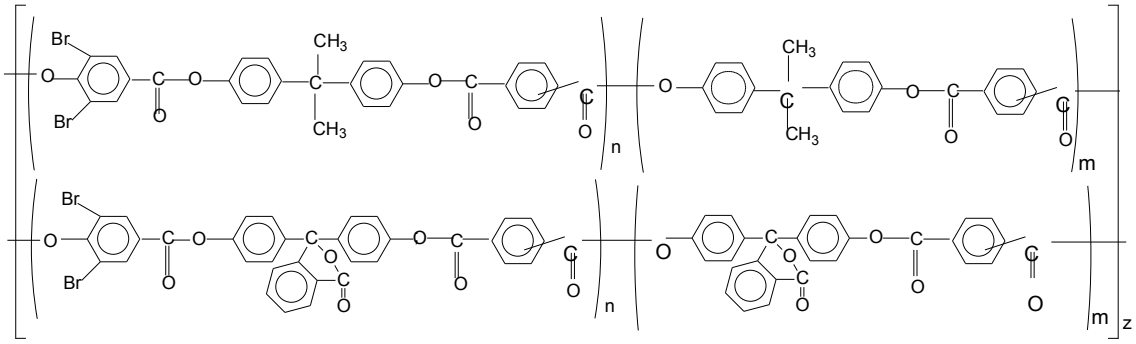
УДК: 771.523.4

ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ НЕГОРЮЧИЕ СОПОЛИЭФИРЫ

Хараев А.М.[1], Бажева Р.Ч.[1], Бажев А.З.[1], Парчиева М.М.[2], Ялхороева М.А.[2], Инаркиева З.И.[2]
[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173
[2]Ингушский государственный университет, г. Магас, пр. И.Б. Зязикова, 7
E-mail: r.bazheva@mail.ru

Ключевые слова: 2,2-бис(4'-гидроксифенил)пропан, 3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталид, хлорангидрид 3,5-дибром-n-гидроксибензойной кислоты.

Методом низкотемпературной акцепторно-каталитической поликонденсации синтезированы сополиарилаты на основе смеси 2,2-бис(4'-гидроксифенил)пропана, 3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталида, хлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот и хлорангидрида 3,5-дибром-n-гидроксибензойной кислоты следующего строения:



Модификатор (хлорангидрид 3,5-дибром-4-оксибензойной кислоты) использован в количестве 1-20 мол. % от исходных бисфенолов. Дальнейшее повышение концентрации модификатора приводило к резкому падению выхода и приведенной вязкости, из-за чего отпала необходимость в получении и исследовании их свойств.

Исследования показали, что модифицированные полиэфиры с большим содержанием модифицирующей добавки имеют низкую полидисперсность. По мере увеличения в макромолекуле сополимера звеньев хлорангидрида 3,5-дибром-4-оксибензойной кислоты полидисперсность увеличивается, что, по-видимому, связано с меньшей реакционной способностью гидроксильной группы, находящейся в *орто*-положении к атомам брома, создающим стерический эффект [1, 2].

Некоторые свойства модифицированных полиэфиров представлены в таблице.

Таблица. Некоторые свойства полиэфиров

Содержание модификатора, моль %	η, дл/г	T_c, °C	$T_{тек}$, °C	$\sigma_р$, МПа	$\varepsilon_р$, %
0					
1	0,84	225	284	67	13,4
3	0,90	234	285	69	8,8
5	0,98	240	287	83	7,5
10	1,26	247	298	80	5,5
20	0,70	205	278	67	14,0

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-18063.

Литература

1. Ozden S., Kharayev A.M., Bazheva R.Ch. Synthesis and modification of aromatic polyesters with chloroacetyl 3,5-dibromo-p-hydroxybenzoic acid. // J. of Appl. Pol. Sci. - V. 111, I. 4. - 2009. - pp. 1755-1762.
2. Borodulin A.S., Kalinnikov A.N., Beshtoev B.Z., Kharaev A.M., Bazheva R.C., Kvashin V.A. Synthesis and performance characteristics of superstructure polyethers. // Key Engineering Materials. 2019. –V. 816 KEM. – P. 307-311.

УДК: 771.523.4

ТЕРМОСТОЙКИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СОПОЛИЭФИРЫ

Хараев А.М.[1], Бажева Р.Ч.[1], Инаркиева З.И.[2], Бажев А.З.[1], Ялхороева М.А.[2], Парчиева М.М.[2]
[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173
[2]Ингушский государственный университет, г. Магас, пр. И.Б. Зязикова, 7
E-mail: r.bazheva@mail.ru

Ключевые слова: 2,2-бис(4'-гидроксифенил)пропан, 3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталид, хлорангидрид 3,5-дибром-n-гидроксибензойной кислоты.

В качестве одного из возможных путей получения негорючих полимерных материалов конструкционного назначения в настоящей работе рассматривается поликонденсационный процесс синтеза полиарилатов с использованием хлорангидрида 3,5-дибром-4-оксибензойной кислоты. Полимеры, полученные на основе n-гидроксибензойной кислоты, характеризуются высокими значениями термических и диэлектрических характеристик [1, 2].

Исследования показали, что механические свойства сополиарилатов зависят от концентрации модификатора. Введение до 10 мол. % звеньев 3,5-дибром-4-оксибензойной кислоты повышает прочностные характеристики полиэфиров. Максимальные значения $\sigma_{разр.}$ соответствует 5 и 10 мол. %. Дальнейшее увеличение в макромолекулярной цепи остатков модификатора (до 20 мол. %) снижает прочность сополиарилатов, т.к. в этом случае образующиеся статистические сополиарилаты не обладают достаточно высокой молекулярной массой.

Введение в полимерную цепь до 10 мол. % звеньев 3,5-дибром-4-оксибензойной кислоты увеличивает упорядоченность макромолекулярных звеньев, способствует образованию более жесткой структуры, таким образом повышая прочность модифицированных ароматических сополиэфиров.

Кристалличность модифицированных сополиарилатов косвенно подтверждается значениями модуля упругости. По мере увеличения содержания звеньев модификатора от 1 до 10 мол. % модуль упругости увеличивается с 4,9 ГПа до 9,0 ГПа, что служит доказательством большей тенденции к кристаллизации. Термогравиметрический анализ модифицированных сополиэфиров показал, что наличие остатков 3,5-дибром-4-оксибензойной кислоты способствует повышению температуры термоокислительной деструкции *(табл.)*.

Таблица. Некоторые свойства полиэфиров

Содержание модификатора, моль%	Потеря массы при температуре, °С			Кислородный индекс, %
	2 %	10 %	50 %	
0	385	430	520	29,0
1	385	438	533	30,7
3	396	443	541	32,9
5	408	456	550	36,8
10	420	460	558	43,1
20	340	431	506	48,4

Полярные атомы брома, очевидно, проявляют стабилизирующий эффект, который заключается в ингибировании цепных реакции разложения за счет разрушения образующихся перекисей и дезактивации свободных радикалов. При дальнейшем увеличении содержания звеньев модификатора в сополиэфирах происходит снижение температуры термодеструкции.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-18063.

Литература

1. Ozden S., Kharayev A.M., Bazheva R.Ch. Synthesis and modification of aromatic polyesters with chloroacetyl 3,5-dibromo-p-hydroxybenzoic acid. // J. of Appl. Pol. Sci. - V. 111, I. 4. - 2009. - pp. 1755-1762.
2. Borodulin A.S., Kalinnikov A.N., Beshtoev B.Z., Kharaev A.M., Bazheva R.C., Kvashin V.A. Synthesis and performance characteristics of superstructure polyethers // Key Engineering Materials. 2019. –V. 816 KEM. – P. 307-311.

УДК: 542.9

ЗАВИСИМОСТЬ ОСНОВНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ АКЦЕПТОРНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ СОПОЛИЭФИРОВ ОТ ПРИРОДЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЫ

Ялхороева М.А.[1], Парчиева М.М.[1], Инаркиева З.И.[1], Бажев А.А.[2], Конгапшев А.А.[2], Бажева Р.Ч.[2], Хараев А.М.[2]

[1]Ингушский государственный университет, г. Магас, пр. И.Б. Зязикова, 7
[2]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173
E-mail: r.bazheva@mail.ru

Ключевые слова: акцепторно-каталитическая поликонденсация, полиарилаты, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилен, 4,4′-диоксидифенилпропан.

Предметом данной работы является изучение влияния некоторых параметров на приведенную вязкость и выход полиэфиров [1, 2]. В качестве объекта исследования выбран сополисульфонарилат на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена, 4,4′-диоксидифенилпропана, олигоариленсульфоноксида ОАСО- 10Д и смеси дихлорангидридов фталевых кислот, где бисфенолы взяты в эквимольных соотношениях.

На приведенную вязкость и выход сополисульфонарилата большое влияние оказывает природа растворителя. Исследование влияния природы растворителя на процесс образования полимера проводили на примере ряда растворителей. В таблице представлено влияние природы растворителя на приведенную вязкость и выход сополисульфонарилата.

Таблица. Влияние природы растворителя на выход и приведенную вязкость сополисульфонарилата

Растворитель	ε′ растворителя	Приведенная вязкость η, дл/г	Выход, %	Растворимость полимера*
Ацетон	20,7	0,50	94	НР
Дихлорэтан	10,4	1,01	98	Р
Тетрагидрофуран	7,6	0,86	94	Р
Хлорбензол	5,7	0,67	95	Р
Хлороформ	4,7	0,42	90	Р
Бензол	2,4	0,50	92	НБ
Толуол	2,4	0,50	92	НБ

(*) Р - растворяется; НР- не растворяется; НБ- набухает

Полученные данные дают основание предположить, что при выборе растворителя основными характеристиками последнего являются его диэлектрическая проницаемость и растворяющая способность. В растворителях с высоким значением диэлектрической проницаемости получаются полимерыс достаточно высокой приведенной вязкостью. Исключения составляют ацетон и хлороформ. Ацетон более полярен, чем 1,2-дихлорэтан, но приведенная вязкость сополисульфонарилата в нем меньше, чем в 1,2- дихлорэтане, что, по-видимому, вызвано специфической сольватирующей способностью ацетона и тем, что образующийся полимер не растворяется в ацетоне. Низкая вязкость сополисульфонарилата, полученного в хлороформе, объясняется, образованием последним четвертичной аммонийной соли с триэтиламином, и нарушением, вследствие этого, эквивалентности реакционной смеси. Наилучшие результаты достигаются при проведении акцепторно-каталитической поликонденсации в среде 1,2 -дихлорэтана.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-18063.

Литература

1. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Парчиева М.М., Ялхороева М.А., Инаркиева З.И., Конгапшев А.А. Ароматические полиэфирсульфоны с улучшенными физико-механическими показателями //Все материалы. Энциклопедический справочник. -2020. № 11. - С. 44-48.
2. Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Хараева Р.А., Истепанов М.И., Бегиева М.Б. Мономер для поликонденсации. Патент на изобретение RU 2413713 C2, 10.03.2011. Заявка № 2009101579/04 от 19.01.2009.

УДК: 542.9

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СИНТЕЗА НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ МЕТОДОМ АКЦЕПТОРНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Ялхороева М.А.[1], Парчиева М.М.[1], Инаркиева З.И.[1], Бажев А.А.[2], Барокова Е.Б.[2], Бажева Р.Ч.[2], Хараев А.М.[2]

[1]Ингушский государственный университет, г. Магас, пр. И.Б. Зязикова, 7
[2]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173
E-mail: r.bazheva@mail.ru

Ключевые слова: приведенная вязкость, акцепторно-каталитическая поликонденсация, полиарилаты, поликонденсация.

Для получения полиэфиров высокой приведенной вязкости и достаточно большим выходом методом акцепторно-каталитической поликонденсации большую роль играет выбор оптимальной температуры [1, 2].

Исследование влияния температуры на выход и приведенную вязкость сополисульфонарилата в интервале температур 20-25 ^{0}C в 1,2-дихлорэтане показало, что данная зависимость имеет вид кривой с одним максимумом. Данный максимум соответствует 20 ^{0}C (рис.).

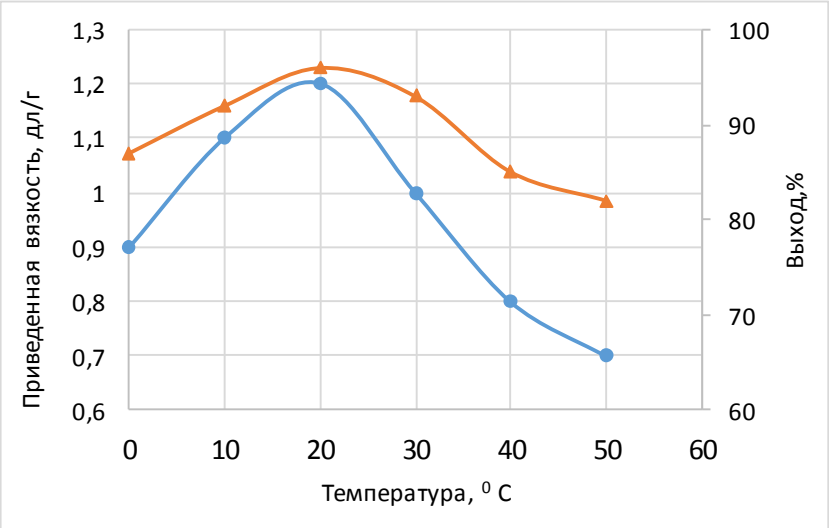


Рисунок. Зависимость приведенной вязкости (●) и выхода (▲) сополисульфонарилата от температуры.

Выход и приведенная вязкость полимера, полученного акцепторно-каталитической поликонденсацией, зависит также от продолжительности процесса. Исследование зависимости выхода и приведенной вязкости ненасыщенного сополисульфонарилата от продолжительности процесса показало, что при температуре 20 ^{0}C временем, необходимым для протекания процесса на достаточную глубину является 45-60 минут. Дальнейшее увеличение продолжительности процесса не приводит к заметному изменению приведенной вязкости и выхода полимера. Все полученное в целом подтверждает ранее установленные закономерности синтеза сложных полиэфиров методом низкотемпературной поликонденсации.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-18063.

Литература

1. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Барокова Е.Б., Бегиева М.Б. Ненасыщенные олигоэфирсульфоны для поликонденсации. Патент на изобретение RU 2318804 C1, 10.03.2008. Заявка № 2006126860/04 от 24.07.2006.
2. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Лукожев Р.В., Инаркиева З.И., Ошроева Р.З., Балаева С.М. Синтез полиэфиров на основе олигосульфонов, содержащих дихлорэтиленовую группу // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. - 2014. - Т. 4. № 6. - С. 62-68.

ФЛП
ФизЛабПрибор

ECOM HPLC FROM PRAGUE
ZEOLYST INTERNATIONAL
Bio-Works
WATREX
TOSOH
PEAK BIOTECH ENGINEERING
YMC EUROPE GMBH
Biosolve
VICI
SILICYCLE inc.

ФИЗЛАБПРИБОР — ведущий и эксклюзивный дистрибьютор в России оборудования и расходных материалов для аналитической, препаративной и промышленной хроматографии (хроматографические системы, аналитические и препаративные колонки, сорбенты, растворители, материалы для пробоподготовки, капилляры, фитинги и т.д.) таких известных мировых пройзводителеи как Peak Biotech (Дания), ECOM (Чехия), Watrex (Чехия), TOSOH Bioscience (Япония), YMC (Япония/Германия), Bio-Works (Швеция), SiliSycle (Канада), VICI Valco (Швейцария), Biolab Biosolve (Израиль/Голландия).

- **Техническая поддержка и послепродажный сервис поставленного оборудования проводится с помощью собственной сервисной службы.**
- **Срочная доставка из Европы —товар доставляется до склада заказчика в течение1–2 недель.**
- **Доставка в условиях «холодовой цепи», от «двери до двери», распечатка температурной кривой.**
- **Помимо поставок оборудования, сырья и расходных материалов, консультирование и обучение: консультации и помощь в разработке методов.**
- **Проведение обучающих семинаров по поставляемой продукции.**
- **Обучение специалистов от наших покупателей на производствах наших партнеров.**

ФИЗЛАБПРИБОР предлагает решения по поставке хроматографических систем для любых задач и стадий анализа/очистки

- **Специализированные системы и детекторы для эксклюзионной хроматографии (SEC/GPC/GFC)**
- **Системы системы для ВЭЖХ, с возможностью использования в режиме флеш-хроматографии, в моноблочном или модульном исполнении под задачи заказчика**
- **Системы для аналитической хроматографии: комплектация в широком диапазоне вариантов (скорость потока, детекторы, сэмплеры и т.д.)**
- **Оборудование и колонны для промышленной хроматографии низкого давления**
- **Оборудование и колонны для промышленной хроматографии высокого давления**
- **Колонки любого размера для самостоятельной набивки сорбентами: пластиковые колонки (5-10-15-20 мл), стеклянные колонки для низкого и высокого давления (ID 5–80 мм/ объем 10-5000 мл)**

Больше подробностей на сайте: www.fizlabpribor.ru

ООО «ФИЗЛАБРИБОР» 117587
г.Москва,Варшавское ш.,д. 125Ж, корп.5
Тел: (495)9-888-725 www.fizlabpribor.ru

конфеты, которые мы любим с детства

КОНДИТЕРСКАЯ ФАБРИКА

Жако®

БАЛОВАТЬ - ЛЕГКО!

Телефон горячей линии

8-800-100-35-75

адрес производства
г. Нальчик, ул. 1-й Промпроезд, 14

интернет магазин
www.zhakoshop.ru

сайт
www.cfzhako.ru

инстаграм
zhako.ru

Содержание

стр.
Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Шатохина С.А., Ломовской В.А. 3
ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ГИДРАТАЦИИ НА РЕЛАКСАЦИОННУЮ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЬ СЕГМЕНТАЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ПВС
Аджиева О.А., Денисова Ю.И., Кудрявцев Я.В. 4
СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ АНАЛОГОВ ПОЛИЭТИЛЕНА И ЕГО СОПОЛИМЕРОВ С НОРБОРНЕНОМ ПО СХЕМЕ МЕТАТЕЗИС ОЛЕФИНОВ–ГИДРИРОВАНИЕ
Аксенова Н.А., Савко М.А., Курьянова А.С., Тимашев П.С., Соловьева А.Б. 5
ВЛИЯНИЕ АМФИФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НЕПОРФИРИНОВЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ
Александрова Ю.И., Шурпик Д.Н., Стойков И.И. 6
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОПЛЕНКИ НА ПЛАТФОРМЕ ВОДОРАСТВОРМОГО ТИАПРОИЗВОДНОГО ПИЛЛАР[5]АРЕНА И ВИТАМИНА D3
Анохина Т.С., Раева А.Ю., Борисов И.Л., Василевский В.П., Волков А.В. 7
МАНИПУЛЯТОР НА ОСНОВЕ 3D ПРИНТЕРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛОВОЛОКОННЫХ ПОЛИСУЛЬФОНОВЫХ МЕМБРАН
Анохина Т.С., Борисов И.Л., Юшкин А.А., Ваганов Г.В., Диденко А.Л., Волков А.В. 8
КИНЕТИКА ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИАМИДНОЙ КИСЛОТЫ С РАЗЛИЧНЫМИ ОСАДИТЕЛЯМИ
Анохина Т.С., Борисов И.Л., Василевский В.В., Волков А.В. 9
ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСПРЕСС-МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ ОТРАБОТКЕ УСЛОВИЙ ФОРМОВАНИЯ МЕМБРАН
Анохина Т.С., Борисов И.Л., Василевский В.В., Волков А.В. 10
ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСПРЕСС-МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ ОТРАБОТКЕ УСЛОВИЙ ФОРМОВАНИЯ МЕМБРАН
Антонов Н.С., Добрынин М.В., Исламова Р.М. 11
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ [Pt(ppy)(OAc)(PPh3)] И [Pt(ppy)(NO3)(PPh3)] КАК КАТАЛИЗАТОРЫ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ФИЛЛЕРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКОНОВЫХ РЕЗИН
Ардабьевская С.Н., Миленин С.А., Музафаров А.М. 12
СИНТЕЗ НОВЫХ АЛЛИЛ- И ЭТИЛАЛКОКСИСИЛАНОВ - ИСХОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УНИКАЛЬНЫХ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ
Артамонов Д.В., Дроздов Ф.В., Музафаров А.М. 13
ПОЛУЧЕНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ГУАНИДИНА
Бадикова А.Г., Перепелицина Е.О., Пугачева Т.А., Образцова Н.А., Тарасов А.Е. 14
СИНТЕЗ ТРИБЛОК-СОПОЛИМЕРА ПРОПИЛЕНОКСИДА С ЭТИЛЕНОКСИДОМ
Баймуратова Р.К., Андреева А.В., Джардималиева Г.И., Куркина Е.А. 15
ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОЙ МАТРИЦЫ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ
Балабанов С.В., Перевислов С.Н., Сычев М.М. 16
ПОЛИМЕРНАЯ 3D-ПЕЧАТЬ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ДЕТАЛЕЙ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ
Баранова А.Е., Осовская И.И. 17
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АГАРА ИЗ КРАСНЫХ ВОДОРОСЛЕЙ
Баранова Н.В., Пашина Л.А. 18
КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОЛИМЕРОВ
Барановский Е., Дерябин К., Исламова Р. 19
СИНТЕЗ ПОЛИ(МЕТИЛ-3-(4-ФЕНИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛО)ПРОПИЛСИЛОКСО-СО-ДИМЕТИЛСИЛОКСАНА) ПО РЕАКЦИИ АЗИД-АЛКИНОВОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ
Бардакова К.Н., Холхоев Б.Ч., Минаев Н.В., Фалетров Я.В., Костюк С.В., Бурдуковский В.Ф., Тимашев П.С. 20
ФОТО- И ЛАЗЕРНЫЕ МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ ТРЕХМЕРНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ
Батенькин М.А., Менсов С.Н., Полуштайцев Ю.В. 21
ФОРМИРОВАНИЕ МОНОЛИТНЫХ И ПОРИСТЫХ ОБЛАСТЕЙ В СЛОЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО МОНОМЕРА В СКАНИРУЮЩЕЙ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ
Батенькин М.А., Менсов С.Н., Полуштайцев Ю.В. 22
СОЗДАНИЕ В ПОЛИМЕРИЗУЮЩЕМСЯ СЛОЕ ГРАНИЧАЩИХ МОНОЛИТНЫХ И ПОРИСТЫХ УЧАСТКОВ ПРИ МНОГОКРАТНОМ СКАНИРОВАНИИ ЛУЧОМ
Бауров А.А. 23
АНАЛИЗ МЕТОДОВ СЕКВЕСТРАЦИИ УГЛЕРОДА
Безлепкина К.А., Миленин С.А., Дроздов Ф.В., Майоров В.Ю., Музафаров А.М. 24
АЗИДОПРОПИЛ-ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНЫ
Белова А.С., Кононевич Ю.Н., Ионов Д.С., Ханин Д.А., Сажников В.А., Музафаров А.М. 25
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ МУЛЬТИХРОМОФОРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЛИНЕЙНЫХ СИЛОКСАНОВЫХ МАТРИЦ И ОРГАНИЧЕСКИХ ФЛУОРОФОРОВ С МОНОМЕР-ЭКСИМЕРНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЕЙ
Беляева А.А., Морозова С.М. 26
СОЗДАНИЕ МУЛЬТИСТИМУЛЬНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ
Бойцов Е.П., Благинин С.И., Синьков А.В. 27
ВЛИЯНИЕ ТЕРМОКАМЕРЫ НА 3D ПЕЧАТЬ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМИ ТУГОПЛАВКИМИ ФИЛАМЕНТАМИ
Блохин А.Н., Разина А.Б., Бурсиан А.Э., Теньковцев А.В. 28
ЗВЕЗДООБРАЗНЫЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИ(2-АЛКИЛ-2-ОКСАЗОЛИН)Ы НОВОГО ТИПА НА ОСНОВЕ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОХЛОРИРОВАННЫХ КАЛИКСАРЕНОВ
Богданова Ю.Г., Антонова Л.В. 29
ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТЕЙ И МАТРИКСНЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОСУДИСТЫХ ИМПЛАНТОВ
Богодухова Е.С., Петров П.А. 30
РАЗРАБОТКА СТЕНДА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕЖИМОВ 3D-ПЕЧАТИ ГРАНУЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
Борздун Н.И., Рамазанов Р.Р., Глова А.Д., Ларин С.В., Люлин С.В. 31
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НАПОЛНИТЕЛЯ НА МОРФОЛОГИЮ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИТИОФЕНЫ/АСФАЛЬТЕНЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ
Борисов И.Л., Грушевенко Е.А., Буйнова Е.В., Матвеев Д.Н., Волков В.В. 32
ПОЛОВОЛОКОННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАЛКИЛСИЛОКСАНОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ
Борисов О.В., Лактионов М.Ю., Жулина Е.Б. 33
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЛОБУЛЯРНЫХ БЕЛКОВ С ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫМИ ЩЕТКАМИ
Бородина А.М., Осовская И.И. 34
МОДИФИКАЦИЯ КСАНТАНОВОЙ КАМЕДИ
Борукаев Т.А., Маламатов А.Х. 35
ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНОГО ОЛИГОЭФИРА НА ОСНОВЕ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ, ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И БУТАНДИОЛА-1,4 С ЗАДАННОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ
Борукаев Т.А., Китиева Л.И., Шаов А.Х., Кяров А.А. 36
ВЛИЯНИЕ $MgO{\bullet}Sb_2O_5$ НА ОГНЕСТОЙКОСТЬ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАБЕЛЬНОГО ПВХ-ПЛАСТИКАТА

Борукаев Т.А., Отарова Р.М., Саламов А.Х., Орлов А.В. 37
НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИСОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ БЕНЗИЛИДЕН-М-ФЕНИЛЕНДИАМИНОВ
Бугров А.Н., Васильев Б.В., Павлова А.А., Смыслов Р.Ю., Ваганов Г.В., Смирнова В.Е., Попова Е.Н. 38
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ НА ОСНОВЕ СЕГМЕНТНЫХ ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИН И НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТОВ
Будаев А.В., Мельникович И.Н., Мельниченко В.Э., Емельянов Н.А. 39
АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ЛОКАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВУХСЛОЙНОГО КОМПОЗИТА ПОЛИАНИЛИН-ПОЛИСТИРОЛ/P(VDF-TRFE)
Буинов А.С., Гафарова Э.Р., Холхоев Б.Ч., Бурдуковский В.Ф., Гребеник Е.А., Бардакова К.Н., Верясова Н.Н., Кошелева Н.В., Шавкута Б.С., Курьянова А.С., Тимашев П.С. 40
ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ БИОСОВМЕСТИМЫЕ ХИТОЗАН/ГРАФЕНОВЫЕ КОМПОЗИТЫ
Бурдуковский В.Ф. 41
ПЕРЕГРУППИРОВКИ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ С АЗОМЕТИНОВОЙ СВЯЗЬЮ
Ваганов Г.В., Иванькова Е.М., Диденко А.Л., Попова Е.Н., Елоховский В.Ю., Юдин В.Е. 42
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ
Ваганов Г.В., Иванькова Е.М., Юдин В.Е. Ваганов В.В. 43
ВЛИЯНИЕ ТИПА УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРИМИДНЫХ ВОЛОКОН
Васильева А.П., Осовская И.И. 44
ПЛЕНКООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ГУАРОВОЙ КАМЕДИ
Веретенникова Е.А., Пестов А.В. 45
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХИТОЗАНА С АЦЕТОНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫМИ
Власов В.В., Трутнев П.А. 46
ИССЛЕДОВАНИЕ АНИЗОТРОПИИ СВОЙСТВ ТЕСТОВЫХ ОБРАЗЦОВ НА ОСНОВЕ PETG, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ 3D ПЕЧАТИ
Войтик А.Е., Капашаров А.Т., Костин А.Ю., Кнерельман Е.И. 47
ОРГАНИЧЕСКИЕ АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ: ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ
Воронина С.Ю., Семенуха О.В., Симунин М.М., Шалыгина Т.А. 48
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕНЗОРЕЗИСТИВНОГО ЭФФЕКТА СИЛИКОНОВОГО НАНОКОМПОЗИТА
Вышиванная О.В., Насимова И.Р., Кожунова Е.Ю. 49
ТЕРМО- И pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МИКРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ СЕТОК ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ
Галиновский А.Л., Чжэньюань Цзя, Цыпышева С.Н., Терновских К.А., Рябенкова С.А., Ерохин С.А. 50
НОВЫЕ МЕТОДЫ И ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ УГЛЕПЛАСТИКОВ
Галынская К.С., Минеева К.О., Серхачева Н.С., Черникова Е.В., Азизов А.С. 51
ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПРЕКУРСОРОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И СТИРОЛА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ГЕТЕРОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
Гасымова Ф.И., Агамалиев З.З., Расулов Ч.К. 52
АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ МЕТИЛЦИКЛОАЛКИЛФЕНОЛОВ АМИНОЭТИЛНОНИЛИМИДАЗОЛИНОМ
Глазкова М.Е., Медведева А.С., Гудырина М.А., Агеева Т.А. 53
ОСОБЕННОСТИ ВВЕДЕНИЯ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАТОРОВ В ПОЛИКАРБОНАТНЫЕ ПЛЕНКИ
Говорун Е.Н., Рудяк В.Ю. 54
МИКРОФАЗНОЕ РАССЛОЕНИЕ СТИТИСТИЧЕСКИХ МУЛЬТИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
Голованова О.А. 55
НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ
Голубев Г.С., Бахтин Д.С., Борисов И.Л., Волков А.В. 56
НОВЫЕ НАНОПОРИСТЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПТМСП, МОДИФИЦИРОВАННОГО СВЕРХСШИТЫМ ПОЛИСТИРОЛОМ
Голубев Г.С., Балынин А.В., Новицкий Э.Г., Макаев С.В., Борисов И.Л. 57
РЕГЕНЕРАЦИЯ ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ МЕТОДОМ ТЕРМОПЕРВАПОРАЦИИ С ПОРИСТЫМ КОНДЕНСЕРОМ
Голубев Г.С., Макаев С.В., Калмыков Д.О., Еремеев И.С., Шалыгин М.Г., Борисов И.Л., Василевский В.П., Волков А.В. 58
НОВЫЙ ТЕРМОГРАДИЕНТНЫЙ СПОСОБ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ
Гончаренко Д.В., Кобыхно И.А., Ваганов Г.В., Толочко О.В. 59
ВЛИЯНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВОЙ САЖИ НА АДГЕЗИЮ МЕТАЛЛ - ПОЛИМЕР В МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИКОВ
Горбатова В.Н., Дударева Т.В., Красоткина И.А., Никольский В.Г., Наумова Ю.А., Полоник В.Д., Егоров Д.Ю. 60
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СБС И АПДДР НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ
Горбачев С.А., Зуев В.В. 61
СИНТЕЗ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДИМЕРОВ ПОЛИУРЕТАНЦИАНОБИФЕНИЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФАЗОВОГО ПОВЕДЕНИЯ
Гордеева И.В., Дударева Т.В., Красоткина И.А., Никольский В.Г., Наумова Ю.А., Синкевич М.Ю., Лобачев В.А. 62
МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОЦЕНКИ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОРОШКОВЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
Горшкова М.Ю., Волкова И.Ф., Григорян Э.С. 63
ГИДРОГЕЛИ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ С ПОЛИМЕРНЫМИ КИСЛОТАМИ ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ.
Горшкова Р.М., Слободова Д.А., Панков С.А., Новосёлов Н.П. 64
КРИОФИЛАКТИЧЕСКИЕ СРЕДЫ НА ОСНОВЕ ПЕКТИНОВЫХ ОЛИГОСАХАРИДОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ
Грехнёва Е.В., Любимова М.А., Кудрявцева Т.Н., Шериева М.Л., Ефанов С.А. 65
АЛЬГИНАТ КАЛЬЦИЯ, КАК ОСНОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ МЕДИЦИНСКИХ ПОКРЫТИЙ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ
Грехнёва Е.В., Кудрявцева Т.Н., Жаббарова А.Ш., Кометиани И.Б. 66
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СПОСОБОВ СОЗДАНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ НАПРАВЛЕННОГО ДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
Гришин Д.Ф. 67
КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ
Гришин И.Д., Стахи С.А., Гришин Д.Ф. 68
КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С ПЕРЕНОСОМ АТОМА В СИНТЕЗЕ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ СОПОЛИМЕРОВ ОСНОВЕ АКРИЛОНИТРИЛА
Давлетбаева А.Р., Закиров И.Н., Сазонов О.О., Давлетбаева И.М. 69
ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПАРОПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН
Давлетбаева И.М., Джаббаров И.М., Зарипов И.И., Гумеров А.М., Давлетбаев Р.С. 70
СШИТЫЕ (ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАН-ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОКСИД)-ПОЛИИЗОЦИАНУРАТНЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ ДЛЯ СОРБЦИИ И МЕМБРАННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ
Дворянкин А.О. 71
АНАЛИЗ МЕТОДОВ 3D ПЕЧАТИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ЛИТЬЕВОМ ПРОИЗВОДСТВЕ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МАСТЕР-МОДЕЛЕЙ

Демина Т.С., Курьянова А.С., Больбасов Е.Н., Бикмулина П.Ю., Ефремов Ю.М., Кошелева Н.В., Твердохлебов С.И., Тимашев П.С., Акопова Т.А. 72
НЕТКАНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ХИТОЗАНА С ПОЛИЭФИРАМИ ДЛЯ РЕГЕНЕРАТИВНОЙ МЕДИЦИНЫ
Дериков Я.И., Мерекалов А.С., Ежов А.А., Кудрявцев Я.В. 73
УПОРЯДОЧЕНИЕ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА И ВИНИЛПИРИДИНА В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ
Дерябин К.В., Исламова Р.М. 74
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ И ПИРИДИН-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИСИЛОКСАНОВ
Диденко А.Л., Смирнова В.Е., Ваганов Г.В., Камалов А.М., Попова Е.Н., Кузнецов Д.А., Юдин В.Е., Кудрявцев В.В. 75
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СЕГМЕНТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ, СОДЕРЖАЩИХ ЗВЕНЬЯ ПОЛИУРЕТАНОВ И ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИИМИДОВ
Диденко А.Л., Смирнова В.Е., Ваганов Г.В., Иванов А. Г, Попова Е.Н., Кузнецов Д.А., Светличный В.М., Юдин В.Е., Кудрявцев В.В. 76
ДИНАМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МУЛЬТИБЛОЧНЫХ СОПОЛИ(УРЕТАН-ИМИДОВ), ПРОЯВЛЯЮЩИХ ДЕМПФИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА
Дмитриева Е.С., Панкратова Е.Е. ,Анохина Т.С., Винокуров В.А., Волков А.В. 77
СШИТЫЙ АЛЬГИНАТ НАТРИЯ КАК МЕМБРАННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ НАНОФИЛЬТРАЦИИ В ПРОТОННЫХ И АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ
Добрынин М.В., Исламова Р.М. 78
ФЕНИЛПИРИДИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ(II) И ИРИДИЯ(III) ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СШИТЫХ ПОЛИСИЛОКСАНОВ С ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ СВОЙСТВАМИ
Долбин И.В., Магомедов Гус.М., Магомедов Гас.М., Козлов Г.В. 79
ПЛАСТИЧНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ/ОКСИД ГРАФЕНА СО СЛОЕВОЙ СТРУКТУРОЙ
Дроздов Ф.В., Рыжков А.И., Тарасенков А.Н., Миленин С.А., Ардабьевская С.Н., Демченко Н.В., Бузин М.И., Музафаров А.М. 80
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ СИНТЕЗА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ
Дулмаев С.Э., Давлетбаева И.М., Клинов А.В., Фазлыев А.Р., Сазонов О.О., Малыгин А.В. 81
ПЕРВАПОРАЦИОННЫЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ АМИНОЭФИРОВ БОРНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ СПИРТОВ
Ершова Т.О., Анисимов А.А., Щеголихина О.И., Никифорова Г.Г., Бузин М.И., Музафаров А.М. 82
ИССЛЕДОВАНИЕ КОНДЕНСАЦИИ ФЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ СИЛАНОЛОВ И СИЛОКСАНОЛОВ В СРЕДЕ АММИАКА
Жиганшина Э.Р.1, Арсеньев М.В., Кольмагин Д.А., Чубич Д.А., Чесноков С.А., Витухновский А.Г. 83
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ФОТОИНИЦИАТОРЫ ДЛЯ НАНОЛИТОГРАФИИ
Жигарев В.А., Грингольц М.Л., Лахтин В.Г., Финкельштейн Е.Ш. 84
СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ НОВЫХ МОНО- И БИС- ТРИМЕТИЛСИЛИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИ(ТРИЦИКЛО[4.2.2.0^{2,5}]ДЕКА-3,9-ДИЕНОВ)
Закиров И.Н., Давлетбаева И.М., Сазонов О.О., Клинов А.В., Фазлыев А.Р., Малыгин А.В. 85
ПЕРВАПОРАЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ИОНОМЕРНЫХ ПОЛИОЛОВ
Захарова Д.З., Локьяева З.А., Павлов А.А., Полежаев А.В. 86
НОВЫЕ УДЛИНИТЕЛИ ЦЕПЕЙ ДЛЯ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ
Захарова Н.В., Московских О.О., Зелинский С.Н., Шилова А.Н., Стрелова М.С. 87
ТЕРМО- И pH-ЛАБИЛЬНЫЕ ИМИДАЗОЛСОДЕРЖАЩИЕ (СО)ПОЛИМЕРЫ С ТОНКО НАСТРАИВАЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ В НЕЙТРАЛЬНОЙ ОБЛАСТИ pH СРЕДЫ
Зеленцова Е.В., Пошина Д.Н. 88
СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ПАКЛИТАКСЕЛА
Зидан О.Д. 89
КОМПОЗИТНАЯ МЕМБРАНА НА ОСНОВЕ ПВДФ / ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ В МЕМБРАННОМ БИОРЕАКТОРЕ (МБР)
Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. 90
МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЁНОК ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА В РАЗРЯДЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА
Зорин И.М., Зорина Н.А., Фетин П.А. 91
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АМФИФИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ – ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА И СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ
Зюзин А.М., Карпеев А.А., Янцен Н.В., Родионова Е.В. 92
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА
Иванов И.В., Кашина А.В., Богорад Н.Н., Мелешко Т.К., Якиманский А.В. 93
АМФИФИЛЬНЫЕ МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЩЕТКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДА
Иванова А.С., Полоцкий А.А. 94
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАЗВОРАЧИВАНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЫ АМФИФИЛЬНОГО ГРЕБНЕОБРАЗНОГО СОПОЛИМЕРА
Иванькова Е.М., Добровольстка И.П., Касаткин И.А., Дресвянина Е.Н., Юдин В.Е. 95
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА
Иванькова Е.М., Ваганов Г.В., Касаткин И.А., Попова Е.Н., Юдин В.Е. 96
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИИМИДНЫХ ВОЛОКОН, НАПОЛНЕННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ
Иванькова Е.М., Касаткин И.А., Москалюк О.А., Юдин В.Е. 97
ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА
Иванькова Е.М., Касаткин И.А., Юдин В.Е. 98
ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ СО СВОЙСТВАМИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВОЛОКОН ПЭВП, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ
ИстоминаТ.С., Лебедева Е.А., Астафьева С.А., Трухинов Д.К., Ильиных Г.В., Слюсарь Н.Н. 99
ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СОЛЬВОЛИЗА НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗВЛЕЧЕННОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА
Калабин А.Л. 100
ОЦЕНКА ВРЕМЕНИ ПОЛНОГО ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ФОРМОВАНИИ ПРЕКУРСОРА ПАН ВОЛОКНА
Калмыков Д.О., Макаев С.В., Еремеев И.С., Голубев Г.С., Борисов И.Л., Василевский В.П., Волков В.В. 101
НОВЫЙ ИСПАРИТЕЛЬНО-ЭКСТРАКЦИОННЫЙ МЕМБРАННЫЙ ПРОЦЕСС ИЗВЛЕЧЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ ИЗ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ВОД
Камалиев И.Ф., Ткачева Е.Н., Трифонова О.М. 102
ПОЛУЧЕНИЕ УДАРОПРОЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА С БАЛАНСОМ ОПТИЧЕСКИХ И ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ
Капашаров А.Т., Малков Г.В., Гарифуллин Н.О., Черняев Д.А., Шахмурзова К.Т., Хаширова С.Ю., Бадамшина Э.Р. 103
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК СУПЕРКОНСТРУКЦИОННЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ НА СВОЙСТВА ЭПОКСИАНГИДРИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО
Кашина А.В., Иванов И.В., Мелешко Т.К., Богорад Н.Н., Якиманский А.В. 104
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННО-ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫЕ СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДА С БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ ПОЛИ(ε-КАПРОЛАКТОНА)

Каримуллин И.И., Тимошина Ю.А., Вознесенский Э.Ф. 105
ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
Ким Э.Е., Кононевич Ю.Н., Высочинская Ю.С., Ханин Д.А., Щеголихина О.И., Музафаров А.М. 106
ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПДМС И ОРГАНОЕВРОПИЙСИЛОКСАНА
Кирилэ Т.Ю., Блохин А.Н., Козина Н.Д., Теньковцев А.В., Филиппов А.П. 107
ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В РАСТВОРАХ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПСЕВДО-ПОЛИПЕПТОИДОВ
Киселевич В.В. 108
ФУНКЦИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ
Кичигина Г.А., Кущ П.П., Кирюхин Д.П., Шульга Ю.М. 109
РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА.
Клокова К.С., Миленин С.А., Ардабьевская С.Н., Дроздов Ф.В., Бузин М.И., Музафаров А.М. 110
СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ДИАМИДОВ УНДЕЦЕНОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА
Князева Н.А., Гришин И.Д. 111
ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОТИАЗИНА И ФЕНОКСАЗИНА В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ФОТОКОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛАТОВ
Кобыхно И.А., Толочко О.В., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю. 112
ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА
Ковылин Р.С., Журавлев В.И., Шишкин А.Ю., Смирнов В.Ф., Чесноков С.А. 113
ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ ФОТОПОЛИМЕРОВ ИЗ ДИМЕТАКРИЛАТА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ВИСМУТСОДЕРЖАЩИЕ ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ
Кожунова Е.Ю., Рудяк В.Ю., Петерс Г.С., Ли К., Шибаяма М., Вышиванная О.В., Насимова И.Р., Чертович А.В. 114
МИКРОФАЗНОЕ РАССЛОЕНИЕ В МИКРОГЕЛЯХ НА ОСНОВЕ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ СЕТОК
Козина Н.Д., Блохин А.Н., Кирилэ Т.Ю., Разина А.Б., Теньковцев А.В. 115
СИНТЕЗ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИ(2-ОКСАЗОЛИН)ОВ И ПОЛИ(2-ОКСАЗИН)ОВ НОВОГО ТИПА С КАЛИКС[4]АРЕНОВЫМ ЦЕНТРОМ ВЕТВЛЕНИЯ
Колесников Т.И., Цегельская А.Ю., Дутов М.Д., Кузнецов А.А. 116
СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЛИГОИМИДОВ С ПРОПАРГИЛОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ
Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Малаховский С.С., Горбунова И.Ю. 117
СВЯЗУЮЩЕЕ ДЛЯ УГЛЕПЛАСТИКОВ С ПОВЫШЕННОЙ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬЮ
Котенко Н.П., Кашпарова В.П., Котенко А.О., Селивёрстова А.А. 118
ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ
Краснопеева Е.Л., Меленевская Е.Ю., Клапшина Л.Г., Балалаева И.В., Якиманский А.В. 119
СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЩЕТОК С ОСНОВНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ ЦЕПЬЮ И БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ
Красова А.С., Тарабукина Е.Б., Филиппов А.П. 120
ТЕРМО- И pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ СОПОЛИМЕРА N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА С МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНО-СОЛЕВОМ РАСТВОРЕ
Кропотова Л.Н., Мочалова А.Е. 121
ОБРАТИМОЕ ВОДОПОГЛОЩЕНИЕ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ХИТОЗАНА С АКРИЛАМИДОМ И НАТРИЕВОЙ СОЛЬЮ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ
Куготова А.М., Таова Э.Ю., Кунижев Б.И. 122
ПРОЦЕСС РАЗРУШЕНИЯ И ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ОРГСТЕКЛА ПРИ ДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
Кузнецов В.А., Федоров А.А., Гапич Д.И., Чухарева А.С., Холхоев Б.Ч., Буинов А.С., Бурдуковский В.Ф. 123
ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОНИКИ – ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ
Кузнецова А.С., Яппарова Г.В., Мехряков А.Я., Волков С.В. 124
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОПАНТОВ НА ЭЛЕКТРОПАРАМЕТРЫ АЛЮМИНИЕВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ PEDOT:PSS
Кумыков Р.М., Иттиев А.Б., Бамбетова К.В. 125
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РАСТВОРИМЫХ, ТЕРМО – И ОГНЕСТОЙКИХ ПОЛИЭФИРНАФТИЛИМИДОВ НА ОСНОВЕ БИС(4-НИТРОНАФТИЛИМИД)АРИЛЕНОВ
Кумыков Р.М., Иттиев А.Б., Бамбетова К.В. 126
НОВЫЕ ПОЛИНАФТИЛИМИДЫ С УЛУЧШЕННОЙ ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОСТЬЮ В ИЗДЕЛИЯ
Курданова Ж.И., Шахмурзова К.Т., Байказиев А.Э., Жанситов А.А., Мусов И.В., Хаширова С.Ю. 127
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СМАЧИВАНИЯ СТЕКЛОВОЛОКНА ОЛИГОФЕНИЛЕНСУЛЬФИДСУЛЬФОНОМ
Кяров А.А., Хочуев И.Ю., Шидова М.А. 128
СИСТЕМЫ $(NH_4)_2MoO_4$ – н-C_3H_7OH – H_2O ПРИ 25 °С
Кяров А.А., Хочуев И.Ю., Хатажукова М.Ж. 129
РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМЕ Na_2MoO_4 – $Na_2C_2O_4$ – H_2O
Кяров А.А., Хочуев И.Ю., Апекова А.А. 130
РАСТВОРИМОСТЬ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ МОЛИБДАТ НАТРИЯ – БУТИЛОВЫЙ СПИРТ – ВОДА ПРИ 25 °С
Ламашвили Л.С., Такова Д.Х., Давыдова В.В., Дубовицкая Л.Л., Хаширова С.Ю. 131
СИНТЕЗ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА НА ОСНОВЕ П-ДИБРОМБЕНЗОЛА
Лебедев О.А., Григорьева А.О., Зайцев С.Д. 132
ПСЕВДОЖИВАЯ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С ФТОРАКРИЛАТАМИ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ
Лебедева Е.А., Астафьева С.А., Истомина Т.С., Трухинов Д.К., Корнилицина Е.В., Ильиных Г.В., Слюсарь Н.Н. 133
ПРИМЕНЕНИЕ РЕГЕНЕРИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
Леньшина Н.А., Арсеньев М.В., Батенькин М.А., Чесноков С.А. 134
ОПТИЧЕСКАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ТРЁХМЕРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ОБЪЕКТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХИНОНСОДЕРЖАЩИХ ФОТОИНИЦИИРУЮЩИХ СИСТЕМ
Лесняк Л.И., Языев Б.М., Литвинов С.В. 135
СРАВНЕНИЕ НАПРЯЖЁННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВРАЩАЮЩЕГО ПОЛИМЕРНОГО ТЕЛА В НЕЛИНЕЙНОЙ И ЛИНЕАРИЗОВАННОЙ ПОСТАНОВКАХ
Липин В.А., Софронова Е.Д. 136
СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К ОТБЕЛКЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННЫХ ПОРОД
Липин В.А., Федоскин И.А. 137
ФЕРМЕНТ ЛИПАЗА - ПЕРСПЕКТИВЫ ЭФФЕКТИВНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ОТБЕЛКЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
Липин В.А., Суставова Т.А. 138
УДАЛЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИАМФОЛИТНЫМИ ГИДРОГЕЛЯМИ
Липин В.А., Горкина Т.Е., Суставова Т.А. 139
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПОЛИАМФОЛИТ-АМФОТЕРНЫЙ ПАВ

Липкин М.С., Пожидаева С.А., Стрельников В.В., Иванова Т.Г., Любченко С.Н., Данюшина Г.А. 140
ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ВОДОПОГЛОЩАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ПОЛИКАПРОЛАКТАМА
Лупицкая Ю.А., Ярошенко Ф.А., Тимушков П.В., Филоненко Е.М. 141
ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСУРЬМЯНЫМИ КИСЛОТАМИ
Магомедов Гас.М., Магомедов Гус.М., Долбин И.В., Козлов Г.В. 142
МОДЕЛИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК (НАНОВОЛОКОН) КАК МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛУБКОВ - ПАРАМЕТРЫ РАСТВОРИМОСТИ
Майоров В.Ю., Тапехина П.Н., Безлепкина К.А., Дроздов Ф.В., Миленин С.А., Музафаров А.М. 143
НОВЫЕ АЗИДОПРОПИЛСИЛОКСАНЫ, ОТВЕРЖДАЕМЫЕ СИЛОКСАНОВЫМИ ОЛИГОМЕРАМИ С АЛКИННОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ГРУППОЙ
Малкандуев Ю.А., Джалилов А.Т., Кокоева А.А. 144
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ САМОПРОИЗВОЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N,N-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С БЕНЗОЛОМ И *П*-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТАМИ
Малкандуев Ю.А., Джалилов А.Т., Бегиева М.Б., КокоеваА.А. 145
ПОЛУЧЕНИЕ ПРОТОНИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N,N-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА И АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОКИСЛОТ
Малкандуев Ю.А., Джалилов А.Т., Бегиева М.Б., Кокоева А.А. 146
МЕХАНИЗМ САМОПРОИЗВОЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N,N-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА И СУЛЬФОКИСЛОТ В СРЕДЕ РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ
Мамхегов Р.М., Мурзаканова М.М., Шабаев А.С., Хаширова С.Ю. 147
«ОТВЕРЖДЕНИЯ» ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА
Матвеев Д.Н., Борисов И.Л., Василевский В.П. 148
ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛА НА ТОКИ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО РАЗРЯДА ЧЕРЕЗ МЕМБРАНЫ С ЗАДАННЫМ РАЗМЕРОМ ПОР
Матвеев Д.Н., Василевский В.П. 149
ВЛИЯНИЕ КОНСТРУКТИВНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМОВОЧНОЙ ФИЛЬЕРЫ НА ПАРАМЕТРЫ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИСУЛЬФОНА
Матвеев З.А., Холхоев Б.Ч., Бурдуковский В.Ф. 150
РАЗРАБОТКА НОВЫХ ФОТОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ
Манафов М.А., Халилова С.М., Джафаров В.Д., Шарифова М.Т., Гаджиева Э.М., Гурбанова Г.Ю. 151
НАПОЛНЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
Махмутова Л.И., Шурпик Д.Н., Стойков И.И. 152
ЗАМЕЩЁННЫЕ ПИЛЛАР[5]АРЕНЫ КАК НОВЫЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ БЛОКИ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ
Машуков Н.И. 153
АДАПТИВНЫЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ
Машуков Н.И. 154
АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННОГО НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПЭВП
Машуков Н.И., Кяров А.А. 155
МЕХАНИЗМ УСИЛЕНИЯ АДГЕЗИИ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ
Машуков Н.И., Кяров А.А. 156
ЭФФЕКТ "ДВОЙНОЙ" НАНОТЕХНОЛОГИИ ПРИ МОДИФИКАЦИИ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ТЕРМОПЛАСТОВ КАК СТУПЕНЧАТАЯ ПЕРКОЛЯЦИОННАЯ СИСТЕМА
Мельникова С.Д., Ларин С.В. 157
МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ
Мельниченко В.Э., Кудрявцева Т.Н., Кудрявцев Т.А., Екимченко М.А., Суржикова К.Д. 158
СИНТЕЗ НОВЫХ МОНОМЕРОВ НА ОСНОВЕ 6-(2-ГИДРАЗИНИЛИДЕН-2-ФЕНИЛЭТИЛ)-6Н-ИНДОЛ[2,3-В]ХИНОКСАЛИНА
Мигулин Д., Миленин С., Черкаев Г., Зезин А., Музафаров А. 159
ВЫСОКОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ТРИАЗОЛ- ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНЫ РАЗВЕТВЛЁННОГО СТРОЕНИЯ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ
Минаев Н.В. 160
ЛАЗЕРНЫЕ АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ ФУКНЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ БИОМЕДИЦИНЫ И ФОТОНИКИ
Минаева Е.Д., Файзуллин А.Л., Минаев Н.В. 161
ФОРМИРОВАНИЕ ТРЕХМЕРНЫХ СТРУКТУР ИЗ ПОЛИЛАКТИДА МЕТОДОМ ПОВЕРХНОСТНО-СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЕКАНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРИИМПЛАНТНОГО ФИБРОЗА
Миняйло Е.О., Крылов Ф.Д., Анисимов А.А., Темников М.Н., Перегудов А.С., Щеголихина О.И., Музафаров А.М. 162
СИНТЕЗ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ТЕЛЕХЕЛЕВЫХ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ В СРЕДЕ АММИАКА
Момзякова К.С., Казаков Я.В., Пуляева М.А., Канарский А.В., Дебердеев Т.Р., Александров А.А., Дебердеев Р.Я. 163
ИССЛЕДОВАНИЕ БУМАГООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ СОЛОМЫ ОВСА И ЛЮЦЕРНЫ
Морозова С.М., Стаценко Т. Г., Ермолаев Г.А., Гец Д.С., Колчанов Д.С., Полежаев А.В., Волков В.С. 164
ФОРМИРОВАНИЕ ГРАДИЕНТА ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ В ПОЛИ(ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ)
Москалюк О.А., Вольнова Д.В, Цобкалло Е.С. 165
РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ НАХОЖДЕНИЯ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПЕРКОЛЯЦИОННОГО ПРОЦЕССА В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАХ С АНТИСТАТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ
Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Санакоева М.О. 166
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ПОЛИФЕНИЛЕДИПИРРОЛОВ
Мусов И.В., Слонов А.Л., Жанситов А.А., Курданова Ж.И., Хаширова С.Ю. 167
ОЦЕНКА ОСТАТОЧНОЙ ДЛИНЫ ДИСКРЕТНЫХ УГЛЕВОЛОКОН В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПЭИ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ
Нагиева М.В., Гейдарли Г.З. 168
СИНТЕЗ МЕТИЛЦИКЛОАЛКИЛАЦЕТОФЕНОНОВ
Назмутдинова В.А, Александрова Ю.И., Шурпик Д.Н., Мостовая О.А., Стойков И.И. 169
ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ МЕТАЛЛО-СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКОЙ ПЛАТФОРМЫ ПИЛЛАР[5]АРЕНА И КАТИОНОВ d-МЕТАЛЛОВ
Нащекин А.В., Лихачев А.И., Луконина О.А., Сироткина М. Ю., Нащекина Ю.А. 170
КОМПОЗИТНЫЕ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ КОЛЛАГЕНОВ РАЗНЫХ ТИПОВ ДЛЯ ЗАДАЧ ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ
Нащекина Ю.А., Трусова Н.А., Консон В.А., Нащекин А.В., Никонов П.О. 171
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ЗАДАЧ ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ
Негров Д.А., Путинцев В.Ю. 172
ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ НИЗКОЧАСТОТНОЙ МОДУЛЯЦИИ НА СВОЙСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА
Низамов А.А., Давлетбаева И.М., Баймуратова Г.Р., Юдина А.В., Ярмоленко О.В., Сазонов О.О. 173
ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ИОНОМЕРЫ В КАЧЕСТВЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ ГЕЛЬ-ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Низина Т.А., Низин Д.Р., Канаева Н.С., Порватова А.А., Березенцева А.А. 174
КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА КИНЕТИКИ НАКОПЛЕНИЯ ПОВРЕЖДЕНИЙ В СТРУКТУРЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ НАТУРНЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ И РАСТЯГИВАЮЩИХ НАГРУЗОК
Новикова (Захарова) М.В., Рубан А.А., Костин А.А. 175
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЖИРА ЛИЧИНОК ЧЕРНОЙ ЛЬВИНКИ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК БИОКОМПОЗИТА КАЗЕИНАТ НАТРИЯ/АГАР-АГАР/ГЛИЦЕРИН
Обверткин И.В., Пасечник К.А., Власов А.Ю. 176
РАЗМЕРОСТАБИЛЬНЫЕ ГИБРИДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
Омарова В.П., Родионова А.П., Пестов А.В. 177
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИЭПИХЛОРГИДРИНА С ТИОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ
Орлова А.М., Цегельская А.Ю., Алентьев А.Ю., Кузнецов А.А. 178
НОВЫЕ ПОЛИЭФИРИМИДЫ НА ОСНОВЕ ДИЭТИЛТОЛУИЛЕНДИАМИНА: СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА
Панкратьев Д.Д. 179
ВЫБОР МЕТОДОВ И МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ РЕБЕР ЖЕСТКОСТИ В КУЗОВНЫХ ДЕТАЛЯХ МАШИН, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
Пачалкина Е.С., Полевая В.Г., Голубева И.А., Хотимский В.С. 180
СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ 1,2-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИАЦЕТИЛЕНОВ С ПОВЫШЕННОЙ СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ МЕМБРАННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ CO_2
Перец Р.В., Цыбань И.К., Евсеев Р.В., Крахоткина Е.В. 181
AB INITIO РАСЧЕТ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРИСТОГО ПОЛИМЕРА
Перец Р.В., Поесков Л.К., Евсеев Р.В., Новикова Е.Н. 182
AB INITIO РАСЧЕТ АДСОРБЦИИ ПОЛИПИРРОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФЕНА
Петрова Т.В., Полежаев А.В., Солодилов В.И. 183
ВЛИЯНИЕ ФУРФУРИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИПОЛИСУЛЬФОНОВЫХ МАТРИЦ
Пискарев М.С., Гильман А.Б., Скрылева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гатин А.К, Кузнецов А.А. 184
МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ
Платонова Е.О., Полежаев А.В. 185
ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ ОБРАТИМЫХ КОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
Поесков Л.К., Цыбань И.К., Евсеев Р.В., Винокурский Д.Л., Кононова Н.В. 186
РАСЧЕТ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ПРОВОДЯЩЕМ ПОЛИМЕРЕ PEDOT
Поляков И.В., Ваганов Г.В., Юдин В.Е., Иванькова Е.М., Попова Е.Н., Елоховский В.Ю. 187
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ FDM-ПЕЧАТИ, НА ОСНОВЕ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА
Полякова П.М., Андреев А.Н., Олихова Ю.В., Рудакова Н.А. 188
ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ
Попрядухин П.В., Юкина Г.Ю., Сухорукова Е.Г., Юдин В.Е. 189
БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЕ ТРУБЧАТЫЕ ИМПЛАНТЫ НА ОСНОВЕ МИКРОВОЛОКОН ИЗ ПОЛИ(L-ЛАКТИДА) ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ НЕРВОВ
Попрядухин П.В., Юкина Г.Ю., Сухорукова Е.Г., Добровольская И.П. 190
БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЕ ХИТИНОВЫЕ ВОЛОКНА ДЛЯ ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ
Попырина Т.Н., Свидченко Е.А., Демина Т.С., Акопова Т.А. 191
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЗАГРУЗКИ И ВЫСВОБОЖДЕНИЯ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ НОСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ
Пулялина А.Ю., Файков И.И., Ростовцева В.А., Дубовенко Р.Р., Полоцкая Г.А. 192
ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ И ГЛУБОКИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ, ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД
Ржевская Е.В., Хаширова С.Ю. 193
ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА RADEL
Родченко С.В., Миленин С.А., Курлыкин М.П., Теньковцев А.В., Филиппов А.П. 194
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ САМООРГАНИЗАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АМФИФИЛЬНЫХ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ С ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОЙ ОСНОВНОЙ ЦЕПЬЮ И БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ ПОЛИ-2-ИЗОПРОПИЛ-2-ОКСАЗОЛИНА
Родыгин К.С., Метляева С.А., Лоцман К.А., Самойленко Д.Е. 195
ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ТЕРПЕНОЛОВ И КАРБИДА КАЛЬЦИЯ
Ростовцева В.А., Полоцка Г.А., Минич Я.А., Силюков О.И., Пулялина А.Ю. 196
НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СЛОИСТЫМИ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫМИ ОКСИДАМИ, ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ЦЕННЫХ ПРОДУКТОВ ИЗ ВОДНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ
Рудяк В.Ю., Кожунова Е.Ю., Гаврилов А.А., Гумеров Р.А., Чертович А.В. 197
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МИКРОГЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ОСАДИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
Рыжков А.И., Дроздов Ф.В., Черкаев Г.В., Музафаров А.М. 198
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВОГО КЛАССА АМФИФИЛЬНЫХ КАРБОСИЛАНОВЫХ ЯНУС-ДЕНДРИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
Сазонов О.О., Давлетбаева И.М., Давлетбаев Р.С. 199
ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ИОНОМЕРЫ НА ОСНОВЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСИХ СОЕДИНЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ
Сапегин Д.А., Захарова Н.В., Кручинина Е.В., Кононова С.В. 200
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТРИЭТИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ БЛОК-СО-ПОЛИИМИД-СУЛЬФОКИСЛОТ МЕТОДАМИ СТАТИЧЕСКОГО И ДИНАМИЧЕСКОГО СВЕТОРАССЕЯНИЯ
Сафонов А.Н., Корниенко П.В., Ширшин К.В., Зайцев С.Д. 201
КОНСТРУКЦИОННЫЕ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫЕ ПЕНОПЛАСТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
Свиридов А.С., Лопатина Ю.А., Тужилин С.П. 202
ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ТЕХНИКИ МЕТОДОМ 3D-ПЕЧАТИ НА ПРИМЕРЕ ОПЫТА НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ИНСТИТУТА «ФГБНУ ФНАЦ ВИМ»
Сгонов Н.М. 203
АДДИТИВНОЕ ПРОИЗВОДСТВО ИЗДЕЛИЙ ИЗ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ КЕРАМИКИ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ
Седова Ю.К., Минаева С.А., Черненок Т.В., Минаева Е.Д., Демина Т.С., Минаев Н.В. 204
МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ВНУТРИ ГИБРИДНЫХ МИКРОЧАСТИЦ
Семенов С.А., Сапрыкин Р.В., Пронин А.С., Джардималиева Г.И. 205
НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ КОБАЛЬТ И НИКЕЛЬ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
Сергеев А.Ю., Демичев В.И., Мотова Т.А., Михайловский К.В. 206
ПОЛИМЕР-КОМПОЗИТНЫЕ ЕМКОСТИ (ТИП IV) С ВЫСОКИМ МАССОВЫМ СОВЕРШЕНСТВОМ
Симонова М.А., Непомнящая М.И., Зеленцов М.Д., Филиппов А.П., Ильгач Д.М., Каскевич К.И., Якиманский А.В. 207
АМФИФИЛЬНЫЕ ПОЛИМЕНЫЕ ЩЕТКИ С ПОЛИФЛУОРЕНОВОЙ ОСНОВНОЙ ЦЕПЬЮ И БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Симонова М.А., Непомнящая М.И., Лешан В.В.,Зеленцов М.Д., Филиппов А.П. , Каморин Д.М., Казанцев О.А. 208
ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕВОГО БЛОКА НА ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ, МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ МЕТОКСИ (ОЛИГОЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ-БЛОК-ОЛИГОПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬ)МЕТАКРИЛАТОВ
Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И. 209
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОСТРОЕНИЯ СТРУКТУРЫ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ
Слободова Д.А., Горшкова Р.М., Новосёлов Н.П. 210
БАРОФРАКЦИОНИРОВАНИЕ, КАК ИННОВАЦИОННЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕКТИНОВЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ
Слонов А.Л., Мусов И.В., Ржевская Е.В., Мусов Х.В., Тлупов А.Ф., Жанситов А.А. 211
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СМЕСЕЙ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНОВ И УГЛЕНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ
Смирнов Г.К., Гареев А.Р., Ходнев А.Д., Игнатов П.И. 212
ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ НАМОТКИ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ АРМИРОВАННЫХ ЛЕНТ
Смирнова А.В., Кирилэ Т.Ю., Филиппов А.П. 213
ВЛИЯНИЕ АРХИТЕКТУРЫ МАКРОМОЛЕКУЛ НА СВОЙСТВА ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ПОЛИ-2-ЭТИЛ-2-ОКСАЗИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
Соловьева А.Б., Каплин В.С., Глаголев Н.Н., Минаев Н.В., Тимашев С.Ф. 214
МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИЭФИРОВ ГИДРОКСИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА
Сорокин А.В., Лавлинская М.С. 215
ВЛИЯНИЕ ДИБУТИЛСУКЦИНАТА НА РАВНОВЕСНУЮ СТЕПЕНЬ НАБУХАНИЯ КОМПОЗИТНОГО СУПЕРАБСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ
Стаценко Т.Г., Рябченко Е.О., Кирейнов А.В., Морозова С.М., Кумачева Е.Э. 216
РАЗРАБОТКА НАНОКОЛОИДНЫХ ЧЕРНИЛ НА ОСНОВЕ ЛАТЕКСОВ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ
Субботина К.В., Файков И.И., Полоцкая Г.А., Пулялина А.Ю. 217
НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ
Тарабукина Е.Б., Красова А.С., Фатуллаев Э.И., Соколова Е.В., Курлыкин М.П., Теньковцев А.В., Филиппов А.П. 218
ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ГИБРИДНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЩЕТОК НА ОСНОВЕ ЖЕСТКОЦЕПНОГО АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИЭФИРА С БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ ПОЛИ-2-АЛКИЛ-2-ОКСАЗОЛИНОВ
Таранкова К.А., Григорьева А.О., Зайцев С.Д. 219
НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ МЕТОДОМ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ
Тарасов А.Е., Романова Л.Б., Перепелицина Е.О., Образцова Н.А., Даровских А.В., Бадамшина Э.Р. 220
ЗВЕЗДООБРАЗНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ НЕПОЛНЫХ НИТРАТОВ ЦИКЛОДЕКСТРИНА
Твердохлебова Т.С., Коняева А.Д., Коврижина А.Р., Больбасов Е.Н. 221
КОМПОЗИТНЫЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ С ПРОТИВОВОСПОЛИТЕЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ СЛИЗИСТЫХ ОБОЛОЧЕК РОТОВОЙ ПОЛОСТИ
Темираев К.Б., Худоян М.В., Мишенина И.В., Шустов Г.Б., Шетов Р.А. 222
БРОМИРОВАННЫЕ И ХЛОРИРОВАННЫЕ В ЯДРО АРОМАТИЧЕСКИЕ СОПОЛИСУЛЬФОНЫ
Темираев К.Б., Худоян М.В., Мишенина И.В., Шустов Г.Б., Шетов Р.А. 223
ГИБКОЦЕПНЫЕ СОПОЛИСУЛЬФОНЫ
Ткачева Е.Н., Трифонова О.М. 224
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УДАРОПРОЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА СТОЙКОГО К РАСТРЕСКИВАНИЮ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
Тлупов А.Ф., Мусов Х.В. 225
ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДИЦИНСКИХ МАСОК И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИХ В КАЧЕСТВЕ ПОЛИМЕРНЫХ ДОБАВОК
Фазылова Д.И., Зенитова Л.А. 226
ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА
Файзулина З.З., Давлетбаева И.М., Зарипов И.И., Давлетбаев Р.С. 227
АМФИФИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КРЕМНЕЗЕМА В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ
Фетин П.А., Кадников М.В., Лезов А.А., Фетина В.И., Зорин И.М. 228
САМООРГАНИЗОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ
Филатов С.Н., Дерновая Е.С. 229
МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ РЕДИСПЕРГИРУЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОРОШКОВ - СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛАЦЕТАТА С ВИНИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ АЛКИЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И АКРИЛАТАМИ
Фукина Д.Г., Часова В.О., Боряков А.В. 230
ОСОБЕННОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ФОТОИНИЦИАТОРА $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ГРАФТ-СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
Харламова К.И. 231
ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ЕГО УПАКОВКУ ПРИ СОЗДАНИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ
Хмельницкая А.Г., Чарушина В.В., Калинина А.А., Музафаров А.М. 232
СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЦИКЛОСИЛОКСАНОВ
Холхоев Б.Ч., Бурдуковский В.Ф. 233
МАТЕРИАЛЫ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ АРОМАТИКО-АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ
Часова В.О., Фукина Д.Г., Корягин А.В., Маткивская Ю.О., Семенычева Л.Л. 234
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ГРАФТ-СОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И РЫБНОГО ЖЕЛАТИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОТОКАТАЛИЗАТОРА – СЛОЖНОГО ОКСИДА $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$
Чесноков С.А. 235
СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ 3D-СТРУКТУР СВЕРХВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ МЕТОДОМ ДВУХФОТОННОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
Шалыгина Т.А., Руденко М.С., Майер М.А., Асеев Д.С., Воронина С.Ю. 236
ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ КАРБИДА КРЕМНИЯ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ СЕГМЕНТОВ ЦЕПЕЙ В ПОЛИУРЕТАНОВОМ КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ
Шелгаев В.Н., Барокова Е.Б. 237
МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НЕКОТОРЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРОВ С УЧЕТОМ ПРИРОДЫ ВЛАЖНОСТИ
Шелгаев В.Н., Барокова Е.Б. 238
РОЛЬ ГИДРАТНОЙ И РЕАКЦИОННОЙ ВОДЫ НА НАЧАЛЬНУЮ СТАДИЮ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ
Шелгаев В.Н., Барокова Е.Б. 239
ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ: ОТЛИЧИТЕЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ПИРОЛИЗА В РАЗЛИЧНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ
Шелестов Н.Е., Винокурский Д.Л., Кононова Н.В., Кононов М.Н. 240
МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ФТОРА НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРА

Шилов И.В., Печникова Н.Л., Агеева Т.А. 241
МОДИФИЦИРОВАНИЕ АКРИЛАМИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ СИНТЕТИЧЕСКИМИ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫМИ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ
Широкова Л.Н., Александрова В.А. 242
ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ–ХИТОЗАН И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ДЛЯ БИОМЕДИЦИНЫ
Шкинев П.Д., Дроздов Ф.В., Крапивко А.Л., Гервиц Л.Л., Музафаров А.М. 243
СОЗДАНИЕ ЭКОЛОГИЧНЫХ СИЛОКСАНОВЫХ ГИДРОФОБИЗАТОРОВ С ПЕРФТОРАЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ДИМЕРА И ТРИМЕРА ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА
Шуклина Н.Н. 244
ПРИМЕНЕНИЕ АКТИВНОГО АНТИБАКТЕРИАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА В УПАКОВКЕ
Шушунова Н.Ю., Шурыгина М.П., Жиганшина Э.Р., Чесноков С.А. 245
ВЛИЯНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ О-БЕНЗОХИНОНОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ НА РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА.
Юдин В.В., Ковылин Р.С., Егиазарян Т.А., Егорихина М.Н., Алейник Д.Я., Чесноков С.А. 246
СИНТЕЗ ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СШИТОГО ПОЛИ-ДИМЕТАКРИЛАТА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ
Юркин Ю.В., Варанкина Д.А. 247
РАЗРАБОТКА ТЕРМОРАСШИРЯЮЩЕГОСЯ МАТЕРИАЛА ДЛЯ ВЯЗКОУПРУГОГО ДЕМПФЕРА НА ОСНОВЕ ХЛОРБУТИЛКАУЧУКА
Юркин Ю.В., Рогожкин Р.С. 248
РАЗРАБОТКА ТЕРМОРАСШИРЯЮЩЕГОСЯ МАТЕРИАЛА ДЛЯ ВЯЗКОУПРУГОГО ДЕМПФЕРА НА ОСНОВЕ БУТИЛКАУЧУКА СО СМОЛОЙ В КАЧЕСТВЕ ВУЛКАНИЗУЮЩЕГО АГЕНТА
Якиманский А.В., Мелешко Т.К., Иванов И.В., Иванова А.С., Кашина А.В. 249
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛИИМИДНЫЕ ЩЕТКИ: СИНТЕЗ И ВОЗМОЖНЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ И БИОМЕДИЦИНСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ
Янов В.В., Хуппиев И.Р., Зенитова Л.А. 250
ФОСФОЛИПИДНЫЙ КОНЦЕНТРАТ В КАЧЕСТВЕ БИОДЕГРАДИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ В КОМПОЗИЦИЯХ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА
Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Султыгова З.Х., Инаркиева З.И., Бажев А.З., Барокова Е.Б., Бесланеева З.Л. 251
ДИХЛОРДИФЕНИЛТРИХЛОРМЕТИЛМЕТАН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ В КАЧЕСТВЕ ИСХОДНЫХ МОНОМЕРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ
Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Инаркиева З.И., Бажев А.З., Ялхороева М.А., Парчиева М.М. 252
ОГНЕСТОЙКИЕ СОПОЛИЭФИРЫ
Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Инаркиева З.И., Султыгова З.Х., Бажев А.З., Бесланеева З.Л., Барокова Е.Б. 253
СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАРБОНАТА
Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Инаркиева З.И., Султыгова З.Х., Бажев А.З., Бесланеева З.Л., Барокова Е.Б. 254
СОПОЛИЭФИРЫ С ПОВЫШЕННЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ
Бородулин А.С., Калинников А.Н. 255
ПОЛИЭФИРКЕТОНЫ БЛОЧНОГО СТРОЕНИЯ
Бородулин А.С., Калинников А.Н. 256
ПОЛИЭФИРКЕТОНЫ БЛОЧНОГО СТРОЕНИЯ
Калинников А.Н., Бородулин А.С. 257
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ СОПОЛИЭФИРКЕТОНОВ
Калинников А.Н., Бородулин А.С. 258
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИЭФИРКЕТОНОВ
Кузнецов В.А., Ободов В.А., Гилев М.В., Нестеров Д.В. 259
РАЗРАБОТКА БИОДЕГРАДИРУЕМОГО ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ПРОТЕЗИРОВАНИЯ СЛЕЗНОГО КАНАЛА
Махотлова Э.М., Шаов А.Х., Бесланеева А.Н. 260
ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА ВЛИЯНИЯ ОЛИГОФОСФОНАТА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ
Парчиева М.М., Ялхороева М.А., Инаркиева З.И., Бажев А.А., Конгапшев А.А., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. 261
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СИНТЕЗА НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ МЕТОДОМ АКЦЕПТОРНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
Парчиева М.М., Инаркиева З.И., Ялхороева М.А., Бесланеева З.Л., Бажев А.А., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. 262
ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ СИНТЕЗА НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ МЕТОДОМ АКЦЕПТОРНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н. 263
РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ РАССЛАИВАНИИ РАСТВОРА ПММА–АЦЕТОН–ГЕКСАН
Федосеева Е.Н., Федосеев В.Б. 264
ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ В СПРЕЕ
Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Бажев А.З., Парчиева М.М., Ялхороева М.А., Инаркиева З.И. 265
ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ НЕГОРЮЧИЕ СОПОЛИЭФИРЫ
Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Инаркиева З.И., Бажев А.З., Ялхороева М.А., Парчиева М.М. 266
ТЕРМОСТОЙКИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СОПОЛИЭФИРЫ
Ялхороева М.А., Парчиева М.М., Инаркиева З.И., Бажев А.А., Конгапшев А.А., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. 267
ЗАВИСИМОСТЬ ОСНОВНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ АКЦЕПТОРНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ СОПОЛИЭФИРОВ ОТ ПРИРОДЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЫ
Ялхороева М.А., Парчиева М.М., Инаркиева З.И., Бажев А.А., Барокова Е.Б., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. 268
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СИНТЕЗА НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ МЕТОДОМ АКЦЕПТОРНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

Новые полимерные композиционные материалы
Микитаевские чтения

Материалы
XVII Международной научно-практической конференции

Ответственный редактор ***И.В. Долбин***

ISBN 978-5-907150-83-6

9 785907 150836

В печать 01.07.2021 г. Формат 60×94/8
Печать цифровая. Бумага офсетная.
35,5 печатных листов.
Тираж 250 экз. Заказ № 052

Отпечатано в типографии «Принт Центр»
360000, КБР, г. Нальчик, ул. Братьев Кушховых, 79 «а»
www.print07.ru

ОГРН 304072123700064
Рег. номер 409072634500010 от 11.12.2009 г.