XVIII

международная
научно-практическая
конференция

Новые полимерные композиционные материалы

Микитаевские чтения

приуроченная к 80-летию
Абдулаха Касбулатовича Микитаева

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

2022

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Х.М. БЕРБЕКОВА
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ РАН
ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА им. А.В. ТОПЧИЕВА РАН
РОССИЙСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Материалы XVIII международной научно-практической конференции

Новые полимерные композиционные материалы

Микитаевские чтения

приуроченной к 80-летию Абдулаха Касбулатовича Микитаева

Нальчик 2022

УДК 54.1
ББК 24.7
Н 76

Н 76 Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения [Текст]: Материалы XVIII Международной научно-практической конференции. – Нальчик: Издательство «Принт Центр», 2022. – 428 с. – 250 экз. – ISBN 978-5-907499-66-9

Сборник содержит материалы докладов ведущих специалистов и молодых ученых, работающих в области синтеза и исследования полимеров и полимерных композиционных материалов, представленных на XVIII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения», состоявшейся в г. Нальчике 4-9 июля 2022 года.

Редакционная коллегия:
Хаширова С.Ю. – д.х.н., профессор
Долбин И.В. – к.х.н.
Виндижева А.С. – к.т.н.
Молоканов Г.О. – ответственный редактор

ISBN 978-5-907499-66-9 УДК 54.1
ББК 24.7

Материалы сборника публикуются в соответствии с авторскими оригиналами.

© Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2022

УДК 547.022.764.4

КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ СТЕАРИЛМЕТАКРИЛАТА И СТЕАРИЛАКРИЛАТА И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ ДЕПРЕССОРОВ ДЛЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Абаимова К.А., Пронина Ю.С., Криуличев И.П., Павловская М.В., Гришин Д.Ф.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
*E-mail: abaimovaksu@*mail.ru

Ключевые слова: контролируемая полимеризация, ATRP, RAFT, депрессорные присадки.

В связи с увеличением парка автомобилей, работающих на дизельном топливе (ДТ), потребность в последнем неуклонно растет, в том числе в регионах с холодным климатом. При этом наиболее эффективным и экономически целесообразным способом улучшения низкотемпературных свойств ДТ является использование депрессорных присадок (ДП). В настоящее время в качестве ДП широко применяют высокомолекулярные соединения на основе высших алкил(мет)акрилатов.

Эффективность применения полиалкилметакрилатов в качестве присадок в значительной степени зависит от строения их молекул, в том числе длины и степени разветвленности углеводородной цепи, а также от молекулярно-массовых характеристик и структуры сополимеров на их основе. Так, сополимеры стеарилметакрилата (СМА) с глицидилметакрилатом (ГМА) [1] и акрилонитрилом (АН) [2], содержащие в своем составе звенья с сильнополярными группам, способны проявлять высокую активность в плане улучшения низкотемпературных свойств гидроочищенного дизельного топлива.

Методами контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома - Atom Transfer Radical Polymerisation (ATRP) и обратимой передачи цепи - Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) были синтезированы статистические и блок-сополимеры СМА и стеарилакрилата (СА) с ГМА, АН, малеиновым ангидридом (МА), N-изопропилакриламидом и N,N-диметилакриламидом. Используя 2-цианоизопропилдодецилтритиокарбонат и дибензилтритиокарбонат в качестве агентов, контролирующих рост полимерной цепи по механизму RAFT, синтезированы сополимеры СМА с МА, СМА и СА с N-изопропилакриламидом и N,N-диметилакриламидом. Установлено, что наиболее эффективным в плане контроля молекулярно-массовых характеристик полимеров является 2-цианоизопропилдодецилтритиокарбонат. Для синтеза статистических и блок-сополимеров СМА с ГМА методом ATRP была использована каталитическая система на основе комплекса бромида меди (I) с трис[(2-пиридил)метил]амином.

Синтезированные сополимеры были исследованы в плане применения их в качестве депрессорных присадок к гидроочищенному дизельному топливу ЕВРО-5. Установлено, что данные присадки улучшают низкотемпературные свойства ДТ. В частности, наилучший депрессорный эффект наблюдается в случае использования сополимеров СМА с ГМА, а также СМА, СА с N- изопропилакриламидом. При сравнении влияния структуры и молекулярно-массовых характеристик сополимеров на низкотемпературные свойства ДТ, установлено, что статистические сополимеры оказывают наибольшее влияние на низкотемпературные характеристики ДТ. Оценено влияние синтезированных сополимеров на окислительную стабильность ДТ. Показано, что разработанные присадки обладают комплексным действием: улучшая низкотемпературные свойства ДТ, они одновременно повышают его окислительную стабильность. Кроме того, предложенные присадки понижают температуру застывания топлива, а также оказывают положительное влияние на предельную температуру фильтруемости ДТ, что имеет важное практическое значение.

В результате проведенных исследований разработаны эффективные методы синтеза (со)полимеров на основе стеарил(мет)акрилата, которые представляют несомненный интерес в плане их практического использования в качестве присадок, улучшающих ряд эксплуатационно-потребительских характеристик гидроочищенного дизельного топлива. Проведен сравнительный анализ эффективности процессов RAFT и ATRP в контролируемом синтезе сополимеров на основе высших алкил(мет)акрилатов.

Благодарность
Работа выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00150).

Литература

1. Павловская М.В., Криуличев И.П., Гришин Д.Ф. Синтез сополимеров стеарилметакрилата с глицедилметакрилатом и их применение в качестве многофункциональных присадок для дизельного топлива // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. № 9. С. 1282-1290.
2. Симанская К.Ю., Гришин И.Д., Павловская М.В., Гришин Д.Ф. Контролируемый синтез полимеров на основе стеарилметакрилата и их использование в качестве депрессорных // Высокомолекулярные соединения. 2019. Т. 61Б. № 2. С. 123-131.

УДК 54

УПРАВЛЕНИЕ ДВИЖЕНИЕМ КЛЕТОК Т-ЛИМФОЦИТОВ СВЯЗАННЫХ С ПОЛИМЕРНЫМИ МАГНИТНЫМИ НАНОКАПСУЛАМИ В МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

Абалымов А.А.[1,2], Курочкин М.А. [1], Герман С.В. [1], Новоселова М.В. [1]
[1] Сколковский Институт Науки и Технологий
[2] Саратовский Государственный Университет
E-mail: Anatolii.abalymov@gmail.com

Ключевые слова: нанокапсулы, лимфоциты, удаленная доставка.

Полиэлектролитные капсулы, изготовленные с помощью метода послойного покрытия (Layer-by-Layer, LbL) матрицы полимерами с ее последующим растворением, вызывают повышенный интерес, как для доставки лекарств, так и для диагностических целей. Метод LbL основан на попеременной адсорбции противоположно заряженных полимеров с использованием электростатических взаимодействий в качестве основной движущей силы. Основным преимуществом техники LbL является простота манипуляций и непревзойденная степень многофункциональности, позволяющая адаптировать поверхность с различными характеристиками, в том числе включать внутрь капсул или в их слои различные молекулы и наночастицы. Благодаря включению магнитных наночастиц внутрь капсул мы можем добиться возможности управлять их движением в градиенте магнитного поля, что может позволить доставлять капсулы внутри организма к требуемым сайтам [1]. Однако, при попадании в системный кровоток большое количество капсул накапливается в органах или поглощается клетками иммунной системы. Для избежания этого была предложена концепция “троянского коня”, в которой капсулы загружены в клетки, которые могут маскировать присутствие чужеродных веществ в организме.

Использование клеток в качестве переносчиков полимерных капсул для доставки различных биоактивных молекул до сих пор является очень перспективным направлением с точки зрения тераностики. Подобные работы вызывают активные обсуждения в научных кругах. Для таких целей перспективно использовать Т-лимфоциты, которые системно передвигаются в организме и могут двигаться не только в кровотоке, но и переходить в лимфоток, что делает их очень привлекательным объектом исследований, а также могут маскировать контейнеры от клеток макрофагов, выступая в роли “троянского коня” [2].

В нашей работе мы сфокусировались на создании магнитных полимерных нанокапсул размером 150, 300 и 500 нм, которые смогут соединяться с мембраной Т-лимфоцитов, но не поглощаться ими, что позволит, во-первых, управлять передвижением лимфоцитов в системном кровотоке, а во-вторых, обеспечивать легкую передачу нанокапсул между клетками Т-лимфоцитов и клетками-мишенями. Для этого мы использовали частицы ватерита, в которые посредством заморозки были загружены наночастицы магнетита. После этого частицы послойно покрывались полиаргинин/декстран сульфат или альбумин/дубильная кислота. Далее ядро растворялось. Совместная инкубация капсул с клетками показала отличную связываемость с мембраной клеток, как в присутсвии белковой короны на поверхности капсул, так и без нее, что было подтверждено результатами проточной цитометрии (90% или более клеток имеют на мембране капсулы), флуоресцентной микроскопии и расчетом кумулятивной вероятности. Оценка выживаемости клеток показала отсутсвие токсического эффекта после совместной инкубации и приманичевания. Эксперименты по симуляции передвижения частиц в потоке жидкости выявили, что клетки с капсулами размером 300 нм на мембране могут быть изолированы магнитным полем из потока среды и крови и примагничены к стенке стеклянного капилляра. Так же было произведено исследование по передачи частиц от клетки к клетке. Для этого была использована культура клеток 4T1 (клетки рака молочной железы) в 2D и 3D формах.

Подобный метод модификации Т-лимфоцитов позволяет использовать клетки иммунной системы для клеточной терапии и в качестве платформы для доставки полимерных микрокапсул в нужные сайты для терапии или визуализации [3].

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект № 20-74-10114 и Совету по грантам Президента Российской Федерации, проект № МК-933.2022.3

Литература

1. 1. Geest B. G. De и др. Polyelectrolyte microcapsules for biomedical applications // Soft Matter. 2009. Т. 5. № 2. С. 282–291.
2. 2. Sanz-Ortega L. и др. T cells loaded with magnetic nanoparticles are retained in peripheral lymph nodes by the application of a magnetic field // J. Nanobiotechnology. 2019. Т. 17. № 1. С. 14.
3. 3. Vidiasheva I. V. и др. Transfer of cells with uptaken nanocomposite, magnetite-nanoparticle functionalized capsules with electromagnetic tweezers // Biomater. Sci. 2018. Т. 6. № 8. С. 2219–2229.

УДК 541.7: 678.6

ИЗУЧЕНИЕ ГОРЮЧЕСТИ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ЭД-20 С РАЗЛИЧНЫМИ ДОБАВКАМИ

Абдикаримов М.Н., Тургумбаева Р.Х.
Казахский национальный педагогический университет им. Абая
E-mail: Abdikarimov.Malik@mail.ru

Ключевые слова: Эпоксидная смола ЭД-20, аминопроизводные, термическая деструкция, температура коксообразования, метод «Кислородного индекса» (КИ).

Эпоксидная смола служит для изоляции пазов и герметизации обмоток электрических машин. Третичные амины являются катализаторами реакций эпоксидных соединений с протонодонорными реагентами типа спиртов и фенолов. Однако, эпоксидная смола из-за горючести не находит широкого применения в промышленности. Ранее нами было показано, что механизмы воздействия гидрохлорида и сульфата аминопроизводных на термическую деструкцию и горение эпоксидной смолы различны, в первом случае, пиролиз протекает с интенсивным диспергированием из глубины конденсированной фазы, во втором – с карбонизацией полимера. Целью данной работы является изучение возможностей применения различных аминопроизводных в качестве ингибиторов горения для эпоксидной смолы.

В работе исследованы добавки: дигидрохлорид и сульфат гидразина, гидрохлорид и сульфат гидроксиламина, диметиламингидрохлорид и дициандиамид, дициандиамидинсульфат, п-толуидин-сульфат, монохлор-пентаммин-кобальтихлорид, сульфаминовая кислота, моно-, ди-, триаммонийфосфат, полифосфат аммония, а также инициатор полимеризации – динитрилазобисизомасляной кислоты (ДАК) и выделяющий, при разложении кислород – хлорноватокислый калий (ХК).

Опыты по линейному пиролизу (ЛП), т.е. при одностороннем воздействии нагретой до температуры 500-900 °С аргона или смесей аргона с кислородом в трубчатой печи со скоростью 40 см/с. на торец цилиндрического образца полимеров проводили на сконструированной установке, управляемой автоматически при помощи фотоэлемента, поддерживающего образец на постоянном уровне. Определяли скорость линейного пиролиза (ЛП) и горения, одновременно снимали температурный профиль с помощью хромель-алюмелевой термопары с диаметром проволоки 50 мк. Кислородный индекс (КИ) полимеров определяли по известной методике.

Зависимость КИ эпоксидной смолы ЭД-20 от концентрации добавки дигидрохлорида и сульфата гидразина и при их совместном присутствии носит S-образный характер кривой с перегибом и их значения КИ совпадают. Инициаторы свободных радикалов ускоряют разложение полимера вблизи пламени в результате чего повышается концентрация галогена, а также наиболее стабильных галогенов у пламени, что позволяет более эффективно применять содержащую галоген добавку, например, гидразин. Добавка МХПАКХ обуславливает увеличение КИ эпоксидной смолы и при 2%-ной концентрации имеет значение 23,3%, дальнейшее повышение концентрации не влияет существенно на рост значения КИ. Ингибирующее влияние данного соединения объясняется наличием хлора и соли кобальта.

Влияние дициандиамидинсульфата на возрастание кислородного индекса эпоксидной смолы выше, чем дициандиамида за счет большей коксообразующей способности первого.

П-толуидинсульфат, сульфаминовая кислота, дициандиамидинсульфат, дициандиамид так же проявляют коксообразующие свойства.

Диметиламингидрохлорид влияет на значение кислородного индекса идентично гидразиндигидрохлориду и гидроксиламингидрохлориду.

Галоидсодержащие аминопроизводные горят с образованием растекающейся смолы по поверхности эпоксидного полимера, а аминосульфаты образуют устойчивый пенококс.

Для фосфатов аммония характерен резкий рост КИ с увеличением концентрации в эпоксидной смоле, это объясняется коксообразующими свойствами фосфорсодержащих добавок.

УДК 544.169

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СШИТОГО ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ПО ДАННЫМ БЫСТРОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

Абдуллин А.Р., Закирова Д.Р., Седов И.А.
Казанский (Приволжский) федеральный университет
E-mail: abdullinalbert98@gmail.com

Ключевые слова: сшитые полимеры, кинетика кристаллизации, ДСК, сверхбыстрая калориметрия.

В последние десятилетия значительно возрос интерес к изучению поперечно сшитых полимеров. Это обусловлено, в том числе появлением новых применений, связанных с проявлениями эффекта памяти формы. Изменение структуры полимеров в результате сшивки влияет на упаковку макромолекул и скорость кристаллизации.

До недавнего времени технические возможности метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) ограничивали изучение кинетики процессов кристаллизации и тем более нуклеации быстро кристаллизующихся полимеров. Появление метода быстрой сканирующей калориметрии (FSC), основанного на технологии чип-сенсоров, расширило диапазон доступных скоростей нагревания/охлаждения вплоть до 10^6 К/с. Благодаря этому представляется возможным подавлять при охлаждении не только процесс роста кристаллов, но и зародышеобразование полимеров, а также изучать эти процессы в неизотермическом и изотермическом режимах. Ранее с помощью метода FSC нами было изучено влияние степени сшивки кросс-сшитого PCL на скорость кристаллизации и нуклеации [1-2]. Было показано, что с увеличением степени сшивки критическая скорость охлаждения монотонно убывает, а значения полупериодов кристаллизации и нуклеации возрастают.

В настоящей работе нами были получены сшитые сополиэфиры терефталевой кислоты, 1,4-бутандиола и глицерина различного состава. Мольное соотношение 1,4-бутандиола и глицерина в исходной смеси для синтеза варьировалось от 19:1 до 4:1, в качестве контрольного образца был получен аналогичный полиэфир без добавления глицерина. Для определения содержания глицериновых сшивок в полученных образцах был использован метод ^{1}H ЯМР. Мольная доля глицерина в них составила от 2 до 7%.

Анализ кинетики кристаллизации полученных полиэфиров с помощью метода FSC показал, что происходит замедление кристаллизации с ростом пространственной плотности сшивок. При этом образцы, мольная доля глицерина в которых превышает 5%, вообще не показывают пика плавления при нагревании. Охарактеризованы скорости кристаллизации при различных температурах. Полученные данные свидетельствуют в пользу того, что явление замедления кристаллизации с увеличением плотности сшивки носит общий характер для различных полимеров.

Литература

1. Sedov, I. Influence of the cross-Link density on the rate of crystallization of poly(ε-caprolactone) / I. Sedov, T. Magsumov, A. Abdullin, E. Yarko, T. Mukhametzyanov, A. Klimovitsky, C. Schick // Polymers. – 2018. – Vol. 10, No. 8. – P. 902.
2. Mukhametzyanov, T. Crystal nucleation and growth in cross-linked poly(ε-caprolactone) (PCL) / T. Mukhametzyanov, J.W.P. Schmelzer, E. Yarko, A. Abdullin, M. Ziganshin, I. Sedov, C. Schick // Polymers. – 2021. – Vol. 13, No. 21. – P. 3617.

УДК 532.135

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ «ЧЕРНИЛ» ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССА 3D-ПЕЧАТИ ВЯЗКИМИ МАТЕРИАЛАМИ

Абрамов А.А., Цыганков П.Ю., Окишева М.К., Меньшутина Н.В.
ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева
E-mail: abramovandrey516@gmail.com

Ключевые слова: аддитивные технологии, 3D-печать, реология, альгинат натрия.

Аддитивные технологии являются перспективным направлением исследований для решения задач в области получения персонализированных имплантатов тканей и органов. Не смотря на широкое распространение методов и технологий трехмерной печати, для данного применения необходимо получение разветвленной, пористой структурой, имитирующей структуру и свойства тканей и органов. Одной из перспективных технологий для решения данной проблемы является прямая гелевая печать. Для реализации процесса печати с использованием данной технологии используются различные вязкие материалы, в том числе на основе различных биополимеров, которые способны обеспечить пролиферативную активность клеток и васкуляризацию ткани. При разработке состава материалов для печати особое внимание уделяется их реологическим особенностям, в том числе типу течения и наличию тиксотропных свойств. Таким образом, данная работа посвящена разработке технологии получения гелевых материалов для реализации процесса трехмерной печати и комплексному исследованию их реологических свойств.

В настоящей работе в качестве устройства для реализации процесса трехмерной печати использовался 3D-принтер собственной конструкции. Разработанное устройство трехмерной печати позволяет осуществить процесс печати с высокой разрешающей способностью и отличается более низкой стоимостью по сравнению с существующими аналогами [2].

Для реализации процесса прямой гелевой печати исследовались растворы частично сшитого альгината натрия. Для определения требуемого состава материала варьировалась концентрации альгината натрия и сшивающего агента (хлорида кальция) для достижения требуемых реологических свойств. Исследование реологических свойств материалов проводилось с использованием ротационного вискозиметра AntonPaar MCR 302. Все исследования были выполнены при температуре 25ºС и типом измерительного узла плоскость-плоскость с диаметром 50мм. Исследовались кривые течения материалов при постоянном увеличении скорости сдвига от 0,01 $с^{-1}$ до 100 $с^{-1}$. Полученные данные свидетельствуют о неньютоновском псевдопластичном поведении исследуемых материалов. Псевдопластичное поведение жидкости подразумевает уменьшение вязкости раствора при увеличении скорости сдвига, что позволяет беспрепятственно производить экструзию материала во время процесса печати. Вязкость материалов в зависимости от концентрации альгината натрия и сшивающего агента лежала в диапазоне от 2,9 Па*с до 2552,8 Па*с. После проведения серии экспериментальных исследований было установлено, что наилучшими реологическими свойствами для реализации процесса трехмерной печати обладают гелевые материалы с содержанием 2 масс.% альгината натрия и 0,2 масс.% хлорида кальция. Данный состав характеризуется вязкостью 1680,9 Па*с при минимальной скорости сдвига и 3,1 Па*с при максимальной скорости сдвига.

Полученный состав гелевых материалов был использован для реализации процесса прямой гелевой печати. Полученные изделия были высушены с использованием процесса сверхкритической сушки [2]. На основании данных, полученных с использованием азотной порометрии, можно сделать вывод, что изделия, полученные с использованием процесса прямой гелевой печати и сверхкритической сушки, обладают высокой удельной площадью поверхности (350-422 $м^2$/г) и высоким удельным объемом пор (3-3,78 $см^3$/г). Таким образом, состав гелевых материалов для реализации процесса трехмерной печати позволяют получать изделия со сложной геометрией и разветвленной, высокопористой внутренней структурой. Высокая удельная площадь поверхности и высокий удельный объем пор, отсутствие цитотоксичности и адгезивная способность полученных материалов, делают разработанные изделия перспективными для разработки матриксов для роста клеток. В свою очередь сложная геометрия, полученная с использования разработанной технологии трехмерной печати, делает перспективным использование данных материалов в области получения персонализированных имплантатов тканей и органов.

Литература

1. Lee, M. and Wu, B.M. Recent advances in 3D printing of tissue engineering scaffolds// Computer-Aided Tissue Engineering 2012, pp.257-267.
2. Menshutina N., Abramov, A., Tsygankov, P., Lovskaya, D. Extrusion-Based 3D Printing for Highly Porous Alginate Materials Production // Gels 2021. vol. 7. № 3. pp. 92.

УДК 691.175.664

ИЗУЧЕНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИ(1,4-БУТИЛЕНГЛИКОЛЬ) АДИПИНАТА И ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ НА ЕГО ОСНОВЕ МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И ПОЛЯРИЗАЦИОННОЙ ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ

Абукаев А.Ф.[1,2], Горбунова М.А[2,3], Иванов Д.А.[2,3], Анохин Д.В.[2,3]
[1]Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)
[2]Институт проблем химической физики РАН
[3]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
E-mail: abukaev.af@phystech.edu

Ключевые слова: сферолиты, рамановская спектроскопия, поляризационная оптическая микроскопия, биоразлагаемые полимеры, полиморфизм.

Поли(1,4-бутиленглтколь) адипинат (ПБА, PBA) является распространённым биоразлагаемым полиэфиром с хорошими механическими свойствами. Данный полимер может образовывать две кристаллические фазы: моноклинную α-модификацию и орторомбическую β-модификацию. Существует несколько способов контроля фазового состава и полиморфного перехода: температура кристаллизация, способ плавления, эпитаксиальная кристаллизация и включения другого вещества.

В данной работе исследована зависимость фазового состава ПБА (M_n = 2000 Да) и термопластичных полиуретанов на их основе от температуры кристаллизации из расплава методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Также методом поляризационной оптической микроскопии изучена надмолекулярная структура тонких пленок. Пленки были получены осаждением полимера из раствора тетрагидрофурана, нагреты до 80°C, что превышает температуру плавления обеих фаз, и закристаллизованы при фиксированной температуре 27-35°C.

Поляризационная оптическая микроскопия показывает, что при температурах 31-34°C образуются кольцевые сферолиты с различными периодами закручивания, а вне этого температурного диапазона – радиальные. Модификации ПБА можно различить по характерным пикам Рамановского спектра: 1185 и 1268 $см^{-1}$ для α- и β-фазы, соответственно [1]. При температурах 31-34°C наблюдаются пики обеих модификаций, выше – только α-фаза, а ниже – β-фаза.

Для термопластичных полиуретанов на основе ПБА наблюдается аналогичная зависимость фазового от температуры кристаллизации, однако диапазон образования кольцевых сферолитов сдвинут в область больший температур. Мы полагаем, что это связано с образованием водородных связей между изоцианатными и карбонильными группами олигодиола, как это было продемонстрировано в работе [2] на примере смеси ПБА с поливинилфенолом. В предыдущих работах мы продемонстрировали важность процесса фазового разделения при механических испытаниях и кристаллизации термопластичных полиуретанов, что также может сказываться на микронапряжениях на поверхностях ламелей, приводящих к образованию кольцевых сферолитов [3].

Таким образом, мы сообщаем о трех важных параметрах, влияющих на фазовый состав и надмолекулярную структуру ПБА и термопластичных полиуретанов на его основе: температура кристаллизации, фазовое разделение жестких и мягких блоков и формирование сетки водородных связей.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке государственного задания Минобрнауки (№№ регистрации АА 19-119101590029-0 и ААА-А19-119032690060-9).

Литература

1. Wang M., Vantasin S., Wang J. Sato H., Zhang J. Ozaki Yu. Distribution of Polymorphic Crystals in the Ring-Banded Spherulites of Poly(butylene adipate) Studied Using High-Resolution Raman Imaging // Macromolecules. – 2017. – Vol. 50 – P. 3377-3387.
2. Li Li, Qigu Huang, Huihui Li, Xiaoli Sun, Shouke Yan. Effest of hydrogen bonding strength on the morphology and polymorphism of poly(butylene adipate) // Materials Science. – 2020. – Vol. 3.
3. Gorbunova M.A., Komov E.V, Grunin L.Yu., Ivanova M.S., Abukaev A.F., Imamutdinova A.M., Ivanov D.A, Anokhin D.V. Effect of separation of blocks on crystallization kinetics and phase composition of poly(butylene adipate) in multi-block thermorplastic polyurethanes // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2022. – Vol. 24, No. 2. – P. 902-913.

УДК 66.011

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ ТРЕХМЕРНОЙ FFF ПЕЧАТИ

Юркин А.А., Авилова С.М.
МИРЭА – Российский технологический университет
E-mail: sofiavilova@yandex.ru

Ключевые слова: трехмерная печать, скорость печати, филамент.

В настоящее время трехмерная FFF печать заняла важную область не только в бытовом ее применении любым желающим для создания малых моделей и прототипирования, но и в отрасли производства конструкционных изделий на основе инженерных пластиков. В то же время для оптимизации технологических параметров трехмерной FFF печати и для улучшения качества и точности производимых изделий ведется огромное количество разработок как направленных на улучшения механики печатающих устройств, так и на сам процесс печати.

В то же время как таковой технологии трехмерной печати в полностью сформировавшемся виде на данный момент не существует. На первом этапе ее развития необходимо определить технологические параметры процесса и связи между ними, используя которые четко и прогнозируемо влиять на качество получаемых изделий.

На первом этапе была определена связь скорости печати и скорости подачи филамента. Исследование зависимостей этих параметров показало отсутствие учета потерь давления внутри печатающей головки трехмерного FFF принтера, в первую очередь из-за невозможности точного их определения. Основываясь на реологических и теплофизических свойствах полимерных материалов, применяемых для FFF печати и параметров работы печатающей головы трехмерного принтера Anyform 250-G3 российского производителя Total Z была получена следующая закономерность для основного технологического параметра:

$$V_{\text{печати}} = \frac{\Delta P * \pi * R^4}{8 * h_c * d_c * \eta * l}$$

С учетом параметров течения расплава полимера через сопло и его вязкоупругих свойств был исследован процесс разбухания струи, позволяющий моделировать точность получаемого изделия. При дальнейшем рассмотрении так же размеров слоя полимерного материала, из которого состоит модель, была получена зависимость, описывающая следующий технологический параметр:

$$p = \frac{Q_v}{Q} = \frac{b * h * v_0 * t}{2 * V}$$

Таким образом на основе исследований [1-4] были показаны основные технологические параметры трехмерной печати и их связь со свойствами расплавов полимерных материалов, из которых изготовлен филамент для трехмерной FFF печати.

Литература

1. Литунов С.Н. Обзор и анализ аддитивных технологий. Часть 2 / С.Н. Литунов, В.С. Слободенюк, Д.В. Мельников, В.В. Федянин, Н.С. Кощеева // Омский научный вестник. – 2016. – № 5 (149). – С. 20-24.
2. Литунов С.Н. Обзор и анализ аддитивных технологий. Часть 1 / С.Н. Литунов, В.С. Слободенюк, Д.В. Мельников // Омский научный вестник. – 2016. – № 1 (145). – С. 12-17.
3. Петрова Г.Н. Современные способы переработки термопластов / Г.Н. Петрова, С. А. Ларионов, А. Е. Сорокин, Ю. А. Сатего // Полимерные материалы. – 2017. – № 11. – С. 56-72.
4. Gobong, C. Adaptive Modeling Method for 3-D Printing with Various Polymer Materials / Gobong, C., Sungmin, K. // Fibers and Polymers. – 2016 - Vol.17. - No.7. – P. 35-40.

УДК 667.658

МОДИФИКАЦИЯ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ЛАКОВЫХ ПОКРЫТИЙ ОЛИГООРГАНОСИЛОКСАНАМИ С ТЕРМИНАЛЬНЫМИ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМИ ГРУППАМИ

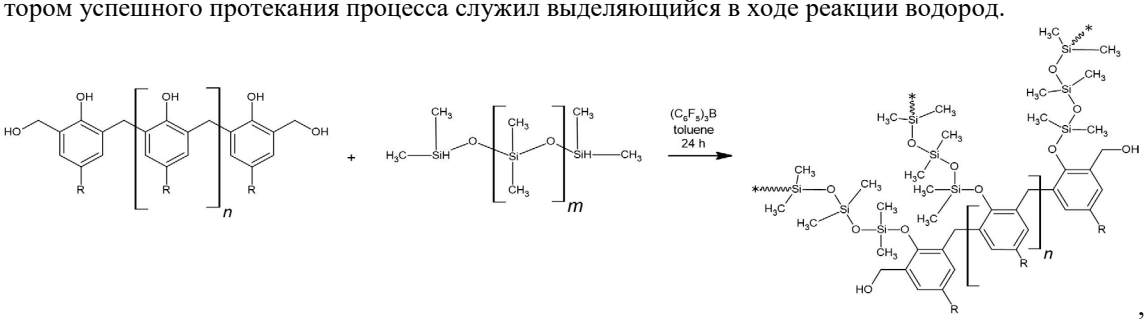
Агеенков А.Д., Консурова С.А., Крутских Д.В., Солдатов М.А.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
E-mail:ageenkov.a.d@muctr.ru

Ключевые слова: олигоорганосилоксаны, поверхностная модификация, плёнкообразователи, реакция Пирса-Рубинштейна, трис(пентафторофенил)боран, фенолформальдегидные олигомеры.

Химическая модификация плёнкообразующих веществ представляет большой интерес для лакокрасочной промышленности с точки зрения улучшения или придания им новых функциональных свойств. В последнее время бурно развивается направление по модификации различных полимерных материалов полиорганосилоксанами, так как последние сочетают в себе широкий спектр свойств, характерных для отдельных видов полимеров, таких как термическая стойкость, химическая стойкость, гидрофобность и т. д. Принципиально методы модификации органических покрытий полисилоксанами можно разделить на три основных типа: нанесение модификатора на поверхность готового покрытия, введение модификатора в исходный полимерный материал, и модифицирование пленкообразователя in-situ.

В данной работе впервые рассматривается возможность модификации отверждённых фенолформальдегидных покрытий новолачного типа, путём химической прививки на их поверхность олигодиметилсилоксанов с различной длиной цепи с терминальными диметилгидридсилильными группами.

В основе химической модификации исследуемых покрытий лежит реакция Пирса-Рубинштейна (схема 1). Для модификации нами были синтезированы олигодиметилсилоксаны с n = 6, 20, 50. Индикатором успешного протекания процесса служил выделяющийся в ходе реакции водород.



(1)

где R = H для ФФО новолачного типа

Одним из результатов модификации стало закономерное увеличение краевого угла смачивания водой, что, соответственно, связанно с уменьшением поверхностной энергии покрытия (рисунок 1). Так краевой угол, модифицированного олигодиметилсилоксаном покрытия с n = 50 составил 108° (рисунок 1г), с n = 20 составил 100° (рисунок 1в), с n = 6 составил 85° (рисунок 1б), что, соответственно, больше на 44%, 33% и 13% по сравнению с исходным покрытием с краевым углом смачивания 75° (рисунок 1а).

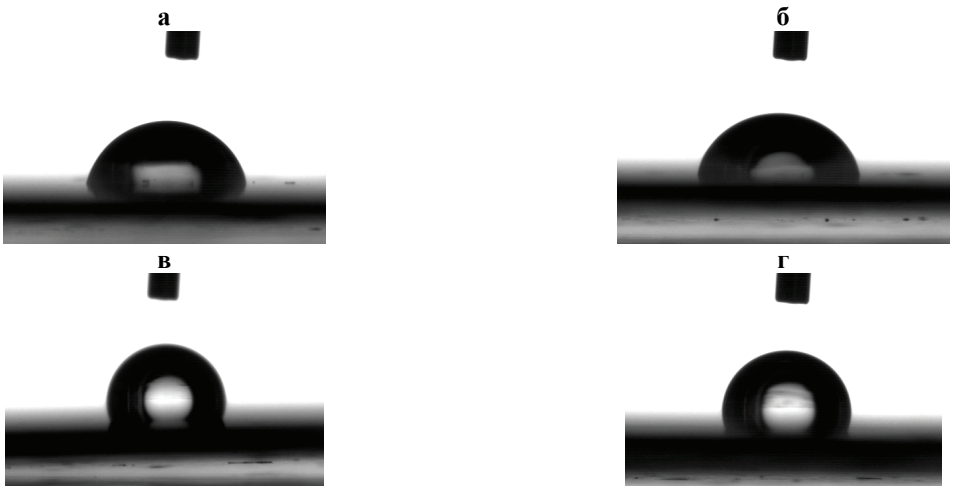


Рисунок 1. Капли воды на поверхности немодифицированного (**а**) и модифицированных олигодиметилсилоксанами (**б** – n=6, **в** – n=20 и **г** – n=50) покрытий

УДК 541.64

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ С ТРИТИОКАРБОНАТНОЙ ГРУППОЙ

Адвахова Д.Ю.[1], Серхачева Н.С.[1], Балашов М.С.[1], Черникова Е.В.[2], Прокопов Н.И.[1]
[1] МИРЭА - Российский технологический университет,
институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
[2] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
E-mail: advakhovadasha@gmail.com

Ключевые слова: полимерные нанокомпозиты, наночастицы оксида цинка, полимеризация с обратимой деактивацией цепи, радикальная полимеризация, тритиокарбонаты.

Уже на протяжении длительного периода времени синтез полимерных нанокомпозитов остается актуальным направлением полимерной химии. Сегодня особое внимание сконцентрировано на создании полимерных нанокомпозитов, роль полимерной матрицы в которых выполняют макромолекулы амфифильных блок-сополимеров. Полимерная химия располагает широким спектром методов получения блок-сополимеров, одним из которых является контролируемая радикальная полимеризация. В настоящей работе будет использована полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ). Введение в реакционную среду ОПЦ-агента за счет многократного повторения реакций присоединения-фрагментации позволяет не только регулировать ММР, но и осуществлять контроль над будущей архитектурой макромолекул. В этом случае нанокомпозиты получают путем модификации поверхности твердых наночастиц, как правило, несимметричным низкомолекулярным или полимерным ОПЦ-агентом, а затем проводят привитую полимеризацию нового мономера [1].

Целью работы было изучение получения полимерных нанокомпозитов модификацией наночастиц оксида цинка (ZnO) полимерным ОПЦ-агентом – полиакриловой кислотой с тритиокарбонатной группой (ПАК-ТК) с последующей полимеризацией н-бутилакрилата (н-БА).

ZnO со средним диаметром от 5 до 10 нм получали щелочным гидролизом дигидрата ацетата цинка в изопропаноле [2]. По окончании реакции ZnO промывали спиртом, затем сушили и редиспергировали в метаноле. Из литературы известно, что при получении ZnO выбранным способом на его поверхности будут находиться ОН-группы, поэтому при модификации ПАК-ТК следует ожидать протекание реакции этерификации с образованием воды. ПАК-ТК (M_n ~ 5900, M_w/M_n ~ 1.31) получали растворной ОПЦ-полимеризацией АК в присутствии тритиокарбоната S-1-додецил-S'-(α,α'-диметил-α''-уксусной кислоты).

Этерификацию проводили в присутствии катализатора – п-толуолсульфокислоты (п-ТСК). К ZnO добавляли 1 %-ый раствор ПАК-ТК в метаноле и оставляли суспензию при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке, затем добавляли 1 %-ый раствор п-ТСК. Реакцию проводили с ультразвуковой обработкой (УЗ). Воздействие УЗ в течение 30 секунд позволило получить полностью прозрачную суспензию без какого-либо осадка. Средний диаметр частиц составил 12.9 нм. Дальнейшее увеличение длительности УЗ до 2.5 минут привело к увеличению среднего диаметра наночастиц до 18.1 нм, по-видимому, за счет прививки ПАК-ТК. Как мы полагаем, УЗ способствовал лучшему распределению ПАК-ТК, а, следовательно, и лучшей доступности ОН-групп в межчастичном пространстве. Частицы высушивали на разных этапах реакции и анализировали методом ИК-спектроскопии. В качестве образца сравнения использовали исходный порошок ZnO, ПАК-ТК и п-ТСК. При смешении ZnO с ПАК-ТК произошло небольшое смещение пиков связанных ОН-групп в область меньших значений полос поглощения и уменьшение интенсивности пика карбоксильных групп. Добавление п-ТСК привело к появлению пиков в области 3300-3500 $см^{-1}$ и 1660-1680 $см^{-1}$, отражающих колебания воды, т.е. подтверждающих образование побочного продукта реакции этерификации. Выделение воды было также доказано проведением титрования по Карлу Фишеру. Далее проводили полимеризацию н-БА. Полученные частицы редиспергировали в метаноле, добавляли раствор динитрила азоизомасляной кислоты (1.2×10^{-3} моль/л) в н-БА. Реакцию проводили в течение 24 часов при 60 °С. Конверсия н-БА составила примерно 45 %.

Таким образом, в результате успешной модификации поверхности наночастиц ZnO полиакриловой кислотой и привитой полимеризации н-БА был получен нанокомпозит, имеющий цепи диблок-сополимера ПАК-*блок*-ПБА на поверхности ZnO.

Литература

1. Li C., Benicewicz B.C. Synthesis of well-defined polymer brushes grafted onto silica nanoparticles via surface reversible addition− fragmentation chain transfer polymerization //Macromolecules. – 2005. – V. 38. – №. 14. – P. 5929-5936.
2. Dazhi S., Minhao W., Luyi S., Yuntao L., Nobuo M., Hung-Jue S. Purification and stabilization of colloidal ZnO nanoparticles in methanol / // J. Sol-Gel Technol. – 2007. – V. 43. – P. 237–243.

УДК 541.64

УВЕЛИЧЕНИЕ ГИДРОФИЛЬНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ

Адвахова Д.Ю., Вознюк А.А., Фатеева М.А., Гареев А.Р.
АО «НИИграфит»
E-mail: DYAdvakhova@rosatom.ru, AAVoznyuk@rosatom.ru

Ключевые слова: гидрофильность, аминолиз, полиэтилентерефталат, поликарбонат.

Полимерные материалы благодаря своим уникальным свойствам и невысокой стоимости занимают важную нишу во многих отраслях промышленности, таких как химическая, аэрокосмическая, автомобильная, транспортная и т. п. Однако низкая гидрофильность является одной из главных проблем полимерных материалов, ограничивающих их применение, в основном, из-за недостаточной смачиваемости, низкой адгезии и неудовлетворяющей биосовместимости. На данный момент существует множество методов модификации, позволяющих увеличить гидрофильность поверхности полимеров, к ним относят химическую, механическую, плазменную активацию и др. [1].

Механическая активация поверхности полимеров является трудноконтролируемой и труднореализуемой для использования в изделиях сложной конфигурации, а также может ухудшать собственные свойства полимера из-за увеличения количества дефектов. Плазменная активация поверхности полимеров позволяет увеличить гидрофильность поверхности лишь краткосрочно [2]. Химическая активация не имеет вышеперечисленных недостатков, в связи с чем и лежит в основе данного исследования.

В этой работе представлены экспериментальные результаты о свойствах поверхности полимера до и после химической обработки. В качестве образцов полимеров использовались: поликарбонат (ПК) и полиэтилентерефталат (ПЭТ). Гидрофильность поверхности оценивали с помощью угла смачивания водой, состав поверхности анализировали с помощью инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопия).

Для того, чтобы поверхность проявляла гидрофильные свойства, необходимо, чтобы на ней присутствовали полярные группы: карбоксильные, карбонильные, амидные группы. В основе работы лежит реакция аминолиза поверхности полимерных пленок. Амины атакуют карбонильный углерод с дефицитом электронов, где происходит разрыв связи и образование амида. Было предположено, что амидные группы, включенные посредством модификации поверхности, будут представлять потенциальный реакционноспособный центр для образования водородных или ван-дер-ваальсовых связей, что приведет к улучшению смачиваемости полимера. Кроме того, амидные группы на поверхности пленок могут выполнять роль реакционного центра для дальнейшей модификации поверхности. Образцы полимеров функционализировали с использованием полиэтиленполиамина (ПЭПА). Обработка происходила в печи при 90 ºС в течение короткого времени – 10 мин во избежание деградации поверхности полимера. После обработки образцы несколько раз промывали дистиллированной водой и этиловым спиртом для удаления непрореагировавшего ПЭПА.

Для дальнейшей обработки поверхности был выбран малеиновый ангидрид, содержащий две полярные карбоксильные группы, способные связываться с появившимися на поверхности полимера аминными группами. Обработку проводили в течение 2 часов при температуре 60 ºС, для измерения угла смачиваемости образцы промывали дистиллированной водой, после чего сушили.

До обработки значения углов смачиваемости для ПЭТ и ПК пленок составляли 79º и 88º соответственно. После обработки поверхности ПЭПА угол на пленках ПЭТ уменьшился и варьировался в диапазоне значений от 20º до 45º, что свидетельствует о неравномерной по всей площади пленки модификации. Последующая обработка малеиновым ангидридом привела к равномерной и стабильной во времени модификации со значением угла смачиваемости 42º. Пленки ПК были обработаны только МА при тех же условиях, угол после обработки составил 64º.

Для подтверждения образования химической связи с группами, находящимися на поверхности пленок ПЭТ, использовали ИК-спектроскопию. Широкая полоса 3550–3400 см$^{-1}$ свидетельствует об образовании водородных связей, слабовыраженные пики 1612, 1577 см$^{-1}$ могут свидетельствовать об образовании амидной связи и, следовательно, об успешной модификации поверхности.

Таким образом, экспериментальное исследование показало, что вследствие химической обработки и успешно привитых функциональных групп на поверхности полимерных пленок удалось снизить их угол смачиваемости и увеличить гидрофильность.

Литература

1. Polymer hydrophilicity and hydrophobicity induced by femtosecond laser direct irradiation / Z.K. Wang [et al.] // Applied physics letters. – 2009. – Vol. 95, No. 11. – P. 111110.
2. Abourayana H.M. Plasma processing for tailoring the surface properties of polymers / H.M. Abourayana, D.P. Dowling // Surface energy. – 2015. – Vol. 123.

УДК 541.64:536.6

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ГОМО- И СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЦИКЛООКТЕНА И ЕГО ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ С КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ

Аджиева О.А.[1], Финько А.В.[1,2], Роенко А.В.[1], Денисова Ю.И.[1], Кудрявцев Я.В.[1]
[1] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*
[2] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*
E-mail: adzhieva@ips.ac.ru

Ключевые слова: циклооктен, мономеры, мультиблок-сополимеры, метатезис олефинов, функционализация.

Гомо- и сополимеры с разнообразными функциональными заместителями в боковой цепи могут обладать выраженными амфифильными, поверхностными и другими свойствами, перспективными для использования в современных технологиях [1]. Наноструктуры, образованные амфифильными диблок- и триблок-сополимерами находят множество применений. Вместе с тем практически не изучены способы получения амфифильных мультиблок-сополимеров.

Ранее нами был разработан метод синтеза статистических мультиблок-сополимеров с C=C связями в основной цепи, в основе которого лежит реакция макромолекулярного кросс-метатезиса. Такие сополимеры можно в дальнейшем модифицировать различными способами [2, 3]. Другим вариантом модификации является введение функциональных групп (например, сложных эфиров, галогенов, спиртов и т.д.) в молекулу исходного циклоолефина, что позволяет направленно регулировать свойства конечных продуктов, получаемых с помощью реакции метатезиса.

В данной работе нами начаты исследования по созданию новых кислородсодержащих полимеров на основе полиоктенамера (рисунок 1). Синтезирован ряд новых циклооктенов со сложноэфирными боковыми группами, мезил- и тозил-заместителями. Метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла из них получены гомополимеры. Далее двумя путями – посредством макромолекулярного кросс-метатезиса между этими гомополимерами и полимеризацией смеси мономеров был синтезирован ряд сополимеров с различным строением цепи Изучены термические и поверхностные свойства новых гомо- и сополимеров. В дальнейшем планируется исследовать их способность к структурообразованию в растворе.

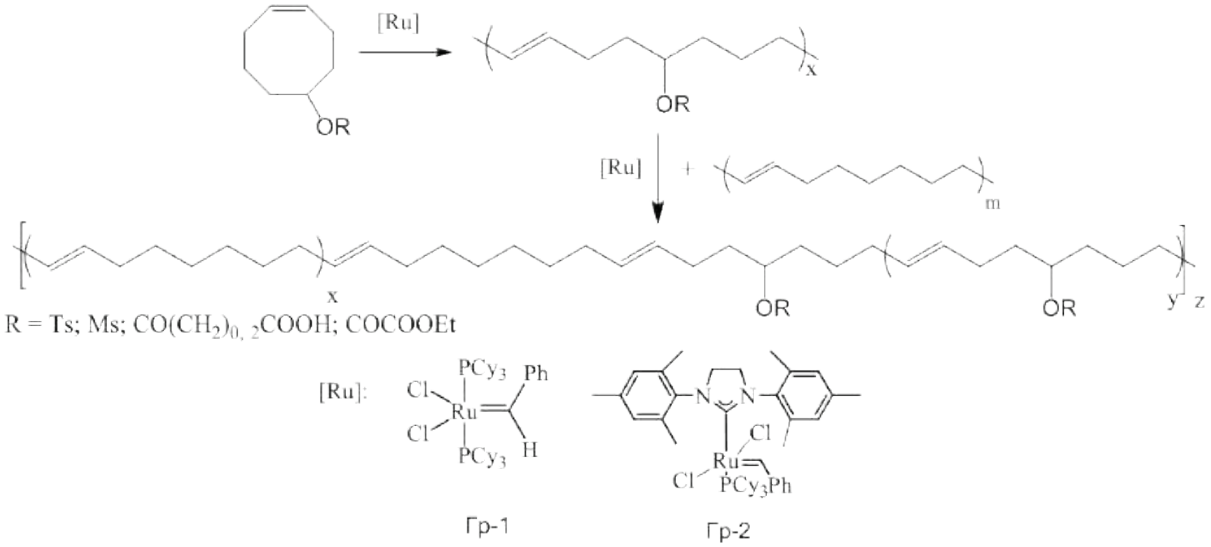


Рисунок 1. Синтез гомо- и сополимеров циклооктена и его кислородсодержащих аналогов на катализаторах Граббса I и II поколения

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-23-00640).

Литература

1. Alexandridis P. Amphiphilic copolymers and their applications // Current Opinion in Colloid & Interface Science. – 1996. – Vol. 1, No. 4. – P. 490–501.
2. Denisova Y.I., Roenko A.V., Adzhieva O.A., Gringolts M.L., Shandryuk G.A., Peregudov A.S., Finkelshtein E.S., Kudryavtsev Y.V. Facile synthesis of norbornene–ethylene–vinylacetate/vinylalcohol multiblock copolymers by the olefin cross-metathesis of polynorbornene with poly(5-acetoxy-1-octenylene) // Polym. Chem. – 2020. – Vol. 11. – P. 7063–7077.
3. Gringolts M.L., Denisova Y.I., Finkelshtein E.Sh., Kudryavtsev Y.V. Olefin metathesis in multiblock copolymer synthesis // Beilstein J. Org. Chem. – 2019. – Vol. 15. – P. 218–235.

УДК 547.896.1/.8

ДИЗАЙН СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ – ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Кузнецов И.Е.[1], Анохин Д.В.[1, 2], Пирязев А.А.[1, 2], Прошин П.И.[1, 3], Никитенко С.Л.[1], Сидельцев М.Е.[1], Иванов Д.А.[1, 2, 3, 4], Аккуратов А.В.[1]

[1] Институт проблем химической физики РАН
[2] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
[3]Сколковский институт науки и технологий
[4]Институт материаловедения Мюлуза, Франция
E-mail:akkuratow@yandex.ru

Ключевые слова: органическая электроника, сопряженные полимеры, подвижность носителей зарядов, тиофен, бензотиадиазол, GIWAXS.

Органическая электроника (ОЭ) является стремительно развивающейся областью материаловедения, в задачи которой входит создание устройств и приборов нового поколения, обладающих уникальными техническими и эксплуатационными характеристиками. Органические солнечные батареи, светодиоды, фотодетекторы и другие устройства отличаются от аналогов на основе неорганических полупроводников лёгкостью, гибкостью, растяжимостью и прозрачностью [1-3]. Кроме того, устройства ОЭ можно производить с использованием методов печати из раствора – простых, легко масштабируемых и недорогих технологических процессов [4].

Эффективность работы устройств ОЭ во многом определяется физико-химическими, оптоэлектронными и зарядово-транспортными свойствами используемых полупроводниковых материалов - сопряженных полимеров и сопряженных низкомолекулярных соединений. В свою очередь, перечисленные выше свойства можно настраивать в широких пределах с помощью методов молекулярного дизайна.

В данной работе мы представляем отдельные подходы к разработке перспективных сопряженных полимеров и низкомолекулярных соединений для органических солнечных батарей и некоторых других типов устройств. В частности, было разработано семейство новых сопряженных полимеров $(X\text{-}TBTBT)_n$ типа, содержащих в своем составе блоки тиазолотиазола (X), тиофена (T) и бензотиадиазола (B), на основе которых успешно созданы стабильные органические солнечные батареи и модули увеличенной площади. Устройства малой площади (0,4 см^2) показали эффективности преобразования света более 7%, в то время как КПД модулей (16-24 см^2) составил около 5%. Изготовленные модули использованы для питания беспроводных датчиков температуры и влажности, стабильная работа которых указывает на большой практический потенциал органических солнечных батарей в качестве надежных источников энергии, в том числе для элементов технологии Интернета вещей.

Также был продемонстрирован эффективный подход к повышению зарядово-транспортных характеристик низкомолекулярных соединений TBTBT типа путем оптимизации их структуры, строения и термического отжига пленок на их основе. На примере четырех новых олигомеров было показано, что вариация в их структуре положения алкильных заместителей и введение атомов фтора приводят к существенным изменениям в морфологии пленок. Управление микроструктурой пленок позволило повысить дырочные подвижности для одного из соединений более чем на порядок. Эти результаты указывают на возможность получения полупроводниковых материалов с высокими зарядово-транспортными характеристиками за счет несложной оптимизации их строения и подходящего метода постобработки.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке фондом РНФ (грант № 21-73-10182). Отдельные работы проведены с использованием оборудования лаборатории ФМЭМ ИПХФ РАН.

Литература

1. Wang, X. Recent Progress of Organic Photovoltaics with Efficiency over 17% / X. Wang, Q.Sun, J.Gao, J. Wang, C. Xu, X. Ma, F. Zhang // Energies. – 2021. – Vol.14 . – P.4200
2. Ren, H. Recent Progress in Organic Photodetectors and Their Applications / H. Ren, J. Chen, Y. Li, J. Tang // Adv. Sci. – 2021. – Vol. 8. – P.2002418
3. Yan, Y. Recent Progress in Organic Field-effect Transistor-based Integrated Circuits / Y. Yan, Y. Zhao, Y. Liu // J. Polym. Sci. – 2022. – Vol. 60 – P.311–327
4. Chaturvedi, N. All Slot-Die Coated Non-Fullerene Organic Solar Cells with PCE 11% / N. Chaturvedi, N. Gasparini, D. Corzo, J. Bertrandie, N. Wehbe, J. Troughton, D. Baran // Adv. Funct. Mater. – 2021. – Vol. 31.– P.2009996

УДК 541.64:541.14:539.199

ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ХЛОРИНА Е6, АМФИФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ И АЛЬГИНАТА НАТРИЯ И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ

Аксенова Н.А.[1,2], **Садыкова О.В.**[1], **Тимашев П.С.**[1,2,3], **Соловьева А.Б.**[1]

[1] *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН*

[2] *Институт регенеративной медицины, Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова Министерства здравоохранения РФ*

[3] *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова*

E-mail:naksenova@mail.ru

Ключевые слова: хлорин е6, поли-N-винилпирролидон, хитозан, фотоокисление триптофана.

Наблюдающийся в последние годы рост резистентности к антибиотикам приводит к сокращению числа препаратов выбора для лечения инфекций различной этиологии [1]. Альтернативой антибиотикотерапии при лечении труднозаживающих гнойных ран, трофических язв, ожогов и др. может оказаться антибактериальная фотодинамическая терапия (АФДТ) – фотодинамическая инактивация патогенных микроорганизмов. Механизм АФДТ заключается в окислительной деструкции патогенных клеток при воздействии лазерного излучения после предварительной обработки пораженных тканей фотосенсибилизатором (ФС). В отличие от антибиотиков противомикробное фотодинамическое действие не ослабевает со временем, поскольку у патогенных микроорганизмов не развивается устойчивость к АФДТ, что важно при лечении хронических инфекционных процессов [2]. Однако, как правило, использование только фотодинамического воздействия не предотвращает вторичное инфицирование повреждений кожи. Помимо этого, многократное использование АФДТ для лечения ран ограничено светотоксичностью сенсибилизаторов, сохраняющейся в течение некоторого времени (в зависимости от природы ФС). Для повышения эффективности фотодинамического воздействия при лечении ран в последнее время одновременно с АФДТ применяют терапию с использованием протеолитических ферментов, антиоксидантов, а также применяют NO-терапию [3, 4]. В данной работе в качестве биологически активных соединений, использование которых позволит усилить эффективность АФДТ, предложены природный полисахарид альгинат натрия (АН) и динитрозильные комплексы железа (ДНКЖ). АН – анионный природный полисахарид, проявляющий противовоспалительные, иммунотропные и противомикробные свойства, обладает хорошей ранозаживляющей способностью в настоящее время широко используется в клинической практике. [5]. ДНКЖ – источник оксида азота, который принимает участие в биорегуляции жизненно важных функций организма, в частности, оказывает противомикробное, антиоксидантное и регенерирующее действие на ткани, что используется при лечении ран [3, 4].

В данной работе получены активные фотосенсибилизирующие системы, содержащие ФС хлорин е6, используемый в настоящее время в медицинской практике, амфифильные полимеры (поливинилпирролидон (ПВП) и плюроник F127), которые, как показано ранее, повышают функциональную активность ФС, а также АН и ДНКЖ. Фотосенсибилизирующая активность вышеуказанных систем с разным соотношением полимерных компонентов изучена в модельной реакции окисления триптофана синглетным кислородом. Методами рентгеноструктурного анализа и атомно-силовой микроскопии выявлена структура получаемых систем.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (тема 0082-2019-0012).

Литература

1. Huang Y., Zhang L., Tiu L., Wang H.H. Characterization of antibiotic resistance in commensal bacteria from an aquaculture ecosystem // Front Microbiol. – 2015. – Vol. 6. – Article 914.
2. Соловьева А.Б., Аксенова Н.А., Глаголев Н.Н., Мелик-Нубаров Н.С., Иванов А.В., Волков В.И., Черняк А.В. Амфифильные полимеры в фотодинамической терапии // Химическая физика. – 2012. – Т. 31. – № 6. – С. 72–80.
3. Solovieva A.B., Vanin A.F., Shekhter A.B., Glagolev N.N., Aksenova N.A., Mikoyan V.D., Kotova S.L., Rudenko T.G., Fayzullin A.L., Timashev P.S. Is it possible to combine photodynamic therapy and application of dinitrosyl iron complexes in the wound treatment? // Nitric oxide. – 2019. – Iss. 83. – P. 24-32.
4. Levine A.B., Punihaole D., Levine T.B. Characterization of the role of nitric oxide and its clinical applications // Cardiology. – 2012. – Vol. 122. – № 1. – P. 55-68.
5. Szekalska M., Puciłowska A., Szymańska E., Ciosek P., Winnicka K. Alginate: Current Use and Future Perspectives in Pharmaceutical and Biomedical Applications // International Journal of Polymer Science. – Vol. 2016. – Article ID 7697031. – 17 P.

УДК 544.162; 691.175.5/.8

ФОТОПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ НА ОСНОВЕ МАЛЕИМИД-ФТАЛОНИТРИЛЬНЫХ СМОЛ

Алексанова А.А., Нечаусов С.С.
Московский государственный университет им.М.В. Ломоносова
E-mail: aleksanova.aa@mail.ru

Ключевые слова: фотополимерные смолы, 3D-печать, малеимиды, фталонитрилы, стереолитография, фотополимеризация.

Стереолитография (SLA) является одной из наиболее точных технологий аддитивного производства, доступных в настоящее время. Несмотря на это преимущество, диапазон термореактивных мономеров, используемых в SLA, обычно ограничен акриловыми/(мет)акриловыми или эпоксидными смолами, которые характеризуются сравнительно низкой термоокислительной стабильностью. Для расширения диапазона возможностей их применения в данной работе рассматривалась возможность внедрения термостойких групп. Выбраны были фталонитрильные смолы, поскольку они обладают высокой термостойкостью, хорошими механическими свойствами и низким влагопоглощением [1]. Для связывания фталонитрильной группы с фотополимерной матрицей было решено использовать малеимид-фталонитрильный мономер PNB-M [2], поскольку малеимидные группы склонны к фотополимеризации.

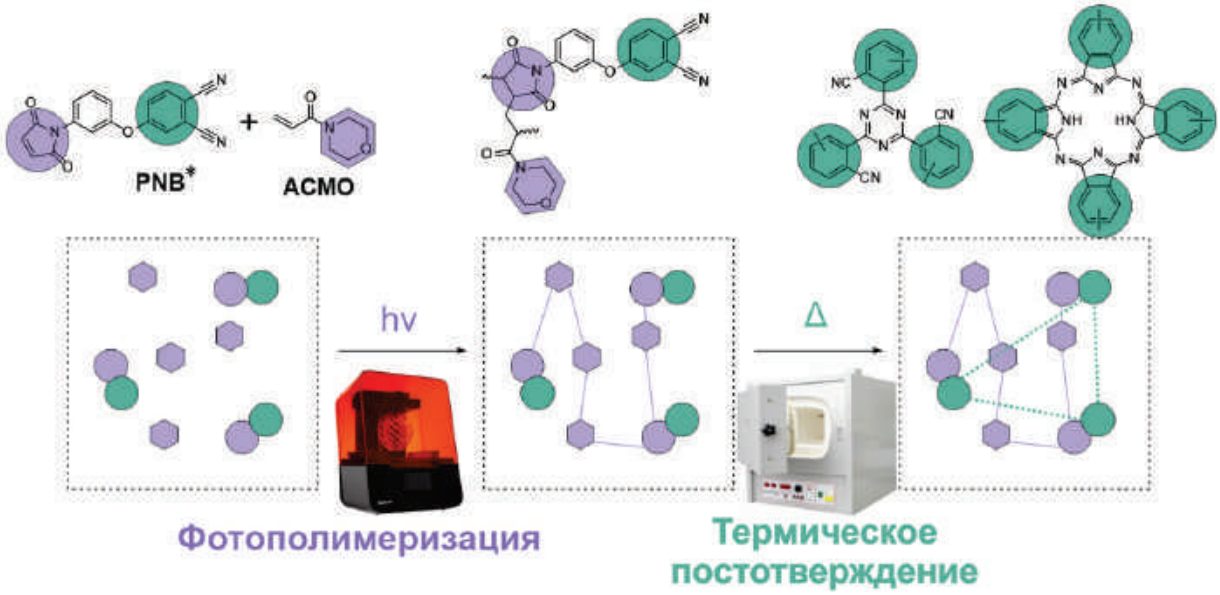


Рисунок 1. Концепция 3D-печати с использованием фталонитрильного мономера двойного отверждения

Таким образом, были получены фотополимерные составы для 3D-печати, в которых мономер фталонитрила PNB-M был растворен в 4-акрилоилморфолине (ACMO), который использовался в качестве сополимера вместе с триметилолпропан триметакрилатом (TMPTMA), использованным в качестве сшивающего агента. Фото-ДСК, ЯМР и ИК-анализы показали свободнорадикальную фотоинициированную сополимеризацию малеимида с акриловыми группами. Дополнительное термическое отверждение фрагментов фталонитрила было исследовано с использованием различных фталонитрильных отвердителей, а также с учетом самокатализирующейся способности PNB-M. Предложенный подход к дополнительному термическому отверждению фрагментов фталонитрила позволил повысить температуру стеклования полимерных материалов, напечатанных на 3D-принтере, с 170 до 351°C. Кроме того, механические свойства полимеров были повышены путем добавления фталонитрильных фрагментов в акрилатную систему. Впервые фталонитрильные мономеры были использованы в процессе 3D-печати с перспективой применения в различных областях, от аэрокосмической до электронной промышленности.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 22-13-00449

Литература

1. Bulgakov B.A. и др. Bisphthalonitrile-based Thermosets as Heat-resistant Matrices for Fiber Reinforced Plastics // Polym. Sci. - Ser. C. 2021. T. 63, № 1. C. 64–101.
2. Nechausov S.S. и др. Low-melting phthalonitrile monomers containing maleimide group: Synthesis, dual-curing behavior, thermal and mechanical properties // React. Funct. Polym. 2021. T. 164. C. 104932.

УДК 541.64:66.071.6.081.6

НАЗАД В БУДУЩЕЕ: ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛЫ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ МЕМБРАН.

Пономарев И.И.[1], Алентьев А.Ю.[2], Волков А.В.[2].
[1] *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН*
[2] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*
E-mail: Alentiev@ips.ac.ru

Ключевые слова: полинафтоиленбензимидазолы, газопроницаемость, селективность, диффузия, мембраны.

Лестничные и частично-лестничные полинафтоиленбензимидазолы (ПНБИ, рис.1) хорошо известны как полимеры [1, 2], которые характеризуются предельно высокими значениями термостойкости (до 400°С), огнестойкости (КИ: 50 – 95), высокой химической, гидролитической и радиационной стабильностью, механической прочностью (σ: 150 – 400 МПа, Е: 1,9 – 2,8 ГПа), а также хорошими пленко- и волокнообразующими свойствами. В 70-х годах XX века жаропрочное волокно «Лола», изготовленное в СССР из полимеров этой группы, благодаря высоким эксплуатационным характеристикам, было использовано в программе Союз-Аполлон в качестве комплексной нити в скафандрах, а затем в проекте «Буран» для теплоизоляции корпуса корабля. Однако применение этих полимеров было крайне ограничено из-за высокой стоимости синтеза из раствора полимера в полифосфорной кислоте.

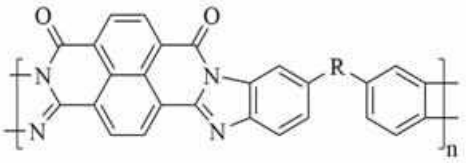


Рисунок 1. Структура частично-лестничных ПНБИ. R= – (б-связь), –O–, $–CH_2–$. $–C(CF_3)_2–$

В последние годы в ИНЭОС РАН был освоен новый экологически безопасный метод синтеза полностью циклизованных ПНБИ из растворов преполимеров в N-метилпирролидоне. Характеристики волокон, полученных из ПНБИ с R= –O– в ИНХС РАН, оказались на одном уровне и выше по отношению к ранее известным характеристикам волокна «Лола», полученных из серной кислоты [3]. В ИНХС РАН впервые были исследованы газотранспортные параметры пленок ПНБИ, представленных на рис. 1. Все эти полимеры продемонстрировали уникальные газоразделительные характеристики, превышающие большинство используемых на сегодняшний день полимерных мембранных материалов [4]. При этом наиболее проницаемый из них фторсодержащий ПНБИ по своим физико-химическим свойствам близок к полимерам с внутренней микропористостью (PIM) [4]. Преимуществом ПНБИ перед другими мембранными материалами является возможность их использования для разделения агрессивных высокотемепературных газовых потоков нефтехимических производств, например, при получении водорода паровой конверсией метана. За 2021-2022 годы совместным коллективом из ИНХС РАН и ИНЭОС РАН проведен комплекс исследований, который позволил осуществить переход от сплошных пленок ПНБИ к композиционным газоразделительным мембранам с тонким селективным слоем, полностью реализующих в мембране свойства полимерного материала.

Благодарность
Авторы доклада благодарят сотрудников, принимавших участие в работе: Волкову Ю.А., Разоренова Д.Ю., Скупова К.М., Пономарева Ив.И. (ИНЭОС РАН); Белова Н.А., Чиркова С.В., Никифорова Р.Ю., Рыжих В.Е., Анохину Т.С., Борисова И.Л. (ИНХС РАН).

Литература

1. Rusanov A.L., Serkov B.B., Bulycheva E.G., Kolosova T.N., Lekae T.V., Ponomarev I.I., Matvelashvili N.G. Flame-resistant polynaphthoylenebenzimidazoles. // Macromolecular Symposia. – 1993. – V. 74. – P. 189-192.
2. Rusanov A.L., Komarova L.G. High-Performance HeterocyclicPolymers. Ch. 5.21. / Polymer Science: A Comprehensive Reference. K. Matyjaszewski, M. Möller Eds. V.5. Polycondesation. Ch. 5. Chemistry and Technology of Polycondensates. – Elsevier. – 2012. – P. 537-596.
3. Skvortsov I.Y., Ponomarev I.I., Varfolomeeva L.A., Kuzin M.S., Razorenov D.Y., Skupov K.M., Ponomarev Iv.I., Zuev K.V., Levin I.S., Shandryuk G.A., Kulichikhin V.G. A more environmentally friendly path to the family of the flame-resistant semi-ladder “Lola” fibers // Polymer. – 2022. – V. 247. – 124793.
4. Ponomarev I.I., Volkova Yu.A., Ponomarev Iv.I., Razorenov D.Y., Skupov K.M., Nikiforov R.Yu., Chirkov S.V., Ryzhikh V.E., Belov N.A., Alentiev A.Yu. Polynaphthoylenebenzimidazoles for gas separation – unexpected PIM relatives // Polymer. – 2022. – V. 238. – 124396.

УДК 541.64:66.071.6.081.6

ПОЛИ-2,6-ДИМЕТИЛФЕНИЛЕНОКСИД КАК ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫЙ НАНОКОМПОЗИТ С НАНОПОРИСТОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗОЙ

Алентьев А.Ю.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
E-mail: Alentiev@ips.ac.ru

Ключевые слова: поли-2.6-диметилфениленоксид, кристалличность, нанокомпозиты, газопроницаемость, селективность, диффузия

Частично кристаллический поли(2,6-диметил-1,4-фенилен)оксид (ПФО) является промышленно применяемым конструкционным термопластом и широко известным мембранным материалом, используемым в коммерческих газоразделительных мембранах для разделения воздуха. По данным работ 80-х гг газопроницаемость и плотность кристаллической фазы ПФО сопоставимы с аморфной фазой [1]. Однако начиная с 2012 г. в работах группы G. Guerra (Италия) показано, что кристаллическая фаза ПФО является нанопористой, а ее плотность существенно ниже плотности аморфной фазы (например, [2]). Также эти исследования показывают, что кристаллическая фаза ПФО существует как минимум в двух кристаллических модификациях, различных по структуре и плотности [2].

В рамках проекта РНФ группой соавторов были исследованы плотность, свободный объем и газотранспортные характеристики частично-кристаллических образцов пленок ПФО, полученных из растворов в хлороформе. Для этих же пленок и исходных порошков ПФО были проведены комплексные исследования методами РСА, ДСК, ИК-спектроскопии, ЯМР-релаксации, аннигиляции позитронов, сорбции газов. Исследованные пленки ПФО подвергались также однородной деформации и набухании в сверхкритическом CO_2.

Показано, что строение пленок и порошков ПФО можно представить как полимер-полимерный нанокомпозит, являющийся высококонцентрированной дисперсией низкоплотных нанопористых кристаллитов размером не более 7 нм в более плотной аморфной фазе, причем аморфная фаза может существовать как в виде «обычной» аморфной фазы, так и в виде «жесткой» аморфной фракции RAF [3]. Проведены оценки плотности, свободного объема, коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости газов для всех трех фаз [3]. Сорбционными методами и методом аннигиляции позитронов проведены оценки размера нанопор в кристаллической фазе [4]. Измерены энергии активации проницаемости, диффузии и теплоты сорбции газов. Показано, что ПФО по своим транспортным свойствам можно отнести к классу органических молекулярных сит [4]. Исследованием газопроницаемости, плотности и механических характеристик свободных и деформированных пленок ПФО показано, что в пленках, содержащих преимущественно одну из модификаций нанокристаллической фазы, эта фаза ориентируется вдоль направления деформации [5].

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-19-00614. Автор доклада благодарит соавторов работы: Левина И.А., Белова Н.А., Чиркова С.В., Никифорова Р.Ю., Костину Ю.В., Рыжих В.Е. (ИНХС РАН); Кечекьяна А.С., Кечекьяна П.А. (ИСПМ РАН); Бузина М.И., Благодатских И.В., Николаева А.Ю. (ИНЭОС РАН); Шантаровича В.П., Бекешева В.Г. (ФИЦ ИХФ РАН); Грунина Л.Ю. (ПГТУ) и своего учителя Ямпольского Ю.П. (ИНХС РАН).

Литература

1. Polyphenylene oxide and modified polyphenylene oxide membranes: gas, vapor and liquid separation. / Ed. By G. Chowdhury, B. Kruczek, T. Matsuura. – N.Y.: Kluwer Acad. Publishers, 2001. – 334 с.
2. Nagendra B., Cozzolino A., Daniel C., Rizzo P., Guerra G., Auriemma F., De Rosa C., D'Alterio M.C., Tarallo O., Nuzzo A. Two Nanoporous Crystalline Forms of Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene)oxide and Related Co-Crystalline Forms. // Macromolecules. – 2019. – V. 52(24). – P. 9646-9656.
3. Alentiev A.Yu., Levin I.S., Buzin M.I., Belov N.A., Nikiforov R.Yu., Chirkov S.V., Blagodatskikh I.V., Kechekyan A.S., Kechekyan P.A., Bekeshev V.G., Ryzhikh V.E., Yampolskii Yu.P. Gas transport parameters, density and free volume of nanocrystalline poly-2,6-dimethylphenylene oxide. // Polymer. – 2021. – V. 226. – 123804.
4. Alentiev A.Yu., Levin I.S., Belov N.A., Nikiforov R.Yu., Chirkov S.V., Bezgin D.A., Ryzhikh V.E., Kostina J.V., Shantarovich V.P., Grunin L.Yu. Features of the Gas-Permeable Crystalline Phase of Poly-2,6-Dimethylphenylene Oxide. // Polymers. – 2022. – V. 14 (1). – 120.
5. Алентьев А.Ю., Чирков С.В., Никифоров Р.Ю., Левин И.А., Кечекьян А.С., Кечекьян П.А., Белов Н.А. Поли-2,6-диметилфениленоксид как полимер-полимерный нанокомпозит: механические и газотранспортные характеристики.// Мембраны и мембранные технологии. – 2022. – Т. 12. – № 1. – С. 3-14.

УДК 621.315.616.96

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АДДИТИВНЫХ ПОЛИ(5-АЛКИЛНОРБОРНЕНОВ)

Возняк А.И.[1], Алентьев Д.А.[1], Лунев И.В.[2], Бермешев М.В.[1]
[1] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*
[2] *Казанский (Приволжский) федеральный университет*
E-mail: d.alentiev@ips.ac.ru

Ключевые слова: норборнены, аддитивная полимеризация, полимерные диэлектрики, диэлектрическая проницаемость.

Стремительное развитие микроэлектроники требует систематического поиска новых и усовершенствования существующих полимерных материалов, обладающих низкой диэлектрической проницаемостью. Существенными дополнительными требованиями к таким полимерам являются высокая температура стеклования, химическая и термическая стойкость. Возможность направленного синтеза полимеров с этими свойствами может позволить получить перспективные материалы для 5G-технологии. Одним из основных направлений макромолекулярного дизайна полимерных диэлектриков является получение материалов с высокой долей свободного объема, которого можно добиться увеличением жесткости основной цепи полимера, а также введением объемных боковых заместителей. Аналогичный подход применяется и в мембранном газоразделении при создании высокопроницаемых материалов, что позволяет рассматривать полимеры, обладающие перспективными газотранспортными свойствами, и в качестве потенциальных диэлектриков. Особенно привлекательными представляются материалы на основе полимеров с насыщенными жесткими основными цепями и объемными инертными заместителями, сочетающих в себе высокую термическую и химическую устойчивость, стабильность свойств при длительном использовании.

Ранее нами было показано [1], что аддитивные поли(5-*н*-алкилнорборнены) обладают интересными газотранспортными характеристиками, свойства которых можно направленно регулировать длиной бокового заместителя. Ряд данных полимеров обладает достаточно высокой долей свободного объема (FFV>20%), высокой температурой стеклования (T_c>150°C), термостойкостью, оптической прозрачностью, кроме того они не содержат полярных групп, что так же должно способствовать более низкой диэлектрической проницаемости за счет уменьшения влагопоглощения. Мономеры для данных материалов могут быть легко получены по реакции Дильса-Альдера из доступных продуктов нефтепереработки (дициклопентадиена и α-олефинов) (схема 1). Нами изучена диэлектрическая проницаемость полученных полимеров и установлена зависимость между длиной алкильных заместителей и диэлектрическими характеристиками аддитивных поли(5-алкилнорборненов).

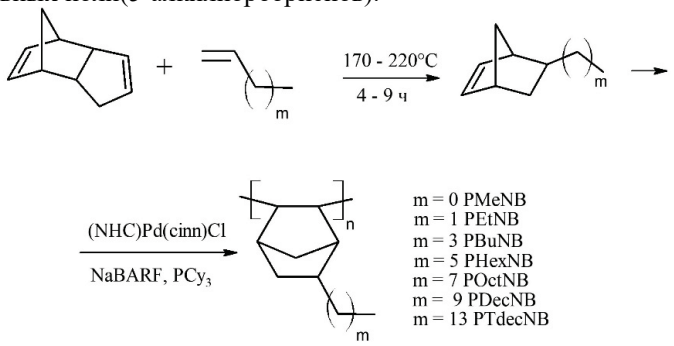


Схема 1. Получение аддитивных поли(5-*н*-алкил-2-норборненов)

Благодарность
Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ № 075-15-2022-361 (МК-983.2022.1.3.).

Литература

1. Wozniak A.I., Bermesheva E.V., Borisov I.L., Volkov A.V., Petukhov D.I., Gavrilova N.N., Shantarovich V.P., Asachenko A.F., Topchiy M.A., Finkelshtein E.Sh., Bermeshev M.V Switching on/switching off solubility controlled permeation of hydrocarbons through glassy polynorbornenes by the length of side alkyl groups // Journal of Membrane Science. – 2022. – Vol. 641. – 119848.

УДК 54.057

ПОЛИНОРБОРНЕНЫ С ПРОСТЫМИ ЭФИРНЫМИ ГРУППАМИ В БОКОВОЙ ЦЕПИ: ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И РАЗДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Алентьев Д.А.[1, 2], **Никифоров Р.Ю.**[1], **Зарезин Д.П.**[1], **Белов Н.А.**[1], **Финкельштейн Е.Ш.**[1], **Бермешев М.В.**[1]
[1] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*
[2] *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*
E-mail: d.alentiev@ips.ac.ru

Ключевые слова: полинорборнены, аддитивная полимеризация, мембранное газоразделение, облегчённый транспорт CO_2, разделение CO_2/N_2, разделение углеводородов.

Полимеры на основе замещённых норборненов являются удобными объектами для изучения фундаментальных взаимосвязей между строением полимеров и их прикладными свойствами из-за таких особенностей, как: синтетическая доступность норборненов, их высокая полимеризационная активность, возможность полимеризации по различным направлениям. В течение трёх последних десятилетий было проведено большое количество работ, посвящённых исследованию газотранспортных свойств различных полинорборненов [1]. В частности, недавно на примере кремнийсодержащих полинорборненов было показано, что наличие в их боковой цепи фрагментов C–O способствует высокой проницаемости CO_2 в сочетании с высокой селективностью разделения CO_2/CH_4 и CO_2/N_2 [2]. Это открывает потенциал использования таких полимеров для создания мембран, предназначенных для выделения CO_2 из природного газа или промышленных газовых потоков. Однако вопрос о необходимости наличия кремния в боковых заместителях для этого сочетания свойств оставался открытым. Поэтому актуальной задачей стал синтез и исследование газотранспортных свойств полинорборненов, содержащих в боковой цепи простые эфирные заместители.

В настоящей работе нами был предложен подход к синтезу норборненов, содержащих простые эфирные заместители, основанный на модификации (5-норборнен-2-ил)метанола коммерчески доступными спиртами с использованием реакции Вильямсона [3]. С применением этого подхода была получена серия мономеров норборненового ряда, содержащих один, два и три простых эфирных фрагмента, и была изучена их аддитивная полимеризация (Рисунок 1). Для мономеров с одним и двумя простыми эфирными фрагментами были найдены условия полимеризации, при которых растворимые высокомолекулярные полимеры с хорошими плёнкообразующими свойствами образуются с высокими выходами. Аддитивная полимеризация мономеров с тремя простыми эфирными группами приводила к образованию нерастворимых полимеров, и плёнки на их основе были получены непосредственно из реакционной массы.

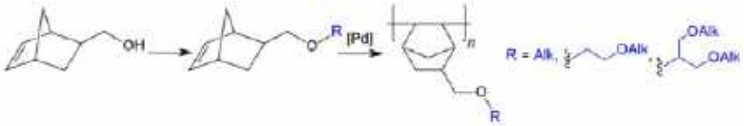


Рисунок 1. Синтез и аддитивная полимеризация норборненов с простыми эфирными группами

Исследования газотранспортных свойств синтезированных полимеров позволило выявить две интересные особенности. Во-первых, полинорборнены с простыми эфирными группами обладают высокой селективностью разделения углеводородов, контролируемой растворимостью (до 35 по паре газов бутан/метан) даже по сравнению с родственными полимерами, содержащими алкильные заместители в боковой цепи. Во-вторых, наличие в боковых заместителях полинорборненов двух C–O–C-фрагментов способствует высокой проницаемости по CO_2. Анализ коэффициентов диффузии и растворимости показал, что это обусловлено специфическим взаимодействием молекулы CO_2 с простыми эфирными группами.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №19-33-60035.

Литература

1. X. Wang, T.J. Wilson, D. Alentiev, M. Gringolts, E. Finkelshtein, M. Bermeshev, B.K. Long / Substituted polynorbornene membranes: a modular template for targeted gas separations // Polymer Chemistry. – 2021. – Vol. 12. – P. 2947-2977.
2. C.R. Maroon, J. Townsend, K.R. Gmernicki, D.J. Harrigan, B.J. Sundell, J.A. Lawrence, S.M. Mahurin, K.D. Vogiatzis, B.K. Long / Elimination of CO2/N2 Langmuir Sorption and Promotion of “N2-Phobicity” within High-Tg Glassy Membranes // Macromolecules. – 2019. – Vol. 52. – P. 1589-1600.
3. D.A. Alentiev, R.Yu. Nikiforov, M.A. Rudakova, D.P. Zarezin, M.A. Topchiy, A.F. Asachenko, A.Yu. Alentiev, B.D. Bolshchikov, N.A. Belov, E.Sh. Finkelshtein, M.V. Bermeshev / Polynorbornenes bearing ether fragments in substituents: Promising membrane materials with enhanced CO2 permeability // J. Membr. Sci. – 2022. – Vol. 648. – P. 120340.

УДК 54.057

СИНТЕЗ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИТРИЦИКЛОНОНЕНОВ С ТРИАЛКОКСИСИЛИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ДЛИННЫЕ АЛКИЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ

Алентьев Д.А., Старанникова Л.Э., Финкельштейн Е.Ш., Бермешев М.В.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
E-mail: d.alentiev@ips.ac.ru

Ключевые слова: полинорборнены, кремнийсодержащие полимеры, аддитивная полимеризация, мембранное газоразделение, разделение углеводородов.

Одной из актуальных задач мембранной технологии является создание полимерных мембран для разделения газообразных углеводородов. Наиболее привлекательными материалами для таких мембран являются полимеры с проницаемостью углеводородов, контролируемой растворимостью (то есть, более высокой проницаемостью более тяжёлых углеводородов) [1]. В настоящее время известны как стеклообразные, так и высокоэластические полимеры с этой особенностью. Преимуществом высокопроницаемых стеклообразных полимеров является приемлемая селективность, а также хорошие плёнкообразующие свойства. Однако их недостатком является подверженность старению и, как следствие, нестабильность свойств во времени. Недостатком высокоэластических полимеров является необходимость контролируемого сшивания при формовании мембран. Тем не менее, именно они находят практическое применение в промышленности, поскольку обладают стабильными во времени свойствами. Интересной задачей стало создание полимеров, сочетающих в себе характеристики стеклообразных и высокоэластических полимеров. Недавно нами было показано, что аддитивные политрициклононены с три(*н*-алкокси)силильными группами, характеризующиеся жёсткими основными цепями и при этом гибкими и подвижными боковыми заместителями с Si–O–C-фрагментами, с одной стороны, являются стеклообразными полимерами, с другой стороны, обладают газотранспортными свойствами, характерными для высокоэластических полимеров: приемлемым уровнем газопроницаемости, высокой селективностью разделения углеводородов, стабильностью во времени [2]. При анализе свойств этих полимеров была обнаружена тенденция к увеличению селективности разделения углеводородов с увеличением длины алкильного фрагмента в три(*н*-алкокси)силильном заместителе, однако были исследованы только полимеры с длиной алкильного фрагмента от 1 до 4 атомов углерода.

Идеей настоящей работы стал синтез и исследование газотранспортных свойств аналогичных полимеров с ещё более длинными алкильными фрагментами. С использованием ранее разработанной методики [2] из трихлорсилилтрициклононена и *н*-алканолов-1 была получена серия мономеров, содержащих три(*н*-алкокси)силильные группы с *н*-алкильными фрагментами, содержащими 6, 8 и 10 атомов углерода (рисунок 1). Синтезированные мономеры оказались активны в аддитивной полимеризации в присутствии каталитической системы на основе Pd (рисунок 1). Были найдены условия полимеризации, при которых высокомолекулярные полимеры с хорошими плёнкообразующими свойствами образуются с высокими выходами.

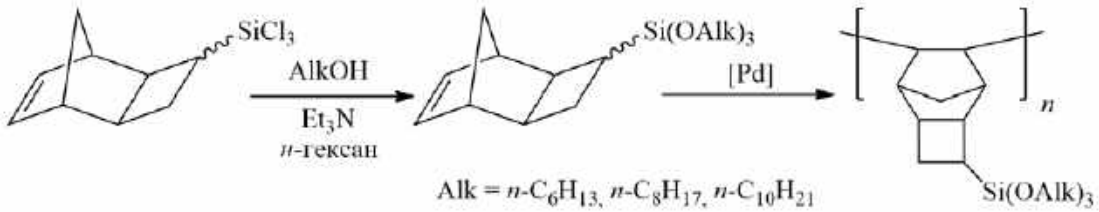


Рисунок 1. Синтез и аддитивная полимеризация три(*н*-алкокси)силилтрициклононенов

Исследования газотранспортных свойств синтезированных полимеров показали, что они по уровню газопроницаемости сопоставимы с синтезированным ранее родственным аддитивным политрициклононеном с три(*н*-бутокси)силильными группами [2], и также обладают высокой селективностью разделения углеводородов, контролируемой растворимостью (30-50 по паре газов бутан/метан).

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-1514.2022.1.3.

Литература

1. Yu. Yampolskii, L. Starannikova, N. Belov, M. Bermeshev, M. Gringolts, E. Finkelshtein / Solubility controlledpermeation of hydrocarbons: New membrane materials and results // J. Membr. Sci. – 2014. Vol. 453. – P. 532-545.
2. D.A. Alentiev, E.S. Egorova, M.V. Bermeshev, L.E. Starannikova, M.A. Topchiy, A.F. Asachenko, P.S. Gribanov, M.S. Nechaev, Y.P. Yampolskii, E.S. Finkelshtein / Janus tricyclononene polymers bearing tri(*n*-alkoxy)silyl side groups for membrane gas separation // J. Mater. Chem. A. – 2018. – Vol. 6. – P. 19393-19408.

УДК 678.6

ИЗУЧЕНИЕ СПОСОБОВ РЕГЕНЕРАЦИИ ПРОСТЫХ ПОЛИЭФИРПОЛИОЛОВ ИЗ ОТХОДОВ ИХ ПРОИЗВОДСТВА

Алиев Г.Ш., Томс Р.В., Гервальд А.Ю.
МИРЭА – Российский Технологический Университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
E-mail: aliev.g.sh@edu.mirea.ru

Ключевые слова: регенерация, экстракция, эмульгирование, простые полиэфиры, эластичный пенополиуретан.

Эластичные пенополиуретаны (ЭППУ) на основе простых полиэфирполиолов находят наибольшее применение в мебельной промышленности. Сегодня на российском рынке возник дефицит простых полиэфирполиолов, а сами полиолы стали одними из целевых продуктов в рамках импортозамещения. По оценкам экспертов общий дефицит составляет 75 000 т/г. [1].

Таким образом, актуальным является поиск альтернативных источников простых полиэфирполиолов для получения ЭППУ. Одним из таких источников является шлам, представляющий собой смесь бентонита (от 15 до 20 % масс.), смеси фосфатов калия (от 25 до 35 % масс.) и простого полиэфирполиола (от 45 до 60 % масс.), образующийся в качестве отхода в технологии получения простых полиэфирполиолов на производственной площадке ПАО «Нижнекамскнефтехим».

Целью работы является регенерация простых полиэфиров из отходов их производства, получение на их основе образцов ЭППУ и изучение их физико-механические характеристик.

Для извлечения остаточного полиола из шлама использовали два способа: экстрагирование органическим растворителем и эмульгирование в воде.

При экстрагировании простого полиэфира из шлама в качестве экстрагента использовали хлористый метилен (ХМ). Экстрагент и шлам смешивали в соотношении 1:1, смесь перемешивали в течение 30 минут. Далее, используя фильтрацию, разделяли систему на раствор полиола в ХМ и твердые частицы (бентонит и фосфаты). Из раствора полиола в ХМ на вакуумном роторном испарителя удаляли ХМ при температуре 45 °С и давлении 200 мбар [2].

Для выделения полиола из шлама способом эмульгирования смешивали воду и шлам соотношении 1:1 и перемешивали при температуре 90 °С в течение 30 минут. Полученную смесь разделяли фильтрованием на бентонит и эмульсию полиола в водном растворе фосфатов. Эмульсию отстаивали в делительной воронке до ее полного разрушения и разделяли на полиол и водный раствор фосфатов. Остатки воды из полиола удаляли в вакуумном роторном испарителе при температуре 70 °С и давлении 50 мбар [3].

Регенерированные из шлама полиолы использовали для получения образцов ЭППУ. В качестве образца сравнения был получен образец ЭППУ на основе товарного полиола, отпускаемого производителем. Сравнение характеристик полученных образцов ЭППУ показало, что время поднятие пены в случае использование полиола, полученного экстракцией, составило 91 с, полученного эмульгированием, - 96 с, товарного полиола - 119 с. Плотность для образцов ЭППУ полученных на основе товарного полиола и полиолов полученных экстракцией и эмульгированием составили, соответственно 25, 22 и 21 кг/м^3. Уменьшение времени поднятия и плотности для образцов эластичного пенополиуретана полученных на основе регенерированных полиолов можно объяснить остаточными количествами хлористого метилена и воды для полиола полученного экстрагированием и эмульгированием, соответственно. Таким образом, показано, что отходы производства простых полиэфирполиолов являются дополнительными ценными источниками сырья. Регенерированный из шлама полиол можно использовать в качестве сырья в производстве ЭППУ стандартных марок.

Литература

1. Приказ Министерства промышленности и торговли РФ, Министерства энергетики РФ от 8 апреля 2014 года N 651/172 «Об утверждении Стратегии развития химического и нефтехимического комплекса на период до 2030 года» (с изменениями на 14 января 2016 года) [Электронный ресурс]. URL: https://docs.cntd.ru. Дата обращения: 23.05.2022.
2. Пат. RU 2225762 C1 Россия, МПК B 09 B 3/00. Способ переработки твердых отходов или шламов: № 2003105364/15 : заявл. 25.02.2003 : опубл. 20.03.2004 / Старовойтов М.А., Старовойтов С.М., Старовойтов В.И. – 6 с.
3. Пат. RU 2296779 C1 Россия, МПК C08J 11/00. Способ переработки отходов производства простых полиэфиров : № 2006105598/04 : заявл. 22.06.2006 : опубл. 10.04.2007 / Гончарук А.П. – 5 с.

УДК 539.266, 544.275.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ГОМОПОЛИМЕРА МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

Амарантов С.В.
ФНИЦ Кристаллогафия и фотоника» Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова
E-mail: *amarantov_s@mail.ru*

Ключевые слова: рентгеновское малоугловое рассеяние, растворы полимеров.

Среди полиаминоалкилметакрилатов наиболее широко используются полимеры на основе поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилата (ПДМАЭМ/PDMAEMA) и поли-N,N-диэтиламиноэтилметакрилата (ПДЭАЭМ). Они обладают антимикробными, противовирусными свойствами, способны восстанавливать ионы серебра и золота и стабилизировать образующиеся наночастицы металлов, проявляют pH и термочувствительность. В частности, для ПДМАЭМ характерна обратимая реакция на изменения свойств окружающей среды, приводящая к фазовому переход первого рода, сопровождающийся резким изменением удельного объема макромолекулы. Исследование процесса ассоциации водного раствора ПДМАЭМ с ростом температуры и его фазового перехода известны из литературных данных, так в работе [1] сделана оценка стабильности ассоциатов ПДМАЭМ в водных растворах исходя из положения экстремума на изотермах вязкости растворов мономера в воде. Синтез образца ПДМАЭМ при N=560 был описан в статье [2]. В данной работе исследовались конформации водного раствора полимера методом рентгеновского малоуглового рассеяния. Измерения были проведены на малоугловой станции Bio-МУР РНЦ "Курчатовский институт" на рабочей длине волны λ=0,1445 нм [3]. В интервале температур от 20 до 80 градусов, при pH=8,5 c=5мг/мл, исследовалась температурная зависимость водного раствора ПДМАЭМ, а именно обратимый переход "клубок –глобула" от развернутой формы к более компактной с ростом температуры. Фитированием $\min|I_{exp} - I_{mod}|$ экспериментальной кривой $I(q)_{exp}$ к модельной $I(q)_{mod}$ были, в зависимости от температуры, определены: радиус инерции ассоциатов из глобулярных структур, тип растворителя, радиус инерции отдельной глобулы – блоба, степень его компактности, персистентная и среднеквадратичная длина полимерных цепей. Модель описывающая экспериментальные кривые рассеяния $I(q)_{mod}$: содержит два слагаемых, первое слагаемое описывает рассеяние от ассоциатов $I(q)_{Ass}$, второе $I(q)_{PCh}$ от полимерных цепей принимающих в растворе различную конформацию, интерференционный вклад в рассеяние межу цепями учитывается структурным фактором $S_1(q)$, где модуль вектора рассеяния $q=4\pi\sin(\theta)/\lambda$, θ- половина угла рассеяния.

$$I(q)_{mod} = I(q)_{Ass} + I(q)_{PCh} S_1(q)$$

В данном случае, поскольку ПДМАЭМА является слабым полиэлектролитом и его третичные аминогруппы в каждом звене способны протонироваться, в результате чего, в водном растворе часть звеньев гомополимера была заряжена. При повышении температуры от 20 до 80 градусов наблюдается увеличение размеров ассоциатов приблизительно в два раза с 55нм до 105нм и некоторое уменьшение размеров с 4,5нм до 4,1нм составляющих ассоциаты полимерных клубков – блобов. С ростом температуры выше 60 градусов растворимость полимера в воде ухудшается попадая в область "θ-растворителя". Таким образом, при повышении температуры наблюдается формирование глобулярных структур, которые подвергаются вторичной ассоциации. При этом глобулы подвергаются дальнейшей дегидратации, то есть одновременно проходят два процесса: компактизация глобулярных полимерных клубков и их агрегация в ассоциаты - мультиглобулы. Для раствора ПДМАЭМА была получена зависимость параметра Флори-Хаггинса от температуры и были определены области "хорошего" от 20^0C до 60^0C и "тета"- растворителя, выше 60^0C [4].

Литература

1. Арутюнян Р.С. Распределение водорастворимых мономеров в водно-толуольной системе и их влияние на физико-химические свойства системы / Р.С. Арутюнян, Дж.Д. Григорян и др. // Журнал физ. химии. - 2002. – Т. 76, № 5. – С. 846-850.
2. Penott-Chang E. K. Interpolyelectrolyte complexation in chloroform / E. K. Penott-Chang, D. V. Pergushov, A. B. Zezin, and A. H.E. Müller // Langmuir.- 2010. - V.26, No11. - P.7813–7818.
3. Peters G.S. The small-angle X-ray scattering beamline BioBUR at the Kurchatov synchrotron radiation source / G.S. Peters, O.A. Zakharchenko et al.// Nuclear Inst. and Methods in Physics Research. - 2019. - A 945.- P.162616-162623.
4. А.Ю. Гросберг, А.Р. Хохлов Статистическая физика макромолекул. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит. 1989.- 344с.

УДК 538.9

СМАРТ-КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ФТОРПОЛИМЕРОВ

Соболев К.В.[1], Колесникова В.Г.[1], Омельянчик А.С.[1], Антипова В.Н.[1], Алехина Ю.А.[1,2], Макарова Л.А.[1,2], Левада Е.В.[1], Амиров А.А.[1], Родионова В.В[1].

[1] Балтийский федеральный университет им. И. Канта

[2] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: amiroff_a@mail.ru

Ключевые слова: полифинилденфторид, PVDF, магнитоэлектрические композиты, мультиферроики, полимерные композиты.

В последние годы значительно вырос интерес к разработке и исследованию новых «умных» материалов для биомедицинских приложений и энергетики. Одним из перспективных подклассов «умных» материалов являются мультиферроики, природа которых заключается в сосуществовании хотя бы двух видов известных ферро-упорядочений (магнитного, сегнетоэлектрического, механического). Среди мультиферроиков наиболее перспективными для практических приложений являются композиты, которые обладают не только высокой степенью магнитоэлектрического (МЭ) взаимодействия, но и более широкой возможностью для дизайна, управления физико-химическими свойствами за счет вариации состава, концентрации компонент и способа их связи [1].

Поливинилденфторид (ПВДФ или PVDF) является наиболее изученным гомополимером относящимся к классу фторполимеров и в зависимости от типа конформации имеет 4 основные кристаллические фазы α, β, ɣ и δ [2]. Однако, сегнетоэлектрические свойства полимера PVDF проявляются только при его кристаллизации в β и ɣ фазах, в которых наблюдается пьезоэлектрический эффект, что является одним из основных условий для получения композитов с магнитоэлектрическим взаимодействием. PVDF биосовместим, механически гибок и имеет хорошую химическую устойчивость, что делает его удобным объектом для биомедицинских приложений и сенсорики.

Данная работа посвящена разработке технологических основ получения и комплексному исследованию физических свойств полимерных магнитоэлектрических композитов типа связности 0-3, состоящих из магнитных и сегнетоэлектрических частиц, распределённых в матрице на основе полимера PVDF. В качестве магнитной добавки использовались магнитные наночастицы со структурой шпинели с общей формулой AB_2O_4, где A – двухвалентный катион Co^{2+} или комбинация катионов Co^{2+} и Zn^{2+}, B – трехвалентный катион (Fe^{3+}), а в качестве сегнетоэлектрической микрочастицы титаната бария $BaTiO_3$ (BTO).

Серия полимерных магнитоэлектрических нанокомпозитов была получена с помощью модифицированного протокола, основанного на методе растворения (solvent casting) с использованием упорядочивающего магнитного поля в процессе изготовления образцов [3]. Были проведены комплексные исследования структуры, магнитных, механических и МЭ свойств полученных образцов в зависимости от протокола изготовления, концентрации добавок и типа полимерной матрицы. Было обнаружено, что для серии образцов с магнитными добавками кобальтового феррита $CoFe_2O_4$ (CFO) применение протокола изготовления нанокомпозитов с использованием упорядочивающего магнитного поля в процессе полимеризации и матрицы из сополимера PVDF-TrFE позволяет значительно увеличить МЭ коэффициент с ~5 мВ/см*Э для PVDF/CFO до 15 мВ/см*Э для PVDF-TrFE/CFO. Добавка 5% массовой доли частиц BTO приводит к увеличению максимума МЭ коэффициента с 15 до ~19 мВ/см*Э.

Полученный в результате работ оптимизированный протокол изготовления нанокомпозитов с усиленным МЭ эффектом может быть использован для технологий 3D-5D печати.

Благодарность

Исследование поддержано Российским научным фондом (проект № 21-72-30032).

Литература

1. Nan C.-W. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions / C.-W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland and G. Srinivasan // Journal of Applied Physics. – 2008. – Vol. 103. – P. 031101.
2. Ruan, L. Properties and applications of the phase poly(vinylidene fluoride) / L. Ruan, X. Yao, Y. Chang , L. Zhou, G. Qinand X. Zhang // Polymers. – 2018. – Vol.10, No. 3. – P. 228.
3. Omelyanchik, A. Boosting magnetoelectric effect in polymer-based nanocomposites / A.Omelyanchik, V. Antipova, C. Gritsenko, V. Kolesnikova, D. Murzin, Y. Han, A.V. Turutin, I.V. Kubasov, A.M. Kislyuk, T.S. Ilina, D.A. Kiselev, M.I. Voronova, M.D. Malinkovich, Y.N. Parkhomenko, M. Silibin, E.N. Kozlova, D. Peddis, K. Levada, L. Makarova, A. Amirov, V.Rodionova // Nanomaterials. – 2021. – Vol. 11, No. 5. – P.1154.

УДК 620.187.2

«УМНЫЕ» МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СТИРОЛАКРИЛАТНЫХ ПЛЕНОК, СОДЕРЖАЩИХ ЦИПЕРМЕТРИН И ПЕРМЕТРИН ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ НАПАДЕНИЙ ТАЕЖНОГО КЛЕЩА

Андреев С.В.[1], Зверев С.А.[1], Сахаров К.А.[2], Ахметшина М.Б.[1], Соловьев М.Ю.[1]
[1] Институт дезинфектологии "ФНЦГ им. Ф. Ф. Эрисмана" Роспотребнадзора
[2] Наньянский технологический университет
E-mail:svandreev.niid@gmail.com

Ключевые слова: «умный» текстиль, циперметрин, таёжный клещ.

Иксодовые клещи являются переносчиками возбудителей энцефалита, боррелиозов, риккетсиозов. В Российской Федерации ежегодно регистрируется около 500 тыс. нападений клещей. При этом отсутствуют средства специфической профилактики большинства инфекционных болезней, переносимых клещами.

Наибольшее эпидемиологическое значение на территории нашей страны представляют клещи *Ixodes ricinus* и *Ixodes persulcatus*. Последний вид особенно опасен, поскольку таежные клещи гораздо чаще являются переносчиками инфекционных заболеваний. Защитная одежде является эффективным средством защиты от нападений иксодовых клещей. Традиционно в качестве действующих веществ используются пиретроиды, как правило перметрин и циперметрин.

В этой работе описана технология создания материалов на основе текстильных материалов из синтетических и натуральных волокон и стиролдакрилатныъх пленок, содержащих циперметрин и перметрин. Для создания материалов использовался лабораторный аналог сушильно-ширильной машины, печь которой использовалась для инициирования полимеризации. С помощью предложенной технологии были получены серии тканей с концентрацией циперметрина и перметрина от 0,5 до 5,0 г/м^2. Полученные материалы были охарактеризованы методами газоджидкостной хроматографии и сканирующей электронной микроскопии. Износостойкость материалов оценивали по сохранности действующего вещества после стирок. Изготовленные образцы сохранили более 90 % действующего вещества после 50 стирок.

Оценка эффективности материалов проводилась в очаге клещевого энцефалита в Иркутской области в мае-июне 2022 года. Испытания проводили на самках *Ixodes persulcatus*, собранных в очаге в день или накануне проведения испытаний. Оценивались стандартные показатели для тканей, из которых изготавливают защитную одежду от нападений клещей – максимальная высота подъема и время нокдауна. По этим показателям материалы на основе циперметрина оказались более активны. Дополнительно были проведены исследования по скорости присасывания клеща. Для этого их помещали на выбритый участок спины кролика. Клещей предварительно выдерживали на испытуемом материале в течение 1,5 мин. Контрольную группу клещей выдерживали на непропитанной пиретроидами бязи. По сравнению с контрольной группой клещи, контактировавшие с перметрином, присасывались примерно в пять раз быстрее. При этом после выдерживания на материале, пропитанном циперметрином, ни один из клещей не присосался. Из этого можно сделать вывод, что материалы на основе перметрина не могут быть использованы на территории Российской Федерации для изготовления защитной одежды от иксодовых клещей.

УДК 541.49; 542.97

ПОЛУЧЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВНА ОСНОВЕ ОКСО-ЦЕНТРИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИРКОНИЯ

Андреева А.В.[1,2], **Баймуратова Р.К.**[2], **Бухарбаева Ф.У.**[3], **Жармагамбетова А. К.**[3], **Джардималиева Г.И.**[2]
[1] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*
[2] *Институт проблем химической физики РАН*
[3] *Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского*
E-mail: andreevaav13@yandex.ru

Ключевые слова: координационные полимеры, гетерогенные катализаторы, катализаторы гидрирования.

Сочетание металлорганических координационных полимеров (МОКП) с наночастицами металлов расширяет возможности их применения в катализе, поскольку такие катализаторы обладают как исключительными свойствами наночастиц металлов, так и особенностью матриц координационных полимеров. При интеграции с наночастицами МОКП могут не только стабилизировать наночастицы, но и позволить регулирование каталитической способности получаемых материалов [1]. Преимуществом использования координационных полимеров в качестве носителей металлических частиц является высокая удельная поверхность, однородное распределение пор, возможность синтезировать координационные полимеры с разнообразными структурами и функциональными свойствами используя множественные комбинации неорганических и органических составляющих с различными функциональными группами [2].

Целью научной работы было создание новых типов гетерогенных катализаторов на базе металлорганических координационных полимеров, а также исследование влияния структурообразующих и органических фрагментов на строение и функциональные свойства получаемых материалов.

Для синтеза координационных полимеров был использован ранее предложенный низкотемпературный подход. Главным достоинством данного метода является использование нетоксичных растворителей. Осуществление синтеза целевых координационных полимеров было проведено в ходе обменных реакций с заменой монокарбоксилатных лигандов кластера $[Zr_6O_4(OH)_4(CH_3COO)_{12}]$ на дикарбоксилатные (1,4-бензолдикарбоновой кислоты (ТФК), 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты (НДКК), 2-аминотерефталевой кислоты (ТФК-NH_2)) с формированием необходимой структуры. Строение и фазовая чистота полученных координационных полимеров была подтверждена результатами элементного и РФА анализа. В соответствии с данными ТГА и ДСК были предложены брутто-формулы полученных металлорганических координационных соединений. Согласно результатам низкотемпературной адсорбции все полученные координационные полимеры имеют «S-образную изотерму адсорбции», свидетельствующую о протекании полимолекулярной адсорбции в мезопористых системах, и развитую удельную поверхность от 400-до 560 $м^2/г$.

Синтезированные образцы координационных полимеров в дальнейшем были использованы в качестве пористой платформы для внедрения наночастиц палладия. Показано, что в ходе синтеза координационный полимер/Pd формируются наноразмерные частицы палладия, равномерно закрепленные на поверхности координационных полимеров. Полученные каталитические системы были охарактеризованы с помощью РФА, элементного, ТГА и ДСК анализов, а также ПЭМ и ИК спектроскопии. Каталитическая активность полученных катализаторов исследована в реакции гидрирования циклогексена, и ацетиленовых соединений, таких как фенилацетилен и аллиловый спирт. Показано, что координационные полимеры на основе оксо-центрированных комплексов циркония могут служить перспективной платформой для создания палладий содержащих катализаторов, поскольку полученные системы катализаторов с высокой активностью, селективностью и стабильностью восстанавливают исследуемые ацетиленовые углеводороды до олефинов. Эффективная каталитическая активность синтезированных МОКП в исследуемых реакциях указывает на возможность их использования в промышленности при соответствующей дальнейшей модификации.

Благодарность
Авторы выражают благодарность к.х.н. Шилову Г.В. за помощь в проведении и интерпретации результатов. Работа выполнена по теме государственных заданий № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4 и АААА-А19-119101590029-0, и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90182.

Литература
1. Wu H. Q. et al. //Inorganic Chemistry. – 2018. – Т. 57. – №. 20. – С. 12444-12447.
2. Han Y. et al. //Journal of Catalysis. – 2019. – Т. 370. – С. 70-78.

УДК544.032.53

СИНХРОТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ МУЛЬТИБЛОЧНЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ

Анохин Д.В.[1,2], Горбунова М.А.[1], Абукаев А.Ф.[1,3], Иванов Д.А.[1,2]
[1] Институт проблем химический физики РАН
[2] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
[3] Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)
E-mail: anokhin@icp.ac.ru

Ключевые слова: термопластичные полиуретаны, фазовое разделение, кристаллизация, полиморфизм, эффект памяти формы, деформация, рентгеноструктурный анализ.

Термопластичные мультиблочные полиуретаны и полиуретанмочевины привлекают интерес благодаря своей биосовместимости, хорошим механическим свойствам и относительной простоте синтеза. Кроме того, данные материалы демонстрируют эффект памяти формы, то есть способность принимать временную форму, а затем восстанавливать исходное состояние под действием определенных внешних факторов [1]. Для изучения таких материалов необходима разработка новых методов исследования структуры в реальном времени с высоким временным и пространственным разрешением.

В данной работе описано несколько примеров исследования термопластичных полиуретанов методом рентгеновской дифракции в больших и малых углах (SAXS/WAXS) с использованием синхротронного излучения. В частности, показано влияние природы жесткого сегмента на кинетику кристаллизации полиуретанов, содержащих поли(бутилен адипат) (ПБА) в качестве мягкого сегмента [2]. Используя SAXS/WAXS в комбинации с другими физико-химическими методами показано, что алифатические, циклоалифатические и ароматические диизоцианаты влияют на эффективность фазового разделения мягкого и жесткого блоков, которая определяется плотностью сетки водородных связей жесткого фрагмента. Термическая история, фазовое разделение и степень упорядоченности полиуретана определяют полиморфное поведение кристаллизующегося ПБА. Образование частично упорядоченной мезофазы линейного алифатического полиуретана приводит к увеличению скорости кристаллизации ПБА при комнатной температуре и образованию термодинамически стабильных α-кристаллов. Новая методика нанокалориметрии позволяет выявить прямую корреляцию между фазовым разделением и кинетикой кристаллизации кристаллизованного из расплава ПБА в широком диапазоне скоростей охлаждения - от 2 до 30'000 К/сек.

Другим примером является анализ динамики структурообразования термопластичных полиуретанов в процессе деформации, который позволяет сделать важные выводы о природе эффекта памяти формы в подобных полимерах [3]. Структурная эволюция мультиблочных термопластичных полиуретанов на основе двух полидиолов, ПБА и поли-ε-капролактона (ПКЛ), в качестве мягких блоков изучалась in situ в время деформации с помощью метода SAXS/WAXS. Было показано, что уретановое окружение определяет кристаллическую структуру мягкого блока, в частности, формируются две популяции кристаллических доменов полидиолов. Ароматический уретановый блок формирует жесткие домены и накладывает ограничения на кристаллизацию связанных с ним полидиолов. При растяжении такие полидиолы демонстрируют ограниченную упругую деформацию без реорганизации кристаллической фазы. Ламели полидиола, ограниченные жесткими блоками, образуют дополнительную физическую сетку, увеличивающую модуль упругости и прочность материала. Напротив, полидиолы, связанные с линейным уретаном, имеют более высокую скорость кристаллизации и при деформации демонстрируют типичное термопластичное поведение с пластическим течением. Материалы, содержащие ПКЛ, демонстрируют эластичные свойства и ориентационную кристаллизацию при вытяжке.

Представленные результаты могут быть использованы для разработки оригинальных подходов к получению новых функциональных материалов на основе полиуретанов.

Благодарность
Министерству науки и высшего образования РФ за финансовую поддержку (контракт № 075-11-2021-049). Работа выполнена в рамках госзадания (№ гос. регистрации АААА-А19-119032690060-9).

Литература

1. J. Bao, H. Fan, X. Xue, Q. Xie and P. Pan, Phys. Chem. Chem. Phys., 2018, 20, 26479–26488.
2. M.A. Gorbunova, E.V. Komov, L.Y. Grunin, M.S. Ivanova, A.F. Abukaev, A.M. Imamutdinova, D.A. Ivanov, D.V. Anokhin Phys. Chem. Chem. Phys., 2022,24, 902-913
3. D.V. Anokhin, M.A. Gorbunova, A.F. Abukaev, D.A. Ivanov, Materials, 2021, 14(11), 3009.

УДК 66.081

НОВЫЕ НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМОГО ПРИРОДНОГО ПОЛИМЕРА ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ЦЕЛЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ И ВОДНЫХ СРЕД

Анохина Т.С., Дмитриева Е.С., Волков А.В.
Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН
E-mail: tsanokhina@ips.ac.ru

Ключевые слова: полимерные мембраны, нанофильтрация органических и водных сред, альгинат натрия, ионная сшивка, соли металлов, валентность.

Значительной сферой современной промышленности является фармацевтическое производство. Синтез лекарственных препаратов включает от 4 до 20 различных реакций, требующих выделение катализатора из реакционной смеси (в т.ч. для повторного использования), удаление и замену растворителей, концентрирование и выделение целевых и побочных продуктов, а многие стадии синтеза ряда прекурсоров проводятся при температурах 80-250°С. Кроме того, существуют требования к фармацевтическим сточным водам, которые необходимо очищать от остаточных фармацевтических веществ с целью предотвращения их накопления в окружающей среде. Данные задачи разделения в органическом синтезе и очистки водных фармацевтических стоков могут быть эффективно решены за счет применения баромембранного процесса - нанофильтрации органических и водных сред. Главной проблемой данных процессов является сложность подбора мембранного материала, который обеспечивал бы высокую селективность, хорошую производительность, был устойчивым в разделяемых средах и, в связи с ужесточившимися экологическими требованиями, являлся биоразлагаемым. В связи с этим перспективным материалом, отвечающим данным требованиям, является альгинат натрия.

Альгинат натрия – природный полисахарид, извлекаемый из бурых водорослей. Он является недорогим, биоразлагаемым, нетоксичным и водорастворимым. Известно, что данный полимер является нерастворимым в органических средах, что позволяет применять его для выделения лекарственных препаратов из реакционных сред (этанол, этилкетон и др.) при их производстве. Кроме того, он легко сшивается с помощью катионов многовалентных металлов или наночастиц серебра, что делает его водонерастворимым и пригодным для очистки сточных вод.

Целью данной работы являлась разработка методов получения нанофильтрационных мембран на основе альгината натрия для выделения веществ, моделирующих лекарственные препараты с молекулярной массой 350 -650 г/моль, из органических и водных сред [1].

Для изготовления мембран использовали сочетание методов: осаждение полимера в органических растворителях (ацетон, этанол, толуол и гексан) и сшивку водными растворами $CaCl_2$, $AlCl_3$, $AgNO_3$. Показано, что природа осадителя и его осаждающая способность значительно влияет на транспортные свойства мембран. Проницаемость толуола увеличилась на четыре порядка с уменьшением осаждающей способности нерастворителя: ацетон ($P_{толуол}$ = 0,1 кг·м$^{-2}$·ч$^{-1}$·атм$^{-1}$) < этанол (3 кг·м$^{-2}$·ч$^{-1}$·атм$^{-1}$) < гексан (41 кг·м$^{-2}$·ч$^{-1}$·атм–) < толуол (415 кг·м$^{-2}$·ч$^{-1}$·атм$^{-1}$).

Показано, что одновременное осаждение и сшивка в водных растворах $AlCl_3$ или $AgNO_3$ необходимо использовать при получении альгинатных мембран для высокоселективного выделения фармацевтических соединений из органических сред. Эти мембраны демонстрируют задерживание R = 90–93 % веществ с ММ = 626 г/моль и проницаемостью этанола P_{EtOH} = 1.5–2.5 кг·м$^{-2}$·ч$^{-1}$·атм$^{-1}$. Для высокоселективного выделения фармацевтических соединений из воды необходимо изменить способ получения мембран. Осаждение в толуоле с последующей сшивкой в водных растворах $AlCl_3$ или $AgNO_3$ должны использоваться последовательно вместо одновременного осаждения и сшивания в водных растворах тех же неорганических солей. Проницаемость таких мембран варьировалась от 0.44 до 7.8 кг·м$^{-2}$·ч$^{-1}$·атм$^{-1}$ в зависимости от сшивающего катиона в альгинате. Коэффициент задерживания модельных веществ с ММ 350 и 626 г/моль была на уровне 99%. Таким образом, мембраны на основе альгината можно использовать для решения проблем разделения в фармацевтике, например, выделение антибиотиков из их экстрагентов и удаление тех же антибиотиков из водных фармацевтических стоков, чтобы предотвратить их накопление в окружающей среде и появление резистентных генов и бактерий.

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

Литература

1. Anokhina, T., Dmitrieva, E., & Volkov, A. (2022). Recovery of Model Pharmaceutical Compounds from Water and Organic Solutions with Alginate-Based Composite Membranes. Membranes, 12(2), 235.

УДК 544.773.432

БИОМЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА

Антипова К.Г., Пацаев Т.Д., Столярова Д.Ю., Крупнин А.Е., Крашенинников С.В., Григорьев Т.Е.
НИЦ «Курчатовский институт»
E-mail: kris444ti@yandex.ru

Ключевые слова: гидрогели, механика, полиакриламид.

Гидрогелевые материалы широко применяются в медицине в качестве раневых покрытий, для направленной доставки лекарств и в регенерации тканей. Они представляют собой трехмерные полимерные сетки, способные удерживать большие объемы жидкости. Их пористая структура схожа с внеклеточным матриксом (ВКМ), что вместе с возможностью регулирования эластических свойств обуславливает их применение в биоинженерии, как материалов, для культивирования клеток [1]. Важной характеристикой таких материалов являются механические свойства, т.к. помимо обеспечения каркасной функции ВКМ, они влияют на адгезию, пролиферацию и дифференциацию клеток [2], травматизацию окружающих тканей и коррелируют со временем биоразложения скаффолда. Настройка функциональных свойств материала требует предсказания биомеханического поведения, опираясь на его структуру. Поэтому возникает задача разработки подходов к анализу механики композитных гидрогелевых материалов. Гидрогели на основе полиакриламида представляют собой хорошо изученную систему, которую удобно использовать в качестве модельной при разработке подходов к исследованию биоматериалов.

Для синтеза материалов использовали методику, описанную в литературе [3]. Степень сшивки гидрогелей на основе акриламида (SigmaAldrich, USA) варьировали, изменяя количество сшивающего агента – N,N'-метилен-бис-акриламида (SigmaAldrich, USA). В качестве инициатора использовали персульфат аммония и N,N,N’,N’-тетраметилэтилендиамин.

Механические свойства материалов изучали с использованием универсальной разрывной машины Instron 5965 (ITW, США), укомплектованной датчиком нагрузки ±50 Н. Испытания проводили в режимах одноосных растяжения (лопатки) и сжатия (цилиндры) с постоянной скоростью деформации. Деформационные кривые аппроксимировали моделями Муни-Ривлин, Арруда-Бойс, Ховарда, Гента и Огдена. Механическое поведение гидрогелей при скручивании исследовали методами колебательной реометрии с помощью измерительной геометрии "плоскость-плоскость" на реометре Physica MCR 501 (Anton Paar, Германия) при комнатной температуре. Также, проведены механические испытания и исследования морфологии образца *in situ* в камере микроскопа Versa 3D DualBeam SEM (ThermoFisher Scientific, United States) для изучения изменения морфологии поверхности образцов в течение всего эксперимента.

Из механических испытаний рассчитаны прочностные характеристики, модуль Юнга и модуль сдвига полученных материалов. Установлено, что с ростом степени сшивки модули и прочность гидрогелей увеличивается с уменьшением деформации разрушения. Аппроксимация экспериментальных данных различными моделями позволила оценить фактическую степень сшивки материала, начальный модуль сдвига и максимальную растяжимость цепей. Выявлено, что степень сшивки оказывает влияние на модуль сдвига и предельную растяжимость цепей гидрогеля. Вне зависимости от выбранной для аппроксимации модели модуль сдвига увеличивается с ростом степени сшивки, а предельная растяжимость цепей падает.

Таким образом, в ходе работы проведено систематическое исследование механического поведения гидрогелевых материалов на основе полиакриламида при разных типах деформации в зависимости от степени сшивки. Полученные результаты и отработанные методики предполагается использовать в качестве референсных значений для изучения биомеханического поведения гидрогелевых материалов с различными наполнителями.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РНФ 21-13-00321 по теме «Деформационное поведение биоразлагаемых матриксов различного типа при механических нагрузках».

Литература

1. Han S-B., Kim J-K., Lee G., Kim D-H. Mechanical properties of materials for stem cell differentiation // Advanced biosystems. – 2020. – V. 4. – P. 2000247.
2. Kular J.K., Basu S., Sharma R I. The extracellular matrix: structure, composition, age-related differences, tools for analysis and applications for tissue engineering //Journal of tissue engineering. – 2014. – Т. 5. – с. 2041731414557112.
3. Muhamad I.I., Asgharzadehahmadi S. A., Zaidel D. N. A., Supriyanto E. Characterization and evaluation of antibacterial properties of polyacrylamide based hydrogel containing magnesium oxide nanoparticles // International Journal of Biology and Biomedical Engineering. – 2013. – V. 3. – P. 108-113.

УДК 541.64

ANOMALY IN TEMPERATURE RESPONSE OF ELECTROSPUN POLYURETHANE NANOFIBERS

Arinstein A., Alhazov D., Burman M., Zussman E.
Технион — Израильский технологический институт
E-mail: mearin@technion.ac.il

Ключевые слова: thermoplastic polyurethane, block-co-polymer, blob concept, electrospun nanofibers.

Thermo-mechanical study of electrospun nanofibers, fabricated of thermoplastic polyurethane block co-polymer (TPU) containing soft and hard segments ($T_g \approx -50$°C), is presented. When measuring the strain of fiber mat as a function of the temperature we observed that at a certain temperature (70–80°C) they start to massively contract, whereas TPU cast films started to expand in the same temperature range (see Fig. 1). The strain response of fiber mat and cast film in isothermal conditions (90°C) also differs dramatically. As expected the film sample expanded, while the fiber mat sample began to contract at ~70°C, and last for ~100 min. At that moment, the contraction stopped and the strain kept nearly constant at ~ –40% for approximately 200 min. Then, the fiber mat started to expand (see Fig. 2). TPU single nanofibers also demonstrate an isothermal contraction. The effect depends both on spinning conditions and on the experiment temperature (see Fig. 3). Nevertheless, the observed phenomenon cannot be attributed to confinement effect, as cast films also demonstrate a contraction after high-temperature stretching (see Fig. 4).

Note that in all long time-exposure experiments the material didn't flow, and at the same time the soft part of TPU matrix is above T_g, i.e., relaxation to equilibrium is possible.

Based on blob concept, a model describing TPU matrix microstructure preventing a relaxation of stretch material is proposed.

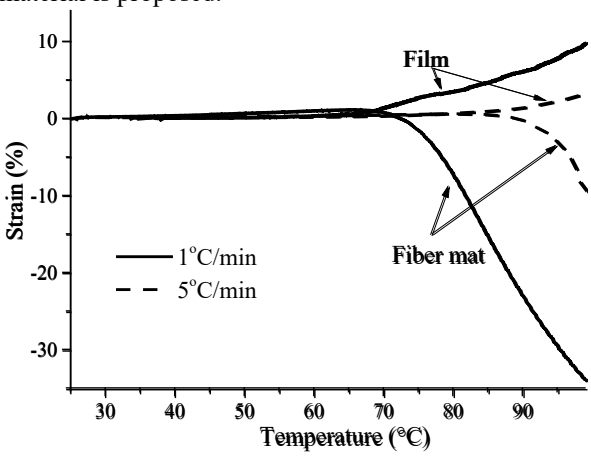


Figure 1. The strain vs. temperature response of TPU electrospun fibers and cast film

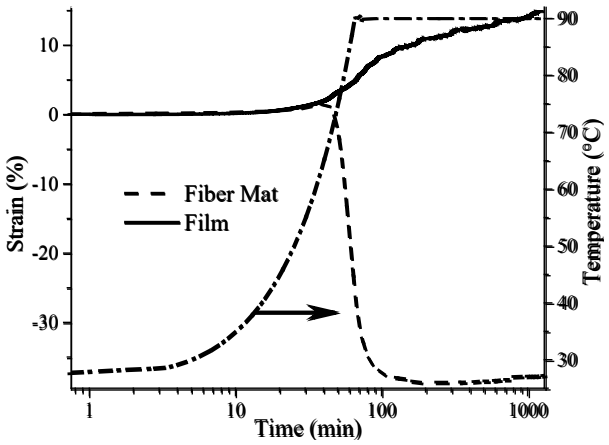


Figure 2. The strain response vs. time of fiber mat and cast film in isothermal conditions at 90°C

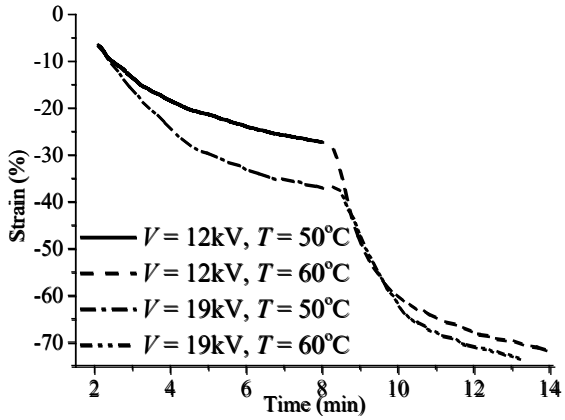


Figure 3. Contraction phenomena in individual TPU nanofibers

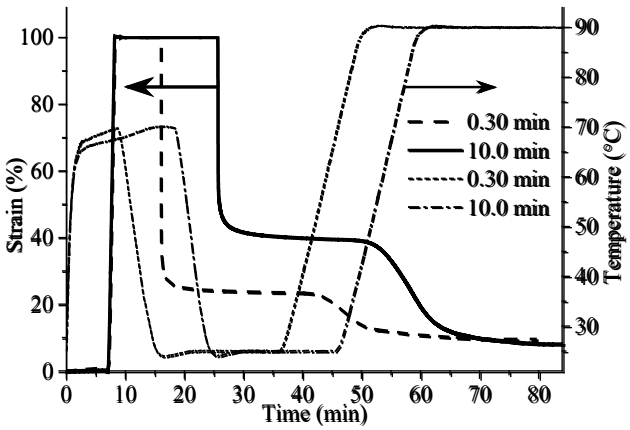


Figure 4. Contraction phenomena in TPU cast film after high-temperature stretching

References

1. D. Alhazov, A. Gradys, P. Sajkiewicz, A. Arinstein, and E. Zussman // Thermo-mechanical behavior of electrospun thermoplastic polyurethane nanofibers. European Polymer Journal. – 2013. – Vol. 49, – P. 3851–3856.

УДК 541.64

NANO VS MACRO: SMALL SIZE DOES MATTER

Arinstein A.
Технион — Израильский технологический институт
E-mail: mearin@technion.ac.il

Ключевые слова: electrospinning, polymer nanofibers, size-dependent behavior, supermolecular structure.

Some open problems concerning polymer materials of reduced sizes and dimensions, are discussed. Such objects exhibit exceptional physical properties when compared with their macroscopic counterparts. The lecture will focus on the mechanical and thermodynamic properties of polymer nanofibers fabricated through electrospinning which have attracted much attention recently because of their unique features. More specifically, electrospun polymer nanofibers demonstrate so-called “size-dependent behavior” when thermo-mechanical properties of material start to depend on fibers diameter, if their diameters are enough small. For example, abrupt increases in polymer nanofiber elastic modulus have been observed when diameters drop below a certain value. The thermodynamics properties of polymer nanofibers also demonstrate size-dependent behavior. For example, the temperature dependence of elastic modulus is highly influenced by fiber diameter, a shift in the glass transition and melting temperatures is observed, etc.

Mechanical (macroscopic) analyses have failed to provide satisfactory explanations for the mechanisms ruling such features, calling for detailed microscopic examination of the systems in question. A hypothesis bridging the current knowledge gaps is presented. The key point of the proposed speculations is based on confinement concept: it is assumed that size-dependent behavior is related to confinement of non-equilibrium supermolecular micro-structure of electrospun polymer nanofibers which is being formed during their fabrication.

In addition, a brief review devoted to the history of the electrospinning method elaboration and development is presented.

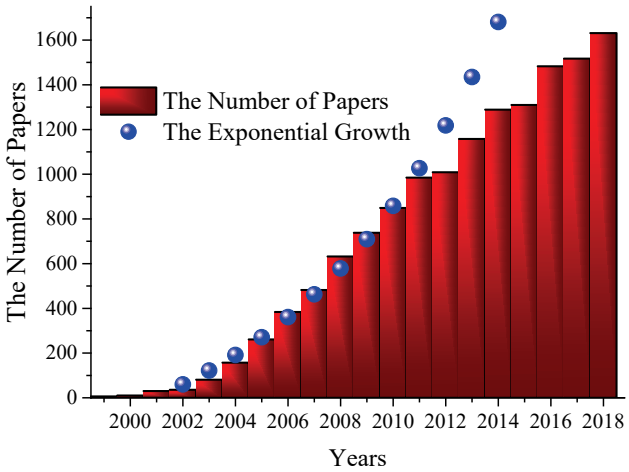


Fig. 1. The number of papers, found in the Web of Science service as a result of the search with the key word “polymer nanofibers”

References

1. A. Arinstein, M. Burman, O. Gendelman, and E. Zussman // The effect of supermolecular structure on polymer nanofiber elasticity. Nature Nanotechnology – 2007. – Vol. 2, – P. 59–62.
2. A. Arinstein. Electrospun Polymer Nanofibers -198 p. Pan Stanford Publishing, 2018. (Hardcover) ISBN 978-981-4745-27-7, (eBook) ISBN 978-1-315-36462-9.

УДК 541.64

SELF-ORDERING IN A MIXTURE OF TWO DIFFERENT POLYELECTROLYTES

Arinstein A.
Технион — Израильский технологический институт
E-mail: mearin@technion.ac.il

Ключевые слова: polyelectrolyte, self-ordering, self-assembly, phase transition.

Self-ordering in the system consisting of two different associative polymers (in particular, of two oppositely charged polyelectrolytes), is discussed. It is well known that associative polymers can form reversible bonds, and such linking can give rise to a percolated network. In the case of a mixture of two different associative polymers, such a macromolecular network contains two link types corresponding to different macromolecules (more exactly, to their sub-chains which can be considered as springs of two types).

Note that a network of the above type can be formed also in the solution of a mixture of two oppositely charged polyelectrolytes, when the ionization level of the one of these polyelectrolytes is enough low, whereas the other one remains strongly charged. In such type system only charged monomers of the weakly charged polymer will form the coupled pairs with the oppositely charged monomers of strongly charged polyelectrolyte, instead to form neutral complexes (ladders or scrambled-eggs) which are not connected each other. By other words, the macromolecules of the weakly charged polymer can form reversible bonds with different macromolecules of strongly charged polyelectrolyte, playing a role of tie molecules; and as a result of such a bridging, a global percolated network can arise.

The above macromolecular network was analyzed in the 2D-case with the help of a relatively simple model of a regular lattice consisting of identical quantity of two types of springs having different elasticities (elastics coefficients, $k_{1,2}$), and equilibrium lengths ($l_{1,2}^{(0)}$). It turned out that the system in question can demonstrate an orientational self-ordering when most springs of the one type will be orientated along one direction (for example, along *x*-axis), whereas most springs of other type will be orientated along other direction (along *y*-axis). The reorganization of the disordered system into the ordered one (and back) occurs, for example, under variation of the ionization level of weakly charged polymer by variation in the system pH. This system cross-over can occur as a phase transition both of the first and second kind depending on the system parameter values.

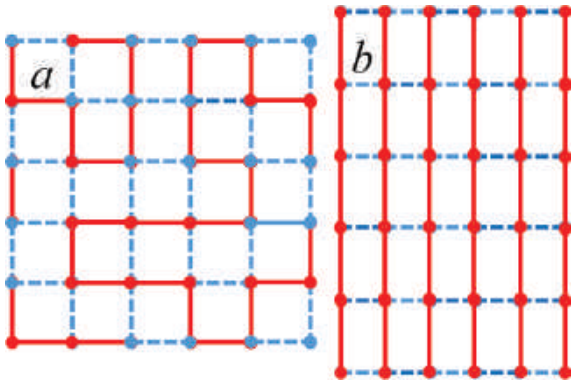


Fig. 1. The regular 2*D* lattice consisting of the springs of two types. The random spring distribution (*a*), and ordered state when all springs of the same type are oriented along one direction (*b*)

УДК 536.6

ИССЛЕДОВАНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОПРЯЖЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ТИОФЕНА И БЕНЗОТИАДИАЗОЛА МЕТОДОМ СВЕРХБЫСТРОЙ КАЛОРИМЕТРИИ НА ЧИПЕ

Ахкямова А.Ф.[1,2], **Анохин Д.В.**[1,2], **Аккуратов А.В.**[1], **Кузнецов И.Е.**[1], **Пирязев А.А.**[1,2], **Иванов Д.А.**[1,2]
[1]*Институт проблем химической физики РАН*
[2]*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова*
E-mail: azigy@mail.ru

Ключевые слова: сверхбыстрая калориметрия, полимеры, органические полупроводниковые материалы

Сопряженные полимеры и малые молекулы обладают большим потенциалом в качестве активных материалов для разработки электронных устройств следующего поколения. Сопряженные малые молекулы имеют ряд преимуществ по сравнению с полимерами, среди которых высокая чистота и четко определенная структура и состав, что обеспечивает более высокую воспроизводимость электрических параметров приборов. В связи с этим разработка растворимых малых молекул с кристаллическим или жидкокристаллическим упорядочением считается эффективным подходом к получению материалов, сочетающих передовые оптоэлектронные свойства, хорошую растворимость и улучшенные характеристики переноса заряд.

В данной работе были изучены низкомолекулярные сопряженные соединения на основе тиофена и бензотиадиазола, рис. 1b. Кинетика реорганизации морфологии кристаллов при нагревании может быть определена не для истинного кристалла, а для его метастабильной формы. Сверхбыстрая калориметрия на чипе позволяет обнаружить такие переходы и дать более точную информацию о кинетике процессов, в том числе судить об изменении механизма нуклеации и изменении кристалломорфологии образца. Исследования проводились на нитрид-кремниевых чипах с активной областью сенсора 100 x 100 микрон, рис. 1d. Образцы предварительно были изотермически закристализованы в диапазоне температур от 70 до 145 °C, затем применялся профиль нагрева со скоростью 3000 °C/c,рис. 1a. Были получены энтальпии плавления для каждой температуры кристаллизации. Для фторсодержащих молекул были зафиксированы сдвиги температур плавления. Смещение пика в ходе сверхбыстрых калориметрических измерений для образцов говорит о том, что пленки фторсодержащих олигомеров (рис. 1c) при медленном нагреве претерпевают реорганизацию кристаллической структуры через процесс плавления-рекристаллизации-переплавления. Стоит отметить, что методами стандартной дифференциально сканирующей калориметрии невозможно столь точно отобразить температурный диапазон фазовых переходов.

Эти результаты чрезвычайно важны с точки зрения оптимизации зарядово-транспортных характеристик органических полупроводниковых материалов.

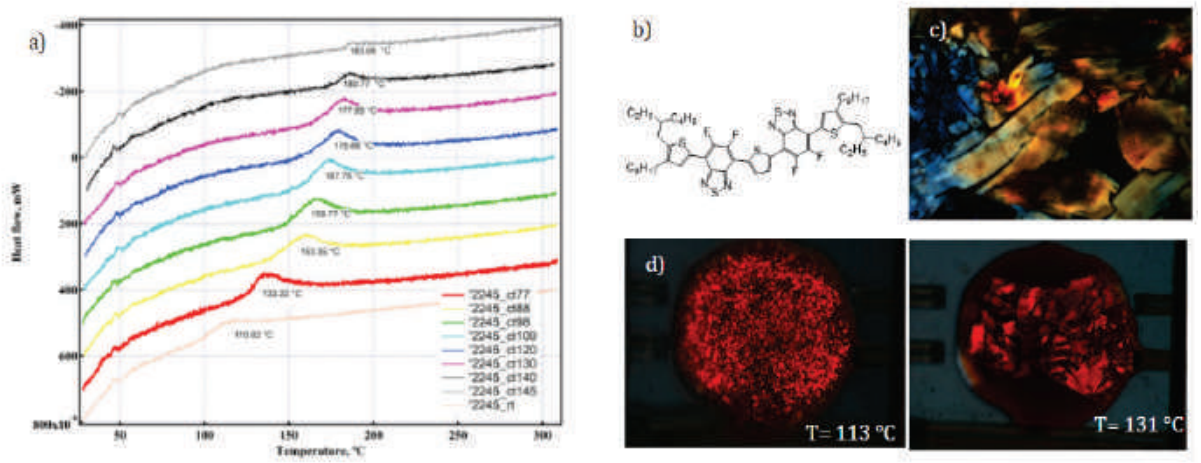


Рисунок 1.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке фондом РНФ (грант № 21-73-10182).

УДК 544.6

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ НАФТЕНАТА НАТРИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОВЕРХНОСТНО МОДИФИЦИРОВАННЫХ АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН МА-41

Ачох А.Р.
Кубанский государственный университет
E-mail: achoh-aslan@mail.ru

Ключевые слова: электродиализ, нафтеновые кислоты, модифицирование мембран, электропроводность.

В последние годы получила развитие электромембранная технология рекуперации солей, в том числе солей органических кислот. В основе таких технологий лежит электродиализ с биполярными мембранами (ЭДБМ). При рекуперации кислот и щелочей из водно-органических растворов солей возникает целый ряд негативных явлений. Основным эффектом является отравление анионообменных мембран органическими анионами, что приводит к росту электрического сопротивления мембран, снижению предельного тока и селективности. По мнению многих исследователей расширить ассортимент мембран и улучшить их физико-химические и технико-экономические характеристики позволяет модифицирование их поверхности.

Целью данной работы явилось исследование процесса электродиализной переработки нафтената натрия в электродиализаторах с поверхностно модифицированными анионообменными мембранами МА-41 с получением нафтеновых кислот и щелочей.

Объектами исследования были выбраны катионообменные мембраны МК-40 и анионообменные МА-41 на поверхность которых, методом полива, был нанесен тонкий слой (30 мкм) сульфированного полиэфирэфиркетона (СПЭЭК). Исследования проводили в лабораторном электродиализаторе с 2-х камерной элементарной ячейкой. Схема мембранного пакета представлена на рисунке 1. Исследования проводились на растворе нафтената натрия концентрацией 1 моль/л с избытком щелочи (0,3 моль/л). В электродной и щелочной камере в качестве рабочих растворов использовался NaOH 0,1 моль/л. Электродиализ проводился в циркуляционном режиме. Для предотвращения разогрева растворов все тракты термостатировались при 25°С. При проведении электродиализа поддерживалась постоянной плотности тока на аппарате (гальваностатический режим).

Для определения устойчивости к отравлению модифицирующей пленки в растворах нафтеновых кислот, были проведены измерения электропроводности сульфированного полиэфирэфиркетона (СПЭЭК) в виде пленки толщиной 200 мкм и исходной мембраны МА-41. Электропроводность мембран измеряли после уравновешивания со смешанными растворами нафтеновых кислот и щелочи. Суммарная концентрации NaOH и NaNF оставалась постоянной и равнялась 0.2 М, при этом доля нафтенат ионов в растворе варьировалась от 0 до 100 %. Определенно, что электропроводность мембраны МА-41 стремится к нулю при мольной доли нафтенат-иона в мембране, равной 0,4. При мольной доли нафтенат-ионов в мембране МА-41 равной 0.4 происходит разрыв бесконечного перколяционного кластера, представляющего собой систему гидратированных ионных пар фиксированный ион – противоион. В случае с пленкой СПЭЭК электропроводность практически не изменяется. На основании этих данных был сделан вывод об устойчивости СПЭЭК в щелочных растворах, содержащих анионы нафтеновых кислот.

Проведенные исследования на лабораторном электродиализаторе, при использовании двухкамерной ячейки с мембраной МА-41 практически не происходит изменения pH во времени, что свидетельствует об отсутствии переноса гидроксил ионов из камеры обессоливания. Вероятной причиной, как и при изучении удельной электропроводности, является блокировка ионных каналов анионами нафтеновых кислот. В результате подвижные гидроксил ионы могут переносится через мембрану только посредством диффузии через межгелевый раствор.

Данные полученные для модифицированной мембраны напротив свидетельствует о высокой проницаемости для гидроксила ионов, в результате чего удаётся достичь величины pH=8 и извлечь и при необходимости сконцентрировать избыточную щелочь из раствора мылонафта. Сделанные выводы подтверждаются результатами расчёта выходов по току по гидроксил иону для исследованных мембран.

Проведенные исследования показали, что в диапазоне pH 13-8 на двухкамерном электродиализаторе, с использованием модифицированной анионообменной мембраны МА-41 и катионообменной мембраны МК-40 можно осуществлять процесса переработки нафтената натрия в нафтеновые кислоты, с извлечением избыточной щелочи, исключая процесс отравления аниоонообменных мембран.

Благодарность
Инновационный проект выполнен при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках Конкурса научно-инновационных проектов, ориентированных на коммерциализацию № НИП 20.1/19.

УДК 541.64

МОДИФИКАЦИЯ 2-ГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА ПОЛИПРОПИЛЕНОКСИДОМ ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШЕГО ПОЛУЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Бадикова А.Г.[1,2], Курбатов В.Г.[2,3], Перепелицина Е.О.[2], Тарасов А.Е.[2]
[1] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*
[2] *Институт проблем химической физики РАН*
[3] *Ярославский государственный технический университет*
E-mail: badikova10_10@mail.ru

Ключевые слова: полипропиленоксид, 2-гидроксиэтилметакрилат, катионная полимеризация, молекулярно-массовое распределение.

Полимерные поверхностно-активные вещества (ПАВ) получили обширное распространение и применяются во многих областях техники [1, 2]. Их используют для стабилизации дисперсий, регулировки реологических свойств коллоидно-химических систем, улучшения смачивания. Систематическое расширение сфер применения ПАВ требует и расширения их ассортимента, ключевым образом за счет варьирования состава липофильных и гидрофильных группировок, позволяющего регулировать гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ), адсорбционные свойства и поверхностную активность. Регулирование ГЛБ возможно за счет присутствия в молекуле групп различной природы, в частности, анионактивной (например, карбоксильной) и неионогенной (чаще всего полиоксиэтиленовый фрагмент). Варьирование структуры неионогенного фрагмента позволит регулировать ГЛБ, получающихся ПАВ, а, следовательно, и их поверхностно-активные свойства. Таким образом, целью работы являлось исследование возможности модификации 2-гидроксиэтилметакрилата олигопропиленоксидом и варьирования молекулярной массы олигомера окиси пропилена привитого к 2-гидроксиэтилметакрилату.

В ходе проведенного исследования показали возможность модификации 2-гидроксиэтилметакрилата олигомером окиси пропилена по гидроксильной группе, не затрагивая двойную связь, путем проведения катионной полимеризации окиси пропилена в присутствии 2-гидроксиэтилметакрилата. Также изучили влияние изменения концентрации эфирата трехфтористого бора, использованного в качестве катализатора катионной полимеризации, и концентрации окиси пропилена на молекулярно-массовые характеристики олигомеров, прививаемых к 2-гидроксиэтилметакрилату. Было показано, что как увеличение концентрации эфирата трехфтористого бора, так и снижение концентрации пропиленоксида в реакционной смеси приводит к уменьшению значений молекулярных масс образующихся олигомеров. Увеличение концентрации катализатора в три с половиной раза приводит к снижению молекулярной массы продукта в полтора раза. Снижение концентрации пропиленоксида в четыре раза приводит к снижению молекулярной массы продукта в 1,8 раз. Также установлено, что оба фактора способны влиять на молекулярную массу продукта одновременно. Олигомер со среднечисловой молекулярной массой около 700 дальтон образуется в условиях высокой начальной концентрации пропиленоксида и низкой концентрации эфирата трехфтористого бора. В тоже время при высокой начальной концентрации катализатора и низкой концентрации мономера получается олигомер со среднечисловой молекулярной массой не выше 300 дальтон. Олигомеры с промежуточными значениями молекулярной массы можно получить при различных соотношениях концентраций катализатора и мономера. Также с помощью ЯМР-спектроскопии было установлено, что содержание 2-гидроксиэтилметакрилата в олигомере пропиленоксида варьируется от 4 до 14 мол.%. и близко к теоретическому, рассчитанному по концентрации исходных реагентов. Кроме того, анализ ЯМР-спектров показывает, что в ходе полимеризации пропиленоксида в присутствии 2-гидроксиэтилметакрилата не затрагиваются двойные связи последнего. Таким образом, получаемые олигомеры способны к дальнейшей полимеризации по двойным связям для получения высокомолекулярного поверхностно-активного вещества.

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. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / под науч. ред. Л.П. Зайченко. – СПб.: Профессия, 2007. – 240 с.
2. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.

УДК: 771.523.4

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА И ПРОСТЫХ ОЛИГОЭФИРОВ

Бажева Р.Ч.[1], Ялхороева М.А.[2], Парчиева М.М.[2], Хараев А.М.[1], Султыгова З.Х.[2], Инаркиева З.И.[2], Бесланеева З.Л.[1]

[1] Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
[2] Ингушский государственный университет
E-mail: r.bazheva@mail.ru

Ключевые слова: полисульфон, полимерные композиты, олигоэфир, 1,1-окси-2,2-ди(4-оксифенил)этилен, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилен.

Полисульфон обладает рядом уникальных свойств, таких как высокая термоустойчивость, низкое водопоглощение, хорошие диэлектрические, оптимальный коэффициент упругости свойства и др. Исследования в данном направлении являются актуальными не только с точки зрения развития научных представлений, но и для решения прикладных проблем, поскольку интерес к полисульфонам связан с запросами новейших технологии в аэрокосмической отрасли, космонавтике, микроэлектронике и других областях [1, 2].

В работе методом высокотемпературной поликонденсации синтезированы новые галогенсодержащие олигоэфиры на основе 1,1-окси-2,2-ди(4-оксифенил) этилена и 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена различной степени конденсации.

На основе полисульфона на основе 4,4'-диоксидифенипропана и 4,4'-хлордифенилсульфона приготовлены полимерные композиты с различным содержанием синтезированных олигоэфиров.

Основные свойства данных олигоэфиров описаны в работе [3].

Предполагалось, поскольку полисульфон на основе 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана хорошо совестим с другими классами ароматических полиэфиров, синтезированные простые олигоэфиры будут хорошо совместимы с данным полимером. Кроме этого, наличие олигомеров невысокой молекулярной массы в полимерном композите будет способствовать лучшей перебатываемости полисульфона.

Рентгеноструктурные исследования, проведенные на порошковых образцах с помощью дифрактометра ДРОН-6, показали аморфность данных композитов. Композиты хорошо растворимы во многих органических растворителях, таких как хлороформ, 1,2-дихлорэтан, тетрахлорэтан, метиленхло-рид и др. Пленки, полученные методом полива из раствора, были прозрачными.

Термогравиметрический анализ, проведенный на образцах с использованием прибора «TGA 4000» фирмы Perkin Elmer со скоростью нагрева 5^0C/мин показал, что термостойкость композитов существенно не зависит от степени конденсации исходных олигоэфиров и увеличивается с увеличением содержания последних. Так, в зависимости от состава температура начала деструкции композиционных материалов выше на 10-50^0C по сравнению с исходным полисульфоном, что связано с возможным образованием пространственно-структурированных материалов.

Аналогичная картина наблюдается при определении теплостойкости образцов. Температура стеклования композитов, найденных методом дифференциальной сканирующей калориметрии, увеличивается с увеличением содержания олигоэфиров.

Таким образом, получены композитные материалы на основе полисульфона и олигоэфиров Исследования показали, что оптимальными характеристиками обладают композиты, где в качестве модификатора использованы олигоэфир со степенью конденсации 10. Содержание данных олигоэфиров в композите составляет 5-10%. Данные композиты обладают более высокими физико-механическими, термическими характеристиками, более высокими значениями кислородного индекса, высокой химиической стойкостью к воздействию минеральных кислот, щелочей и солевых растворов.

Литература

1. Зенитова Л. А. Полисульфон как функциональный полимерный материал и его производство / Л. А. Зенитова, Е. М. Штейнберг // Международный научно-исследовательский журнал. 2012, №6 (6). - С. 23-28.
2. Штейнберг Е.М., Сергеева Е.А., Зенитова Л.А., Абдуллин И.Ш. Применение и производство полисульфона. Обзор. //Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 20. С. 168–171.
3. Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Бесланеева З.Л. Хлорсодержащие ароматические полиэфиры Патент на изобретение RU 2513742 C2, 20.04.2014. Заявка № 2011132431/04 от 01.08.2011.

УДК: 771.523.4

ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛИЗИРУЮЩИХСЯ ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРАХ

Бажева Р.Ч.[1], Хараев А.М.[1], Инаркиева З.И.[2], Ялхороева М.А.[2], Парчиева М.М.[2], Бесланеева З.Л.[1]
[1] Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
[2] Ингушский государственный университет
E-mail: r.bazheva@mail.ru

Ключевые слова: поликарбонат, динамическая механическая релаксация, политетраметиленоксид, сегментальная подвижность.

Среди современных методов исследования фазового состояния и совместимости компонентов метод динамической механической релаксации отличается высокой чувствительностью и информативностью. Поэтому этот метод был использован для изучения фазового состояния поликарбонат-политетраметиленоксидных (ПК-ПТМО) блок-сополимеров. Физико-химические свойства полимеров в значительной степени определяются их фазовым состоянием и морфологией фаз.

Динамические механические свойства сополимеров исследовали на крутильном маятнике МК-1 в интервале температур от - 150 до 250^0 С в режиме свободно затухающих крутильных колебаний при частоте 1 Гц. Исследования проводили на пленочных образцах толщиной 0,5 мм, предварительно высушенных под вакуумом при температуре 60^{0}С.

Анализ полученных результатов показал: на кривой температурной зависимости тангенса угла механических потерь для ПК наблюдается два максимума: широкий размытый максимум потерь в интервале температур от -150^{0}С до – 75^{0}С, соответствующий β-процессу и узкий максимум с большой амплитудой при 150^{0}С, соответствующий α - процессу. Наличие β-перехода свидетельствует о возможности проявления молекулярных движений в ПК при низких температурах и связано с молекулярной подвижностью метильных групп. α-Релаксация характеризует «размораживание» сегментальной подвижности микроброуновского типа и приводит к наиболее сильному изменению модуля. В нашем случае максимум механических потерь, соответствующий α - процессу, наблюдается при 150^{0}С, что полностью совпадает с температурой стеклования поликарбоната.

Температурная зависимость тангенса угла механических потерь для блок-сополимеров носит более сложный характер. На кривых наблюдаются следующие переходы: в области низких температур -150^{0}С до – 100^{0}С) зафиксированы β-переходы, соответствующие размораживанию подвижности метильных и метиленовых групп в ПК и ПТМО, переходы в области температур от -60^{0}С до -20^{0}С К соответствуют α-переходам, связанным с размораживанием сегментальной подвижности в стеклообразной ПТМО фазе. Температуры этих переходов очень близки к значениям Tc_2, найденным с помощью ДСК. Следует отметить, что высота максимумов этих переходов возрастает с увеличением содержания блоков ПТМО и несколько смещается в область более низких температур. Для БСП, содержащих 40% масс. и более блоков ПТМО, при 50^{0}С наблюдается слабо выраженные максимумы, что, по-видимому, обусловлено плавлением кристаллической ПТМО фазы.

В высокотемпературной области для БСП наблюдаются четко выраженные максимумы, соответствующие расстекловыванию аморфной ПК фазы. Положение максимумов потерь в этой области зависит от состава БСП: с увеличением содержания блоков ПК максимумы смещаются в область более высоких температур.

Таким образом, результаты, полученные методом динамических механических потерь, свидетельствуют о том, что в ПК-ПТМО блок-сополимерах происходит микрофазовое разделение жестких и эластичных блоков. Так как блоки ПК и ПТМО могут кристаллизоваться, то различными методами фиксируются как температуры стеклования, так и температуры плавления фаз [1, 2].

Литература

1. Schubach H. R. and Heise B. Structure and anisotropy in polycarbonate. Colloid & Polymer Sci. 1986 264. pp. 335-342.
2. Бажева Р.Ч., Башоров М.Т., Хараев А.М., Микитаев А.К. Исследование температурных переходов в поликарбонате и поликарбонат-политетраметиленоксидных блок-сополимерах //Химическая промышленность сегодня. - 2007. № 8. - С. 35-40.
3. Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Сторожук И.П. Синтез и некоторые свойства поликарбонат-полиалкиленоксидных блок-сополимеров //Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. - 2007. № 3 (139). - С. 42-43.

УДК 66.081.5/.6

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕГРАДАЦИИ АЛКАНОЛАМИНОВЫХ АБСОРБЕНТОВ CO_2

Баженов С.Д., Калмыков Д.О., Бахтин Д.С., Балынин А.В., Грушевенко Е.А., Юшкин А.А., Волков А.В.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН

E-mail: sbazhenov@ips.ac.ru

Ключевые слова: мембранный контактор, композиционная мембрана, деоксигенация, кислород, деградация, алканоламин, диоксид углерода.

Проблема выделения диоксида углерода из различных газовых смесей является важной задачей с экологической и технологической точек зрения. Традиционным способом выделения CO_2 является абсорбция с применением растворов алканоламинов. Однако в условиях реализации процесса абсорбенты могут подвергаться деградации (окислительной деструкции) из-за негативного воздействия кислорода, который может присутствовать в газовой смеси или растворяться при контакте абсорбента с воздухом. Перспективным решением выглядит удаление кислорода из абсорбентов в мембранных контакторах с применением мембран композиционного типа. В настоящей работе разработаны мембраны с тонкими селективными слоями с повышенной проницаемостью по кислороду и препятствующими проникновению абсорбента и смачиванию пор пористой мембраны-подложки. В качестве жидких сред использован ряд модельных деградированных абсорбентов: растворы моноэтаноламина, метилдиэтаноламина, 2-амино-2-метил-1-пропанола, пиперазина с добавлением смеси анионов органических (муравьиная, уксусная, щавелевая) и неорганических (серная, азотная, соляная) кислот суммарным содержанием 2360 мг/л как имитатов термостабильных солей – продуктов окислительной деградации абсорбента. Дополнительно использованы реальный промышленный абсорбент газоочистки на основе диэтаноламина с содержанием ТСС~8000 ppm, и модельный раствор антиоксиданта (водный раствор Na_2SO_3 с добавление $Co(NO_3)_2$ в качестве катализатора) для реализации мембранной деоксигенации в контакторе «жидкость-жидкость». В качестве материала селективного слоя композиционных мембран предложен полимер - поли[1-триметилсилил-1-пропин] (ПТМСП, проницаемость по кислороду ($P(O_2)$ до 14 800 баррер). Для оптимизации его транспортных свойств предложена «тонкая» настройка доли свободного объема полимера путем смешения ПТМСП с поливинилтриметилсиланом (ПВТМС). Изготовлен ряд полимерных композитов с разным содержанием ПВТМС (0, 10, 20, 30, 60, 80, 100% масс.). Показано, что наиболее приемлемым сочетанием свойств (наименьший эффект старения композита, наименьшее падение коэффициента растворимости кислорода, максимальный фактор первапорационного разделения) обладает композит ПТМСП/ПВТМС 70/30. Методами ИК-спектроскопии и атомно-силовой микроскопии (АСМ) изучена химическая и морфологическая устойчивость в деградированных абсорбентах промышленных и лабораторных мембран-подложек из полипропилена, поливинилиденфторида, политетрафторэтилена, полисульфона, полиэфирсульфона и полиамида. Показано, что для большинства полимерных подложек контакт с деградированными абсорбентами при 100ºС в течение >300 ч приводит к значительным изменениям в химической структуре и морфологии поверхности. В качестве альтернативы предложены химически стойкие ультрафильтрационные трубчатые керамические мембраны с внешним и внутренним фильтрующими слоями на основе TiO_2, ZrO_2, SiC. Их устойчивость подтверждена методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС). Также использованы половолоконные мембраны из полисульфона с внешним тонкопористым слоем, продемонстрировавшие удовлетворительную устойчивость в деградированных абсорбентах. Разработаны оригинальные методики нанесения на выбранные подложки тонких полимерных слоев композита ПТМСП/ПВТМС 70/30 методом осаждения с помощью испарения растворителя из формовочных растворов в н-гексане. Использование формовочного раствора с концентрацией 3% при нанесении 3-5 слоев позволяет получить тонкие бездефектные селективные слои композита ПТМСП/ПВТМС и на керамической подложке с внутренним фильтрующим слоем, и на половолоконной мембране с внешним тонкопористым слоем. Газопроницаемость этих мембран по O_2 и CO_2 составляет 0,33 и 1,25 $Нм^3/(м^2 \cdot ч \cdot бар)$ для керамической мембраны и 0,04 и 0,147 $Нм^3/(м^2 \cdot ч \cdot бар)$ для половолоконной мембраны. Толщина полимерного слоя по данным СЭМ и ЭДРС составляет 10±1 и 5±1 мкм, соответственно. Мембраны обладают потенциалом к дальнейшей оптимизации свойств за счет уменьшения толщины слоя.

Благодарность

Работа выполнена на базе ИНХС РАН при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 21-79-10400. БСД, КДО, БДС, БАВ, ГЕА и ЮАА благодарят РНФ за финансовую поддержку. Авторы благодарят С.А.Легкова и Г.Н.Бондаренко за помощь в получении и анализе данных ИК-спектроскопии, С.П.Молчанова за помощь в получении снимков АСМ, С.Е.Соколова за помощь в получении данных по растворимости газов в полимерных композитах.

УДК 54

ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК СИНТАКТОВЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛЫХ СТЕКЛЯННЫХ МИКРОСФЕР

Байков А.В.[1], Трофимов А.Н.[1], Турусов Р.А.[2], Плешков Л.В.[1]
[1] НПО Стеклопластик
[2] Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
E-mail: a.baikov@npostek.ru

Ключевые слова: синтактовый композит, полые стеклянные микросферы, модуль Юнга, коэффициент Пуассона, метод конечных элементов.

В последнее время отмечается стремительный рост объемов производства синтактовых композитов на основе полимерных связующих и полых стеклянных микросфер. Эти материалы незаменимы при изготовлении элементов плавучести для глубоководных аппаратов с глубиной погружения более 1 000 метров [1,2]. При использовании синтактовых материалов создают сэндвич – структуры с самыми высокими удельными упруго-прочностными характеристиками [3,4]. На основе полимеров, наполненных полыми стеклянными микросферами, изготавливается самая эффективная на сегодняшний день тепловая защита абляционного типа для космических аппаратов [5]. В настоящее время на основе синтактовых композитов изготавливается высокоэффективная защита от ударно-волнового воздействия [6].

Несмотря на то, что синтактовые композиты уже много лет используются в высокотехнологичных отраслях промышленности, поведение этих материалов при различных видах деформации изучено недостаточно. В последние годы основные усилия были направлены на изучение поведения синтактовых композитов при одноосном и всестороннем сжатии [7,8]. В то же время, практически не изученным является поведение синтакторых композитов при самом опасном виде нагружения – при растяжении и сдвиге, который является, по сути, частным случаем растяжения. Это существенно осложняет разработку конструкций с использованием подобного перспективного материала.

Для решения поставленной задачи был проведен комплекс теоретических и экспериментальных исследований упругих свойств (модуля упругости и коэффициента Пуассона) синтактовых материалов при растяжении. С помощью универсального программного комплекса 3-D моделирования была произведена оценка упругих характеристик выбранной модели синтактового композита при растяжении. Расчетным и экспериментальным путем получены зависимости модуля упругости и коэффициента Пуассона синтактового композита от степени его наполнения полыми стеклянными микросферами различной плотности.

Было показано, что зависимость модуля упругости и коэффициента Пуассона композита от степени наполнения микросферами носит линейный характер. Однако зависимость упругих характеристик синтактового материала от относительной толщины стенки полых микросфер не подчиняется линейному закону, а производная этой функции плавно снижается по мере увеличения относительной толщины стенки ПСМ.

Литература

1. Seamark MJ., Use of syntactic foam for subsea buoyancy. Cell Polym 1991; 10(4): 308-21.
2. Hinves JB., Douglas CD. The development of a hybrid advanced composite- syntactic foam structural component for use in undersea vehicles. IEEE 1933; III-468-72.
3. Gupta N., Kishore, Woldesenbet E., Sankaran S. Studies on compressive failure features in syntactic foam material; J. Mater Sci 2001; 36(18):4485-19.
4. Huang JS., Gibson LJ. Elastic module of a composite of hollow spheres in a matrix. J Mech Phys solids; 1993; 41(1): 55-75.
5. M. Yazica, P. Fahr and A. Shukla, Development of a polymer based syntactic foam for high temperature applications, Acta Phys. Pol., A. 125 (2014) 526-528.
6. Gupta N., EZeltmann S., Shunmugasamy V.C. and Pinisetty D. Applications of polymer matrix syntactic foams, JOM; 66 (2014) 245-254.
7. Porfiri M., Gupta N. Effect of volume fraction and wall thickness on the elastic properties of hollow particle filld composites; Composites, Part 2 September; 2008; p.169.
8. Gupta N., Wjldesenbet T. Microballoon wall thickness effects on properties of syntactic forms; Cellur Plastics, 6; 2004; pp 461-480.

УДК 546.831.4;544.72

ПОРИСТЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ОКСОЦЕНТРИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА И ЦИРКОНИЯ: СТРОЕНИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Баймуратова Р.К.[1], Андреева А.В.[1], Куркина Е.А.[1], Шилов Г.В.[1], Уфлянд И.Е.[2], Джардималиева Г.И.[1,3]
[1]*Институт проблем химической физики РАН*
[2]*Южный федеральный университет*
[3]*Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)*

Ключевые слова: адсорбция, координационные полимеры, катализ, сорбент.

Металлоорганические каркасы (МОК) представляют собой новый класс пористых материалов, состоящих из неорганических строительных блоков, представляющих собой ионы металлов или их кластеры, соединенные друг с другом через органические линкеры [1]. Важным преимуществом использования МОК является возможность дизайна связности и геометрии структурных единиц неорганических и органических блоков, контролируя условия реакции, подбирая тип органического линкера и ион металла. Размер внутренней полости каркасной решетки будет изменятся в зависимости от типа органического линкера, что позволяет целенаправленно синтезировать высокоселективные сорбенты или катализаторы [2].

В данной работе предложен поэтапный низкотемпературный способ получения изоретикулярных пористых МОК серий UiO и MIL на основе оксоцентрированных комплексов циркония и железа. Полученные соединения охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового, ТГА и ДСК анализов, определены удельная поверхность и адсорбционная способность по удалению метиленового синего и конго красного. Эффективность адсорбции определяли путем изучения таких факторов, как влияние времени контакта, количества адсорбента и температуры. Согласно результатам низкотемпературной адсорбции большинство полученных координационных полимеров демонстрируют «S-образную изотерму адсорбции», свидетельствующую о протекании полимолекулярной адсорбции в мезопористых системах, и развитую удельную поверхность от 196 до 560 $м^2/г$. При температуре 35°C удаление красителя исследуемой концентрации выше 90% наблюдается уже через 20–30 мин от начала адсорбции. Было показано, что эффективность адсорбции и константы скорости адсорбции анионного и катионного красителя зависит как от типа иона, так и органического звена используемых в построении изоретикулярных координационных полимеров, причем наличие аминогруппы в структуре координационного полимера значительно снижают скорости адсорбции красителей катионного типа, но увеличивают адсорбционную емкость адсорбента. Для серии синтезированных координационных полимеров рассчитаны термодинамические параметры процесса адсорбции, в результате чего показано, что процесс адсорбции на таких объектах является самопроизвольным процессом. Было показано, что модель кинетики адсорбции псевдо-второго порядка является наиболее подходящей для интерпретации взаимодействия между красителями и синтезированными адсорбентами. Для полученных систем были рассчитаны константы скорости адсорбции псевдо-второго порядка и равновесные значения адсорбции, значения параметров Ленгмюра K_L, максимальные величины адсорбции монослоя (q_{max}) и постоянные Фрейндлиха. Установлено, что изотерма адсорбции Ленгмюра лучше описывает процесс адсорбции при исследуемой концентрации красителя.

После постсинтетической модификации, предусматривающей введение наночастиц Pd в полость МОК серии UiO были получены каталитические системы, демонстрирующие эффективную каталитическую активность в реакции гидрирования непредельных соединений. С использованием ПЭМ микроскопии показано, что наблюдается узкое распределение от 8-12 нм каталитически активных наночастиц Pd на поверхности синтезированных координационнох полимеров.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) (проект № 20-33-90182). Работа выполнена в соответствии с государственным заданием, № государственной регистрации АААА-А19-119041090087. -4 и АААА-А19-119101590029-0 с использованием оборудования Многопользовательского аналитического центра ИПХФ РАН.
Авторы выражают благодарность к.м.н. Иванову А.В. и Гусевой Г.В. за помощь в проведении экспериментов и анализе результатов.

Литература

1. Yaghi O. M., Li G., Li H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework //Nature. – 1995. – Т. 378. – №. 6558. – С. 703-706. 1.
2. Furukawa H. et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks //Science. – 2013. – Т. 341. – №. 6149. – С. 1230444.

УДК 541.64:547.39

ТЕРПОЛИМЕРЫ АКРИЛОНИТРИЛА, АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И АЛКИЛАКРИЛАТОВ: ВЛИЯНИЕ АЛКИЛАКРИЛАТА НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ

Балашов М.С., Пичкунов Н., Гервальд А.Ю., Томс Р.В.
МИРЭА – Российский технологический университет
E-mail: diplomglue@gmail.com

Ключевые слова: ПАН-прекурсор, акрилонитрил, углеродное волокно, RAFT, ОПЦ.

Несмотря на длительную историю применения сополимеров акрилонитрила (АН) в качестве прекурсоров (ПАН-прекурсоров) для получения стратегически важного материала – углеродного волокна (УВ), до сих пор не найдено решения проблемы низких физико-механических свойств конечного УВ по сравнению с теоретически возможными. Композиционная неоднородность, высокая степень разветвленности и широкое молекулярно-массовое распределение сополимеров АН, получаемых классической радикальной полимеризацией, приводят к образованию дефектов на этапе переработки ПАН-прекурсоров в УВ. Одним из путей решения можно считать подбор оптимального состава и распределения мономерных звеньев в цепи, осуществляемый при помощи, контролируемой сополимеризации и регулируемого введения сомономеров в реакционную среду [1].

Кроме того, в научной литературе в открытом доступе отсутствуют работы по изучению термических свойств сополимеров АН с алкилакрилатами, обладающими длинным алкильным заместителем. По этой причине целью работы стало изучение зависимости термических свойств тройных сополимеров АН, акриловой кислоты (АК) и алкилакрилатов от природы алкилакрилата, мольного отношения АК и алкилакрилата в мономерной смеси и распределения мономерных звеньев в макромолекулах сополимеров.

Синтез сополимеров осуществляли при помощи радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи (ОПЦ) до предельной конверсии при объемном содержании мономеров в ДМСО 40 % об. с использованием динитрила азобисизомасляной кислоты (ДАК) в качестве инициатора и 2-циано-2-пропилдодецилтритиокарбоната (ЦТК) в качестве ОПЦ-агента. Состав сополимеров исследовали методом инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии), а термическое поведение – методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Было показано, что природа алкилакрилата не оказывает влияния на энергию активации циклизации по ионному механизму, но влияет на энергию активации радикальной циклизации. В случае бинарных сополимеров АН с алкилакрилатами такая зависимость отсутствует [2].

При исследовании термического поведения синтезированных терполимеров установлено, что температурный интервал циклизации и интенсивность тепловыделения зависят от количества и мольного отношения акриловой кислоты и алкилакрилата.

Анализ изменения химической структуры терполимеров при термообработке в инертной атмосфере и на воздухе показывает, что увеличение длины алкильного заместителя в алкилакрилате благоприятно для повышения длины системы сопряженных связей, а влияние на нее микроструктуры цепи усиливается при переходе от метилакрилата к лаурилакрилату.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-29-17004-мк).

Литература

1. Moskowitz J.D., Wiggins, J.S. Semibatch RAFT copolymerization of acrylonitrile and N-isopropylacrylamide: Effect of comonomer distribution on cyclization and thermal stability // Polymer. – 2016. – Vol. 84. – P. 311-318.
2. Toms R.V., Balashov M.S., Gervald A.Yu. Prokopov N.I., Plutalova A.V., Chernikova E.V. Reversible addition–fragmentation chain transfer based copolymers of acrylonitrile and alkyl acrylates as possible precursors for carbon fibers: synthesis and thermal behavior during stabilization // Polymer International. – 2022. – Vol. 71, No. 6. – P. 646-655.

УДК 54.03

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЙ СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, НАПОЛНЕННЫХ МНОГОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Шестаков А.А., Злобина В.Н., Баннов А.Г.
Новосибирский государственный технический университет
E-mail: Bannov_a@mail.ru

Ключевые слова: полиэфирная смола, многостенные углеродные нанотрубки, электропроводность.

В нашей работе в качестве полимерной матрицы использовалась изофталевая неопентилгликолевая, предварительно ускоренная смола 397PA (Crystic). В качестве наполнителей использовались многостенные углеродные нанотрубки (Shenzhen Nano-Tech Port Co.). Концентрация наполнителя (МУНТ) находилась в диапазоне от 0 до 5 phr. В качестве мешалки для обработки высоковязких сред использовалась механическая мешалка IKA Eurostar Power Control-Visc P7. Полиэфирную смолу нагревали до 60 °C, добавляли необходимое количество углерода и перемешивали в течение 20 минут. Затем к смоле добавляли необходимое количество отвердителя (пероксид метилэтилкетона в пластификаторе на фталевой основе) в соотношении 50:1 полиэфирной смолы к Butanox M50 и добавляли деаэратор BYK-A 555 (0,5 масс.%) для удаления пузырьков воздуха при формовании. Полученную смесь заливали в силиконовые формы диаметром 31,4 мм и отверждали под вакуумом в течение 24 часов.

После отверждения полиэфирных композиций, грани образцов зачищались механическим способом таким образом, чтобы они были плоскопараллельные. С помощью токопроводящего клея на основе серебра «Контактол» (Connector, Россия) с удельным объемным сопротивлением 0,01 Ом·см^3, на обе грани образца приклеивалась алюминиевая фольга для достижения лучшего контакта. С помощью штангенциркуля по ГОСТ 166-89 были измерены параметры высоты полученных образцов [1]. Измерения электрофизических свойств проводились с помощью измерителя иммитанса (RLC) E7-25 («МНИПИ», Беларусь). Диапазон частот составлял от 25 Гц до 1 МГц переменного поля.

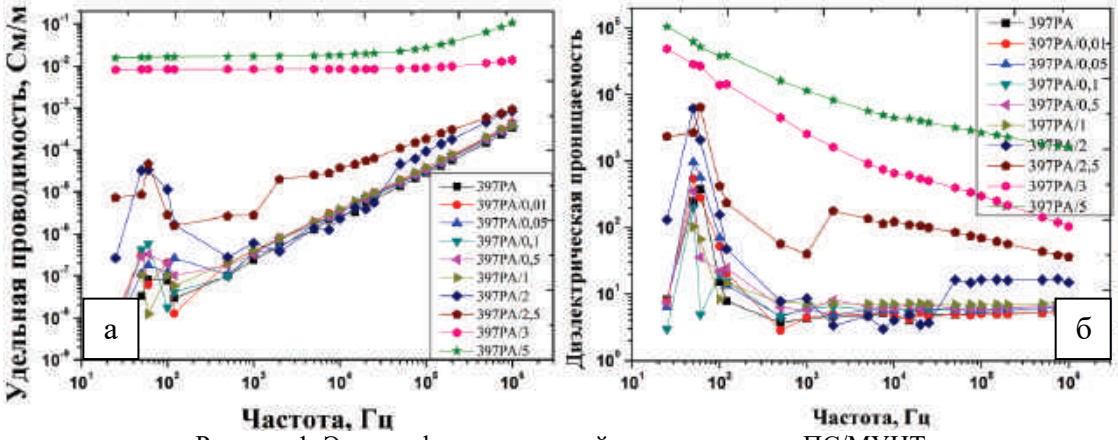


Рисунок 1. Электрофизические свойства композитов ПС/МУНТ

Из рисунка 1а следует, что удельная проводимость композитов на основе полиэфирной смолы и МУНТ растет с увеличением частоты переменного поля. При загрузке до 2 phr МУНТ в систему, значения проводимости находятся на уровне чистой полиэфирной смолы. При 2 phr (50 кГц) и 2,5 phr (1 кГц) наблюдаются характерные скачки значений проводимости, вызванные перколяционным эффектом. При дальнейшем увеличении концентрации МУНТ (более 3 phr), проводимость становится независимой от частоты в исследованном диапазоне частот, что указывает на измеримую проводимость постоянного тока и недиэлектрическое поведение. Диэлектрическая проницаемость системы ПС/МУНТ падает с увеличением частоты (рисунок 1б). Так же как и с удельной проводимостью, значения диэлектрической проницаемости системы при содержании МУНТ до 2 phr, находятся в диапазоне чистой смолы. При 2 и 2,5 phr МУНТ наблюдаются скачки значений, что подтверждает наличие перколяционного перехода в системе.

Литература

1. ГОСТ 166-89 (СТ СЭВ 704-77 - СТ СЭВ 707-77; СТ СЭВ 1309-78, ИСО 3599-76) Штангенциркули. Технические условия (с Изменениями N 1, 2) от 30 октября 1989 - docs.cntd.ru. https://docs.cntd.ru/document/1200012675 (accessed May 30, 2022).

УДК 678.555

ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА АГАРА – ПОЛИСАХАРИДА КРАСНЫХ ВОДОРОЛСЕЙ

Осовская И.И., Баранова А.Е.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики
E-mail: barya9309@mail.ru

Ключевые слова: агар-агар, красные водоросли, растворимость, пленкообразование.

Красные водоросли являются уникальным по составу сырьем для получения целого ряда веществ, обладающих антимикробной, антивирусной, противовоспалительной, антибактериальной и противоопухолевой активностями. Их химический состав характеризуется содержанием минеральных веществ, азотсодержащих соединений, витаминов, белков, жиров, структурных и запасных углеводов. Из морских водорослей получают лекарственные препараты, биологически активные добавки, косметические средства и функциональные пищевые продукты [1].

Морские водоросли являются основным сырьем для получения одного из ценных веществ – агар-агара. Агар – это высушенный, аморфный, желатиноподобный, неазотистый экстракт из красных морских водорослей, представляющий собой линейный сульфат полисахарида галактана [2]. Основная повторяющаяся единица агара состоит из чередующихся 1,3-связанных β-D-галактопиранозы и 1,4-связанных 3,6-ангидро-α-L- галактопиранозы.

Объектом исследования является микробиологический агар.

Целью данного исследования является получение пленок на основе агара. Плёнки получены из 1 %-ого раствора полимера при температуре 25 ^{O}C. Исследованы физико-химические свойства пленок. Показано влияние добавления пластификаторов на набухание и растворимость пленок.

В работе была установлена температура растворения агара, которая составила 85°C. Растворение проводили по следующей схеме: навеску полимера массой 1г помещали в круглодонную термостойкую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и мешалкой с электрическим приводом IK RW 14 basic. Колбу ставили в водяную баню с датчиками для контроля температуры. Навеску заливали небольшим количеством воды для набухания в течение 30 минут. По истечении заданного времени добавляли остальное количество воды, нагревали при температуре 85°C до полного растворения полимера. Полноту растворения контролирвали по отсутствию набухших частиц полимера на стенках колбы при ее наклоне. Полученный раствор извлекали из колбы и охлаждали при температуре 25°C до образования геля и застудневания.

Для получения пленок 25 мл 1%-ого раствора наливали в специальную емкость из фторопласта. Образующиеся пузырьки воздуха удаляли прокалыванием. Раствор оставляли на воздухе на 48 часов для удаления растворителя и образования пленки.

На основании исследований вязкости и гелеобразующей способности агара в широком диапазоне концентраций [3], был выбран 1%-ный раствор, обеспечивающий устойчивое гелеобразование для получения пленок. Добавление глицерина и/или этиленгликоля, в количестве 7% к абсолютно сухой навеске агара, приводит к улучшению эластичности пленок. Визуально пленки прозрачные, без видимых повреждений, эластичные.

В результате проведенных исследований были получены данные по изменению массы пленки в воде от времени набухания, рассчитана степень набухания. Полученная зависимость характеризует ограниченное набухание в воде пленки на основе 1%-го раствора агара. При повышении температуры выше 50-60 ^{O}C с увеличением продолжительности процесса наблюдается её растворение, обусловленное термодекструкцией макромолекул агарозы.

Литература

1. Аминина Н.М., Кадникова И.А. Перспективы использования водорослей и трав дальневосточных морей в пищевой промышленности // Вопр.рыб-ва. – 2005. – Т. 6, № 2(22). – С. 405-412.
2. ARMISEN R. "Agar and Agarose biotechnological applications" Hydrobiology, 221;1991. pp. 159-66.
3. Баранова А.Е., Осовская И.И. «Набухание и вязкость водных растворов агара». Материалы II Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности» / Минобрнауки РФ; ФГБОУ ВО «С.-Петерб. гос. ун-т промышленных технологий и дизайна»; под общ. ред. Ю. Л. Моревой.— СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2021. — 270 с. – С.18-21.

УДК 621

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ, ДИАГНОСТИРОВАНИИ И РЕМОНТЕ МАШИН

Баурова Н.И.
Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет
E-mail: nbaurova@mail.ru

Ключевые слова: технология машиностроения, теория катастроф, нейросетевое моделирование, полимерные композиционные материалы.

Одним из наиболее перспективных способов повышения надежности и долговечности конструкций машин является применение полимерных композиционных материалов (ПКМ) на всех этапах жизненного цикла машин.

Для подавляющего большинства конструкций машин характерно большое влияние факторов технологической наследственности, особенно это актуально при использовании ПКМ [1-2]. Основными наследуемыми признаками являются остаточные напряжения и дефекты структуры на различных масштабных уровнях. Процесс накопления повреждений – это динамическая система, в которой будущее однозначно определяется прошлым. Малые причины могут иметь большие последствия, которые математики назвали «чувствительностью к начальным данным», а технологи называют эту взаимосвязь «технологической наследственностью». В данном исследовании рассмотрены примеры влияния факторов технологической наследственности на качество изделий из ПКМ.

Потеря качества изделий, связанная с изменением свойств конструкционных материалов происходит непрерывно в течение всего срока жизни изделий. Методы дифференциального и интегрального исчисления позволяют описать процессы деградации свойств конструкционных материалов только на ограниченных отрезках времени, для которых характерно незначительное изменение системы при столь же незначительном изменении силы воздействия. Если же стоит задача диагностики свойств материала на протяжении всего жизненного цикла изделия, то необходимо применять математический аппарат, позволяющий описывать системы с возможным резким нарушением равновесия.

В данном исследовании предлагается для оценки синергетического эффекта процесса накопления повреждений в конструкционных материалах использовать теорию катастроф [3]. Суть предлагаемого теоретического подхода состоит в том, что бы построить синергетическую модель накопления повреждений путем «мягкого моделирования», с использованием правдоподобных гипотез и качественных закономерностей. Такой подход открывает возможность нахождения универсальных тенденций в поведении сложнейших динамических систем. Процесс разрушения материала предлагается рассматривать как катастрофу, а процессы, предшествующие разрушению – подразделяются на множество уровней, на каждом из которых имеет место первоначально плавное изменение параметра, а потом его резкий скачок. Именно это скачкообразное изменение параметра приводит к переходу системы с одного масштабного уровня на другой.

Любое изменение условий, например, влияние температуры, либо изменение технологии формования, потребует проведение новой серии испытаний, что затратно по ресурсам. Таким образом, на современном этапе актуальной является проблема учета все большего количества факторов, что может быть реализовано только при постоянном «обучении» уже существующих моделей [4]. Эта проблема может быть решена при использовании метода нейросетевого моделирования.

Основное отличие методов имитационного моделирования от нейросетевых является наличие дополнительных опций, связанных с разработкой структуры нейронной сети и алгоритмов для ее «обучения». Первоначально для этих целей используют методы структурной и параметрической идентификации. После дообучения предложенную нейросетевую модель можно использовать при оценке механических свойств различных типов ПКМ и их прогнозировании при проектировании изделий.

Литература

1. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. – 2015. – №1. – С. 36-39.
2. Рудской А.И., Попович А.А., Григорьев А.В. Композиционные материалы и покрытия: учеб. пособие. – СПб. 2017. – 223 с.
3. Баурова Н.И., Зорин В.А., Приходько В.М. Описание процессов деградации свойств материалов с использованием аппарата теории катастроф // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2014. № 11. С. 14-19.
4. Rudskoi, A.I., Baurova, N.I. Technological Heredity during the Production and Operation of Structural Materials // Russian Metallurgy (Metally). – 2019. – №13. – P. 1378–1383.

УДК 541.11

ПРЯМОЕ ЖИДКОФАЗНОЕ ФТОРИРОВАНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПЛЕНОК ПОЛИБЕНЗОДИОКСАНА PIM-1

Белов Н.А. [1,2], **Алентьев А.Ю.** [1,2], **Пашкевич Д.С.** [2,3], **Ворошилов Ф.А.** [2], **Никифоров Р.Ю.** [1,2], **Чирков С.В.** [1,2], **Сырцова Д.А.** [1,2], **Двилис Э.С.** [2], **Асанов И.П.** [4], **Окотруб А.В.** [4], **Костина Ю.В.** [1], **Пономарев И.И.** [5]

[1] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*
[2] *Томский политехнический университет*
[3] *Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого*
[4] *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН*
[5] *Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова*
E-mail: belov@ips.ac.ru

Ключевые слова: жидкофазное фторирование, элементный фтор, перфтордекалин, структура полимеров, полибензодиоксан PIM-1, РФЭС, ИК-НПВО, РЭДС.

Прямое фторирование полимерных материалов применяют для получения модифицированных фтор-содержащих поверхностных слоев толщиной 0.01 – 10 мкм с соответствующими поверхностными, газоразделительными и другими свойствами, химическим составом и морфологией поверхности [1, 2]. Этим методом проводили обработку различных коммерчески доступных полимеров (полиолефины, полиэфиры, полиацетилены, полиимиды и др.) [1, 2]. Ранее, газофазному фторированию подвергли пленки полибензодиоксана PIM-1, по результатам которого было обнаружено значительное увеличение селективности разделения для He-CH_4, He-N_2 и He-CO_2 [3]. В текущем исследовании проведена обра-ботка пленок PIM-1 элементным фтором в среде перфтордекалина (жидкофазное фторирование), выполнена их детальная характеризация методами сканирующей и рентгеновской энерго-дисперсионной спектроскопии (СЭМ, РЭДС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и ИК-спектроско-пии, изучено влияние времени обработки фтором на структурные характеристики пленок. Исходные пленки PIM-1 были получены методом полива из раствора в хлороформе на целлофан. Образцы пленок помещали в держатель, обеспечивающий одностороннее фторирование, и обрабатывали в перфтор-декалине в течение 60 мин («холостой опыт») в перфтордекалине, насыщенном фторирующей смесью (10 об. % фтора + 90 об. % азота, объемная скорость смеси 0.5 $см^3 \cdot с$), в течение 15, 30, 45 и 60 мин.

Поперечные срезы поверхностно фторированных пленок покрывали платиной и анализировали методами СЭМ и РЭДС (20-30 спектров для каждого атомов F, O и C). Обобщенное уравнение для описания экспериментальных данных по содержанию фтора от глубины (L) и времени обработки (t_F) имеет вид $C_F = A \cdot \exp(B \cdot t_F) \cdot L^{-C \cdot tF}$, где A, B, C – константы. Согласно данным РЭДС содержание фтора для одинаковой глубины от поверхности пленки возрастает монотонно с увеличением времени фторирова-ния. Наблюдаются надежные корреляции (R^2 = 0.6 - 0.9) между содержанием углерода и азота, что может свидетельствовать об удалении циано-групп при фторировании. Анализ фторированных образцов мето-дом РФЭС подтверждает возрастание содержания фтора и кислорода, и уменьшение содержания углеро-да с увеличением продолжительности фторирования. Присутствие кислорода связано с окислением поверхностного слоя в процессе фторирования с образованием карбонильных и карбоксильных групп. ИК спектроскопическое исследование в режиме нарушенного полного внутреннего отражения фториро-ванных образцов подтвердило образование фтор- и кислород-содержащих функциональных групп по мере увеличения продолжительности фторирования. Стоит отметить, что все три структурных метода подтвердили сорбцию перфтордекалина для пленки PIM-1 «холостого опыта».

Благодарность
Работа был выполнена в рамках гранта Министерства науки и высшего образования FSWW-2020-0020. Авторы благодарят А.А. Андреева, А.А. Иванова, Д.Н. Яхину, М.С. Юсубова, В.В. Шагалова (ТПУ, г. Томск), О.Ю. Русакову (ИНХС РАН, г. Москва) за осуществление процесса фторирования и изучение полученных образцов.

Литература

1. Kharitonov A. P. Direct fluorination of polymers – from fundamental research to industrial applications //Progress in Organic Coatings. – 2008. – V. 61. – №. 2-4. – P. 192-204.
2. Belov N.A., Alentiev A.Y., Bogdanova Y.G., Vdovichenko A.Y., Pashkevich D.S Direct Fluorination as Method of Improvement of Operational Properties of Polymeric Materials //Polymers. – 2020. – V. 12. – №. 12. – P. 2836.
3. Ma X., Li K., Zhu Z., Dong H., Lv J., Wang Y., Pinnau I., Li J., Chen B., Han Y. High-performance polymer molecular sieve membranes prepared by direct fluorination for efficient helium enrichment //Journal of Materials Chemistry A. – 2021. – V. 9. – №. 34. – P. 18313-18322.

УДК 541.11

ПРЯМОЕ ФТОРИРОВАНИЕ КАК МЕТОД ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ

Белов Н.А.[1,2], **Алентьев А.Ю.**[1,2], **Сырцова Д.А.**[1,2], **Пашкевич Д.С.**[2,3]
[1] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*
[2] *Томский политехнический университет*
[3] *Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого*
E-mail: belov@ips.ac.ru

Ключевые слова: жидкофазное фторирование, элементный фтор, полимеры, перфтордекалин, структура полимеров, поверхностные свойства, механические свойства, электрические свойства.

Фтор-содержащие и перфторированные полимеры занимают особую нишу среди всех полимеров благодаря уникальной комбинации свойств (термостойкость, химическая и окислительная стабильности, гидро- и олеофобность, слабая адгезия, индифферентность к природным тканям и жидкостям) и находят широкое применение в качестве материалов для химически стойкого оборудования в химической промышленности, электроизоляции, биомедицинского оборудования, упаковочных материалов в фармацевтике, электрохимических источников тока (батареи и топливные элементы) и др. [1]. Они также используются в качестве пористых мембран для мембранной дистилляции и родственных процессов. Частично фторированные полимеры различных классов довольно подробно изучались и продолжают изучаться как газоразделительные мембраны и показано, что эффект присутствия фтора в структуре полимера оказывается зачастую незначительным вследствие его малого содержания [2]. Напротив, перфторированные полимеры обладают выгодным сочетанием проницаемости и селективности, формируя верхние границы диаграмм Робсона по многим парам газов (например, He-CH_4, N_2-CH_4, He-H_2 и др.). Однако синтез перфторированных полимеров осложняется различными факторами: высокая стоимость реактивов и растворителей, сложный и многостадийный синтез мономеров, которые часто обладают слабой полимеризационной активностью, приводящей к продуктам с низкой молекулярной массой, - что отражается, например, в высокой стоимости коммерческих перфторированных полимеров (Teflon AF, Hyflon AD, Nafion). Одним из способов преодоления этих затруднений может быть насыщение поверхностного слоя полимерного изделия фтором путем химической модификации. Среди методов внедрения атомов фтора в структуру полимера (полимеризация новых фторированных мономеров, химическая модификация полимеров по функциональным группам, плазмохимическая обработка в присутствии фторсодержащих веществ) прямое фторирование можно рассматривать как относительно простой способ формирования слоя фторированного полимера. Обработку полимерных материалов элементным фтором исследователи проводили для различных классов полимеров (полиолефины, полиацетилены, простые и сложные полиэфиры, полиимиды и т.д.) при различных условиях: инертная атмосфера, предобработка, физическое воздействие (плазма, микроволновое излучение), газо- и жидкофазный режим, варьирование температуры, концентрации фтора во фторирующей смеси и времени фторирования.

Химический состав фторированного поверхностного слоя изучали различными структурными методами (^{19}F-ЯМР-, ИК-, рентгеновская фотоэлектронная и энергодисперсионная спектроскопии). Он зависит от химической структуры исходного полимера, времени фторирования, концентрации фтора и кислорода (в случае окислительного фторирования) во фторирующей смеси с инертным газом. Основной реакцией, протекающей в ходе фторирования, является замещение атомов водорода на фтор и насыщение кратных связей. Было показано, что фторирование кремний- и азот-содержащих полимеров сопровождается разрывом связей C-Si и C-N с образованием летучих фторпроизводных. Практически во всех случаях прямого фторирования полимеров было отмечено появление кислород-содержащих групп (C-OH, >C=O, -C(O)F, -COOH) – даже для углеводородных полимеров.

В докладе планируется более подробно обсудить влияние условий прямого фторирования на изменение химической структуры полимеров, поверхностной энергии, механических, электрических и газоразделительных характеристик полимерных материалов.

Благодарность
Работа был выполнена в рамках гранта Министерства науки и высшего образования FSWW-2020-0020.

Литература

1. Smith D.W., Iacono S.T., Iyer S.S. Eds., Handbook of Fluoropolymer Science and Technology, - Hoboken: Wiley, NJ, USA, 2014.
2. Ямпольский Ю. П., Белов Н. А., Алентьев А. Ю. Фтор в структуре полимеров: влияние на газоразделительные свойства // Успехи химии. — 2019. — Т. 88. № 4. — С. 387–405.

УДК 691.175.5/.8

СТИМУЛ-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЧЕРНИЛА ДЛЯ 3Д ПЕЧАТИ НА ОСНОВЕ N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА

Беляева А.А.[1,2], Полежаев А.В.[1,2], Коржикова-Влах Е.Г.[3], Морозова С.М.[1]
[1] *Московский государственный технический университет им. Баумана*
[2] *Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН*
[3] *Институт высокомолекулярных соединений РАН*
E-mail: belanastal_a@mail.ru

Ключевые слова: 3Д печать, стимул-чувствительные полимерные материалы.

Гидрогели и полимерные материалы, изменяющие свои свойства под воздействием внешних стимулов, таких как свет, температура, pH и другие представляют большой интерес для биомедицинских применений, например, в качестве имплантов, швов, линз, катетеров, систем доставки лекарств [1, 2]. Это возможно благодаря их физико-механическим свойствам схожим со свойствами биологических тканей. Более того, варьируя реологические параметры гелей, можно сделать их пригодными для экструзионной 3D-печати, что позволит добиться микро- и наноструктурирования материалов и расширить спектр их функциональных возможностей. Гели на основе поли(N-изопропилакриламида) (ПНИПАМ) обладают низкой низшей критической температурой растворения T=32°C, которая обуславливает их термочувствительные свойства и широкий круг применений.

Целью работы является разработка чернил для экструзионной 3D печати на основе нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) и ПНИПАМ для применения в медицине. Было получено два типа гелей: 1) физический гель НКЦ/ПНИПАМ, 2) гель на основе привитого ПНИПАМ к НКЦ (рис.1). Первый подход был осуществлен с использованием коммерчески доступных реагентов.

Показано, что ПНИПАМ/НКЦ в соотношениях 250 мкл (19 масс%)/500 мг (10 масс%) образуют гель с тиксотропными свойствами. Уменьшение вязкости при скорости сдвига полученных чернил было подтверждено реологическими данными: при скорости сдвига 0.01 с-1 вязкость составляла 20259Па*с, а при скорости сдвига 30 с-1 вязкость составляла 1.7 Па*с. Полученные чернила являются гелем при всем температурном диапазоне, поэтому их можно использовать в качестве матрицы для раневых повязок, в которые можно добавить различные лекарственные компоненты.

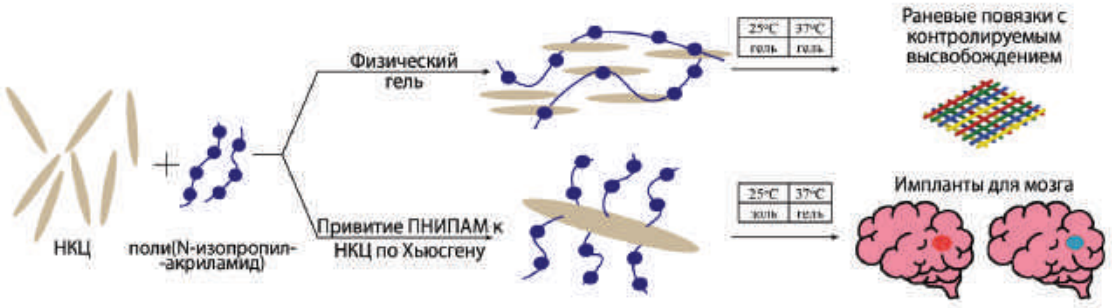


Рисунок 1. Две стратегии получения чернил для 3Д печати

Для осуществления второго подхода был проведен синтез ПНИПАМ методом контролируемой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи (ОПЦ). Полученный полимер обладал молекулярной массой 35000 Да и узким молекулярно-массовым распределением. Графтирование ПНИПАМ к поверхности НКЦ проводили по реакции азид-алкинового присоединения по Хьюсгену-Мельдалю. Полученные наночастицы с привитым полимером способны образовывать тиксотропные гели при температуре >35°C при концентрации 2–5 масс%. При температуре 25°C полученные чернила являются золем, а при повышении температуры до 37°C образуют гель. Исследование цитотоксичности НКЦ с привитым ПНИПАМ на клетках глиобластомы человека (T98G) показало выживаемость клеток на уровне более 85% в диапазоне концентраций от 4 до 500 мкг/мл. Таким образом, отсутствие цитотоксичности и термочувствительные свойства в физиологических условиях свидетельствуют о перспективности разработанных чернил ПНИПАМ/НКЦ для последующей 3Д печати и углубленного биологического тестирования.

Благодарность
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-79-20113) и с использованием оборудования Научного парка СПбГУ.

Литература

1. Gul J. Z., Sajid M., Rehman M. M., Siddiqui G. U., Shah I., Kim K. H., Choi K. H. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2018. V. 19. № 1. P. 243-262.
2. Cianchetti M., Laschi C., Menciassi A., Dario P. // Nat. Rev. Mater. 2018. V. 3. № 6. P. 143-153.

УДК 541.64:661.634

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА ВЛИЯНИЯ ОЛИГОМЕРНОГО СУЛЬФОКЕТОНА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Шаов А.Х., Бесланеева А.Н., Татрокова А.А.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
E-mail: ah_shaov@mail.ru

Ключевые слова: олигосульфокетон, физико-химические свойства, полиэтилен высокой плотности

В практике полимерной химии олигомеры часто используют при синтезе высокомолекулярных соединений для придания последним специфических свойств, что обычно невозможно в процессе гомополиконденсации.

Нами был предложен подход, состоящий в использовании олигомерных материалов в качестве модификаторов и стабилизаторов некоторых промышленных полимеров, в частности полиэтилена высокой плотности (ПЭВП). Положительное влияние таких добавок в ПЭВП описано в нескольких публикациях [1-4]. Настоящая работа служит продолжением исследований в названном направлении.

В качестве олигомера был использован продукт высокотемпературной конденсации на основе диоксидифенилсульфона и дихлордифенилкетона с гидроксильными концевыми группами и со степенью конденсации 1 (ОСК-1). Характер влияния олигомера на физико-механические свойства полиэтилена высокой плотности оценивали в условиях ударного испытания по методике Шарпи.

Для олигомера была использована его 0,1 %-ная концентрация. Установлено, что изученный олигомер улучшает исследованные физико-механические характеристик ПЭВП (таблица 1).

Таблица 1. Зависимость физико-механических свойств композиций на основе ПЭВП и олигомеров от степени экструдирования (n)

№ п/п	Композиция	n^*	A_p, кДж/м^2	E, ГПа	ε_p, %	ε_B, %	σ_p, МПа	σ_B, МПа
1	ПЭВП	1	11,0	1,06	5,7	4,8	21,1	27,9
2	ПЭВП	3	11,2	0,90	6,7	4,3	23,7	27,1
3	ПЭВП	5	17,4	0,94	10,4	4,5	12,0	27,9
4	ПЭВП + 0,1 % ОСК-1	1	14,7	0,92	6,6	4,4	20,2	30,1
5	ПЭВП + 0,1 % ОСК-1	3	19,9	0,91	10,7	4,5	11,0	29,3
6	ПЭВП + 0,1 % ОСК-1	5	19,8	0,89	8,9	4,5	15,9	29,5

n^* - степень экструдирования при приготовлении составов

Литература

1. Shaov A.Kh., Kharaev A.M., Borukaev T.A. Study of influence character aromatic bisphenol olygoketones based on physical and mechanical high-density polyethylene // Materials Science forum. – 2018. – Vol. 935. – pp 108-113.
2. Шаов А.Х., Наужокова З.Х., Гуминюк О.И., Камбачокова Л.В. Исследование характера влияния ароматического олигокетона на физико-химические характеристики полиэтилена высокой плотности // Известия КБГУ. - 2018. - Т. VIII. - №1. - С. 52-56.
3. Shaov A.Kh., Kharaev A.M., Borodulin A.S., Nelyub V.A., Kalinnikov A.N., Khasbulatova Z.S., Bazheva R.Ch., Borukaev T.A. Polyethylene modification and stabilization with low molecular weight polyetheretherketones // International Journal of pharmaceutical research. - 2020. Vol. 12. No3. P. 2316-2321.
4. Borodulin A.S., Nelyub V.A., Shaov A.Kh., Kalinnikov A.N., Kharaev A.M., Khasbulatova Z.S., Bazheva R.Ch., Borukaev T.A. Study of low-molecular weight polyetheretherketones in relation to high-density polyethylene // International Journal of pharmaceutical research. - 2020. Vol. 12. No3. P. 2323-2328.

УДК 621.9.06

СОЗДАНИЕ УСТРОЙСТВ ДЛЯ ВЫСОКОТОЧНОЙ 3D ПЕЧАТИ ОТЕЧЕСТВЕННЫМИ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ И КОМПОЗИТАМИ

Бойцов Е.П.[1,2], Благинин С.И.[1,2], Синьков А.В.[3], Саразов А.В.[3]
[1] ООО «ВОЛТЕХНО»
[2] ООО «3Д ЛАЙФ»
[3] Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ,
E-mail: demilano@mail.ru

Ключевые слова: высокоэффективные полимеры, порошок, филамент, высокоточная 3D печать.

Спекание порошкового слоя из высокоэффективных полимеров типа PEEK, PPS и угле- и стеклонаполненных композитов на их основе является критической задачей для производства изделий высокой точности в сочетании с их термической и химической стойкостью.

Существует принцип селективного абсорбционного синтеза [1], при котором в установках 3D печати рассеивается порошковый слой в сочетании с высокоспециализированной функциональной жидкостью. Пьезоэлектрические печатающие головки проецируют и откладывают одну или несколько капель жидкости в области, которые будут сплавлены. Под воздействием инфракрасного излучения осажденная жидкость поглощает энергию, сплавляя порошок в необходимую 3D модель. Аддитивная установка имеет жесткий тепловой контроль, что позволяет избежать дефектов, таких как деформация и снижение конечного качества.

Также имеется технология прямого спекания изображения [2], при которой сплавление единой проекции изображения на весь слой полимерного порошка происходит, с использованием мощного DLP ИК-источника вместо традиционного лазерного луча. Это позволяет увеличить скорость 3D печати в несколько раз, одновременно покрывая большую площадь.

Наличие порошковых фракций отечественных высокоэффективных полимеров и применение российского оборудования в области электронно-лучевых технологий, работающих в растровом режиме, позволяет решить задачу высокоточной 3D печати по принципу прямого спекания изображений.

В настоящее время задачи точной 3D печати изделий большого формата размерами от 300 мм до 1000 мм из отечественных высокоэффективных филаментов и композитов решаются на установках 3D LIFE MASTER и 3D LIFE MASTER 1000.

Литература

1. https://www.3dnatives.com/en/stratasys-enters-the-powder-bed-fusion-market-saf-process-250320216/#
2. https://additiv-tech.ru/news/visitech-predstavlyaet-novuyu-tehnologiyu-dlp-pbf-3d-pechati.html

УДК 541.64

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСОНИТРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ТИТАНА

Бойцова Е.Л.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Инженерная школа ядерных технологий, отделение ядерно-топливного цикла
E-mail: boi5@list.ru

Ключевые слова: титан, оксонитрид титана, РМР, диоксид титана, оксид титана.

Титан является самым биосовместимым металлом благодаря своей стойкости к коррозии от телесных жидкостей, биоинертности. Последнее время активно ведутся работы по изучению структуры и свойств биосовместимых покрытий, среди которых выделяют оксонитрид титана. Перспективной представляется разработка материалов медицинского назначения на основе титана. На практике используют покрытия из диоксида титана, так и оксида титана, допированного азотом (TiNxOy), с технологическим замещением кислорода на атомы азота [1].

В настоящей работе получены покрытия методом РМР, с различным весовым содержанием азота и кислорода. Полученные образцы исследованы методами оптической микроскопии, инфракрасной и газовой спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния (RAMAN). Для оценки коррозии-онных свойств покрытий использовались современные спектральные методы анализа, газовая хроматография и поляризационный метод исследования анодного поведения тройной системы Ti-O-N.

Установлено, что биопокрытие обладает рядом уникальных свойств: химически и термически устойчиво, коррозионно стабильно в различных биологических средах. При контакте с модельными биологическими жидкостями, с покрытия выделяется соединения со связью N-O, образуя нитрит\нитрат азота, который в свою очередь является важным соединением для живого организма [2,3]. Электронные спектры образцов покрытий характеризуются поглощением в области 500-550 нм. Уширенная полоса в этой области позволяет сделать вывод о существовании в пленке областей концентрирования металлокомплекса. Кроме того, спектр полученный, при исследовании элементного состава пленки имеют, ярко выраженные пики, принадлежащие соединению со связью N-O [3]. Ведутся эксперименты по определению фотокаталитической активности покрытий и исследование структуры покрытий методом фотоэлектронной спектроскопией.

Литература

1. Boytsova E.L. // Inorganic materials : Applied Research. 2022. Vol. 13. № 1. P. 129-133.
2. Yu J.C., Yu J., Ho W., Jiang Z., Zhang L. // Chemistry of Materials. 2002. Vol. 14. P. 3808-3816.
3. Бойцова Е. Л., Леонова (Филатова) Л. А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. №4. С. 443.

УДК 620.197.6

РАЗРАБОТКА СОСТАВА ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ОБОРУДОВАНИЯ ОТ КОРРОЗИИ

Бондарь М.А., Латыпов О.Р., Вторенко Е.А., Фомичева Е.Н.
Уфимский государственный нефтяной технический университет
E-mail: mikhailbondar7@gmail.com

Ключевые слова: защитные покрытия, нефтеперерабатывающий завод, оборудование нефтепереработки, состав защитного покрытия.

В настоящее время вопрос защиты от коррозии нефтеперерабатывающего оборудования является одной из основных проблем, которые способны предотвратить аварии техногенного характера, а также существенно снизить экономические потери на нефтеперерабатывающих заводах.

Существующие методы защиты от коррозии, такие как химико-технологическая защита (в частности, ингибиторы коррозии) и рациональное конструирование, не способны в полной мере обеспечить должный уровень защиты оборудования от коррозии наряду с сохранением основных технологических свойств продуктов переработки [1].

Защитные покрытия используют в противокоррозионной практике для изоляции металла от агрессивной среды. Чтобы обеспечить хорошую защиту от коррозии покрытие должно быть сплошным, иметь хорошую адгезию с основным металлом, быть непроницаемым для агрессивной среды, равно-мерно распределятся по поверхности, обладать высокой износостойкостью, жаростойкостью и твердостью.

Предлагаемый вариант защитного покрытия должен работать в широком диапазоне температур, учитывая особенности процессов, протекающих в технологических установках; обеспечивать длительный срок эксплуатации (от 10 до 30 лет при соблюдении особенностей нанесения покрытия); не оказывать влияние на конечные продукты; обеспечивать высокую экономическую эффективность [2,3].

A B C

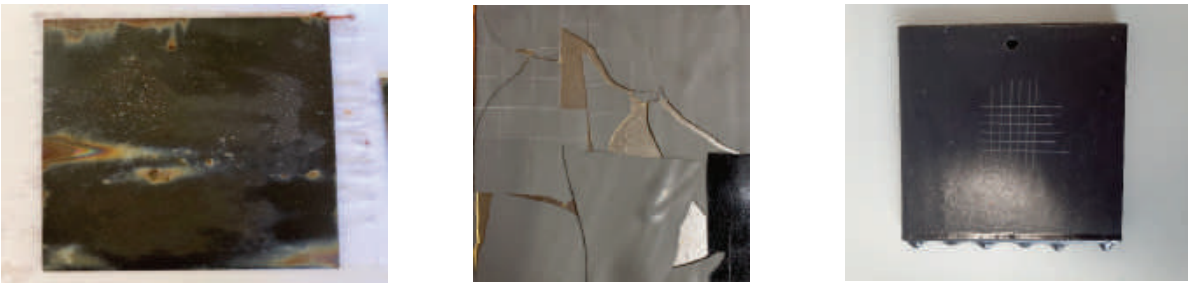


Рисунок 1. A Испытания в агрессивной среде покрытия на кремнийорганической основе;
B Результат испытаний эпоксидного покрытия при отрицательной температуре,
C Результат испытания состава на основе полиуретанового лака после условий создания конденсата

По результатам исследований на первой стадии эксперимента установлено, что в агрессивных средах целесообразно применение эпоксидных покрытий, так как их способность к истиранию – наименьшая, а при низких температурах адгезионные свойства покрытий на кремнийорганической основе намного выше, чем у эпоксидного покрытия.

Второй частью эксперимента является более широкая выборка покрытий: несколько составов на эпоксидной основе, составы на кремнийорганической основе, силикоакриловой и полиуретановой основах. Особенностью второй части эксперимента является то, что внедрен третий вид испытаний – с образованием конденсата. Результаты второй части эксперимента показали, что из более широкой выборки лучше всего себя показал состав на основе полиуретанового лака.

Дальнейшими задачами поставлены: выбор основы состава материала покрытия собственного производства, определение специальных пигментных добавок и проведения аналогичного комплекса испытаний для собственного состава.

Литература

1. Кравцов В.В., Латыпов О.Р., Макаренко О.А., Ибрагимов И.Г. Коррозия и защита нефтезаводского и нефтехимического оборудования: Учебное пособие. – М.: Химия, 2010. – 344с.
2. Кравцов В.В., Кузеев М.И., Шингаркина О. В. Ремонт и изготовление защитных покрытий технологического оборудования и трубопроводов. - Уфа: Изд-во Уфим. гос. нефтяного техн. ун-та, 2001. - 76 с.
3. Zeno W. Wicks, Jr., Frank N. Jones, S. Peter Pappas; consultant, Douglas A. Wicks. Organic coatings: science and technology - 2007 by John Wiley & Sons, Inc. Published by JohnWiley&Sons, Inc., Hoboken, NewJersey.

УДК 678.6

ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИЭФИРНЫХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

Борисенко Д.Ю., Киршанов К.А., Томс Р.В., Гервальд А.Ю.
МИРЭА – Российский Технологический Университет
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
E-mail: dmitriy_borisenko_2000@mail.ru

Ключевые слова: полиэфирный высокомолекулярный пластификатор, поликонденсация, термостабильность.

Полиэфирные высокомолекулярные пластификаторы (ПВП) широко применяют для повышения пластичности или эластичности полимерных материалов при их переработке и эксплуатации. На сегодняшний день в РФ преимущественно распространены низкомолекулярные сложноэфирные пластификаторы, такие как сложные эфиры ароматических, алифатических и фосфорной кислот. Таким образом, разработка ассортимента полимерных пластификаторов и технологии их производства актуальна для российских исследователей.

Потребность в полимерных пластификаторах в РФ растёт с каждым годом. Например, такие пластификаторы необходимы для производства лент гибкого припоя. При использовании ПВП в таких лентах его температура разложения должна быть менее 400 °С.

Сложные полиэфиры получают поликонденсацией дикарбоновых кислот или их ангидридов с гликолями. В качестве исходных бифункциональных мономеров с кислотными группами используют дикарбоновые кислоты, такие как адипиновая (АК), себациновая, сукциновая [1,2]. Из бифункциональных мономеров с гидроксильными группами чаще всего применяют диолы, например, 1,2-пропандиол (ПГ), диэтиленгликоль (ДЭГ), этиленгликоль (ЭГ) [1,2]. Для регулирования молекулярной массы (ММ) ПВП используют монофункциональные мономеры, такие как бензойная кислота (БК), 2-этилгексанол (иОС), 1-додеканол (ДД) [1,3].

Поликонденсацию проводили при температуре 170 °С в колбе объёмом 250 мл в токе инертного газа в течение 3 часов, затем при пониженном давлении до завершения выделения воды. Расплав перемешивали со скоростью от 100 до 350 об/мин на разных стадиях реакции. Для синтеза полиэфиров использовали катализаторы: смесь ацетат цинка с оксидом сурьмы (III) или п-толуолсульфокислоту.

Термическое поведение пластификаторов исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) при имитации реальных условий пайки при скорости нагрева 8 °С/мин в атмосфере азота. Для изменения термостабильности регулировали состав макромолекул пластификатора.

Показано, что введение в макромолекулу пластификатора звеньев ЭГ увеличивает его термостабильность. Так при увеличении соотношения ЭГ к ДЭГ от 0 до 100 происходит смещение положения пика разложения на кривой ДСК с 420 до 425 °С.

Использование ПГ в соотношении к ДЭГ от 0 до 100 снижает температуру деструкции пластификатора с 420 до 345 °С. Таким образом, введение звеньев ПГ более предпочтительно.

Также было исследовано термическое поведение ПВП на основе бис(2-гидроксиэтил) терефталата (БГЭТ). Он обладает меньшей термостабильностью, чем ДЭГ-содержащий пластификатор. Это подтверждено положением пика на кривой ДСК 370 °С.

Таким образом, показана возможность получения ПВП с молекулярными массами от 1000 до 4000 г/моль на основе АК, ДЭГ, ПГ, БГЭТ, ЭГ с различными концевыми группами и различной термостабильностью.

Литература

1. Пат. RU 2658035 C2 Россия, МПК C08L 101/02; C08K 5/10; C08K 5/103; C08J 5/18; C09D 5/00; C07C 67/08; C07C 69/78. Пластификаторы на основе сложных полиэфиров с концевыми блокирующими группами бензойной кислоты / Арендт Уильям Д., Макбрайд Эмили, Рот Стивен Д., Хатчер Эрик. – № 2016131337. – заявлено 02.01.2015; опубликовано 19.06.2018. – 83 с.
2. Пат. CN 110078902 Китай, МПК C08G 63/16; C08G 63/672; C08G 63/85; C08L 27/06; C08L 67/02. Способ получения полиэфирного пластификатора этиленгликоля / Фань Айлонг. – № 201910442290.8. – заявлено 24.05.2019; опубликовано 02.08.2019. – 9 с.
3. Пат. CN 110078902 Китай, МПК C08G 63/16; C08G 63/672; C08G 63/85; C08L 27/06; C08L 67/02. Способ получения полиэфирного пластификатора этиленгликоля / Фань Айлонг. – № 201910442290.8. – заявлено 24.05.2019; опубликовано 02.08.2019. – 9 с.

УДК 66.081.6-278

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН В КОНТАКТОРЕ ГАЗ-ЖИДКОСТЬ

Борисов И.Л.[1], Грушевенко Е.А.[1], Sadeghi M.[2], Баженов С.Д.[1], Волков А.В.[1]
[1] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева*
[2] *Исфаханский технологический университет, Исфахан, Иран*
E-mail:boril@ips.ac.ru

Ключевые слова: мембранный контактор газ-жидкость, полиоктилметилсилоксан, гибридная мембрана, разделение этилен/этана.

Применение мембранных контакторов газ-жидкость для задач разделения этилен-этан представляется хорошей альтернативой традиционным энергоемким процессам. Данная работа направлена на разработку новых гидрофобных композиционных мембран с активными переносчиками этилена и демонстрации потенциала их применения в мембранных контакторах газ-жидкость. Впервые получены гибридные мембранные материалы на основе полиоктилметилсилоксана (ПОМС) и тетрафторбората серебра с соотношением Si:Ag – 10:0.11 и 10:2.2. Разработанная методика позволяет получать ПОМС, в полимерной матрице которого диспергированы наночастицы серебра с размером кристаллитов 8 нм. Диспергирование серебра в матрице ПОМС подтверждено данными ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и рентгенофлуоресцентного анализа. Данные мембраны сочетают в себе гидрофобность ПОМС и селективность наночастиц серебра по отношению к этилену. Показано, что сорбция этилена при 600 мбар с увеличением содержания серебра от 0 до 9% мас. в ПОМС возрастает в 3.5 раза с 0.89 см^3(н.у.)/г до 3.212 см^3(н.у.)/г. Более того, происходит инверсия селективности сорбции: ПОМС – 0.64, ПОМС- 9% мас.Ag – 2.45. На основе гибридного материала ПОМС-Ag разработаны композиционные мембраны на плоской и половолоконной пористых подложках из поливинилиденфторида (ПВДФ) с толщиной селективного слоя 5-10 мкм.

Транспортные свойства мембран изучены при разделении бинарной смеси этилен/этан – 20/80 % об. Показано, что при добавлении Ag в матрицу ПОМС наблюдается снижение проницаемости мембраны по этилену, однако увеличивается селективность его выделения: ПОМС – 0,9; ПОМС+1% мас. Ag – 1,0; ПОМС+9% Ag – 1,3. Показано, что при экспозиции мембраны в токе разделяемой смеси в течение 3х часов селективность гибридных мембран увеличивается до 1,3 (0,5% мас. Ag) и 2,3 (9% мас. Ag). Тестирование полученных мембран в контакторе газ-жидкость показало, что введение серебра в матрицу ПОМС позволяет интенсифицировать селективность процесса массопереноса этилена более чем в 2 раза.

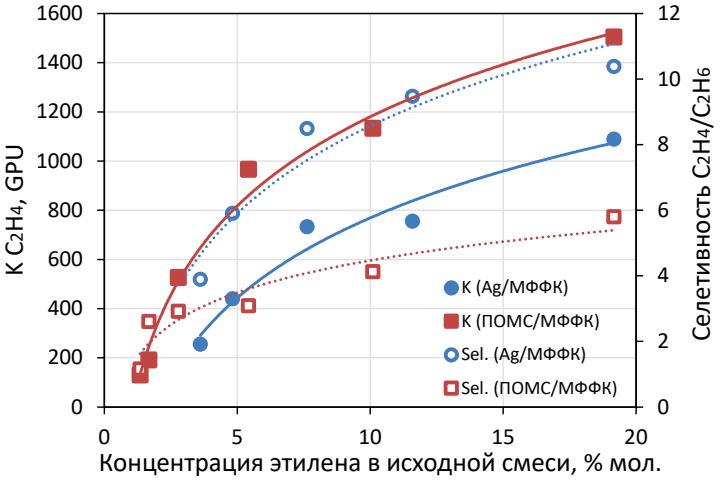


Рисунок 1. Зависимость коэффициента массопереноса этилена (K, сплошные точки) и селективности этилен/этан (открытые точки) от начальной концентрации этилена в смеси для композиционных мембран Ag9/МФФК (синий) и ПОМС/МФФК (красный)

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и INSF, номер проекта 20-58-56026. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Аналитического центра глубокой переработки нефти и нефтехимии ИНХС РАН».

УДК 66.081.6-278

ОТ ПОЛИМЕРОВ К МЕМБРАНАМ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Борисов И.Л., Анохина Т.С., Волков В.В., Волков А.В.
Институт Нефтехимического Синтеза им. А.В. Топчиева РАН
E-mail:boril@ips.ac.ru

Ключевые слова: мембраны, полимеры.

Мировой рынок мембран составляет 5 - 6 млрд долларов в год, причем основную его часть занимают полимерные мембраны. Мембраны применяются для разделения газов и жидкостей в медицине, пищевой промышленности, биотехнологии, фармакологии водоочистке и водоподготовке. Постоянно растущий запрос промышленности в расширении областей применения мембран неразрывно связан с созданием мембран нового поколения, отвечающих все возрастающим требованиям к их проницаемости, селективности, химической и термической стабильности. Это сопровождается неослабевающим интересом к данной тематике со стороны фундаментальной науки. Так по данным Scopus за последние пять лет, по ключевым словам «polymer and membrane», было опубликовано около 30 тысяч публикаций. С каждым годом количество публикаций увеличивается, что подтверждает высокую научную значимость данной тематики.

Большинство полимерных мембран представляют собой асимметричные по структуре материалы с тонким селективным слоем и макропористым подложечным слоем. Асимметричная пористая структура формируется в процессе инверсии фаз при контакте раствора полимера с осадителем (нерастворителем).

Оптимальная морфология мембран, определяющая их разделительные и эксплуатационные характеристики, закладывается на стадии их получения. Однако поиск оптимальных условий формования является трудоемким и длительным процессом, требующим большого расхода материалов. Для снижения затрат времени и требуемых реактивов (полимер, растворитель, осадитель и различные добавки), в ИНХС РАН разработаны экспресс методы исследования кинетики осаждения и формования образцов половолоконных мембран в контролируемых условиях с использованием малого количества исходных материалов. Для решения поставленной задачи разработаны ряд экспресс методов по отработке условий формования плоских и половолоконных мембран. Так, например, разработанная оригинальная установка (манипулятор) позволяет получать в автоматическом режиме до 30 мини-образцов мембран за один формовочный цикл, варьируя условия формования в широком диапазоне (концентрация полимера, природа растворителя и осадителя, время экспозиции на воздухе и в среде осадителя, режимы постобработки и отмывки образцов). Предложенные методы позволяют: существенно сократить время получения данных по влиянию условий формования асимметричных мембран на их морфологию и транспортные свойства; минимум на 2 порядка уменьшить требуемый объем формовочного раствора на один эксперимент (с 200-300 мл до 10 мл); перейти на принципиально новый уровень накопления экспериментальных данных о взаимосвязи «состав формовочного раствора – структура половолоконной мембраны – разделительные свойства мембраны» и вовлечь в эти исследования новые лабораторные образцы полимеров, объемы синтеза которых недостаточны для традиционных методов получения лабораторных образцов половолоконных мембран.

На основе данных, полученных экспресс методами в ИНХС РАН, наработаны лабораторные образцы плоских и половолоконных высокопроницаемых асимметричных и композиционных мембран на основе лабораторных (КБГУ, ИВС РАН, ИНЭОС РАН) и промышленных образцов полимеров, включая полисульфон, полифениленсульфон, полиимиды, полиакрилонитрил, лестничный полифенилсилсесквиоксан.

В докладе будут представлены особенности формования асимметричных мембран из перечисленных полимеров, а также результаты их применения в процессах разделения жидкостей и газов.

УДК 66.081

ОТЕЧЕСТВЕННЫЙ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОН ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН

Раева А.Ю.[1,2], Анохина Т.С.[2], Борисов И.Л.[1,2], Матвеев Д.Н.[1,2], Слонов А.Л.[1], Жанситов А.А.[1], Хаширова С.Ю.[1,2], Волков А.В.[2]

[1] Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербеков
[2] Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева
E-mail: Boril@ips.ac.ru

Ключевые слова: половолоконные мембраны, формование мембран, инверсия фаз, полифениленсульфон, газоразделение.

В современной практике существует множество задач по разделению газов, которые могут быть решены с применением экологичных и экономически выгодных мембранных процессов. Промышленные газоразделительные мембраны получают, например, из полисульфона, полиимидов, ацетатов целлюлозы и др. В этом исследовании было предложено изучить свойства полифениленсульфона (ПФСФ) в данном направлении.

Сам по себе ПФСФ – полимер, растворимый в апротонных растворителях, что позволяет формовать на его основе фазоинверсионным способом пористые ассиметричные мембраны с использованием воды в качестве осадителя. Промышленные марки ПФСФ обладают низкой, относительно других полисульфонов, растворимостью, что является немаловажной проблемой в создании мембран растворным методом. Как следствие мембраны на основе промышленных марок ПФСФ обладают низкой проницаемостью.

Сегодня существуют подходы по созданию плоских мембран, основанные на модификации промышленных ПФСФ, однако они не дают желаемого эффекта, так как не могут обеспечить достаточного связывания гидрофильного агента и гидрофобной полимерной матрицы. Поэтому целью данного исследования являлось получение половолоконных газоразделительных мембран, сформованных из растворов нового отечественного ПФСФ с оптимизированной молекулярной массой и химической природой концевых групп. Новый ПФСФ синтезирован в институте КБГУ им. Х. М. Бербекова и является аналогом коммерческого ПФСФ марки Ultrason®.

Оптимальная морфология мембран, определяющая их разделительные и эксплуатационные характеристики, закладывается на стадии получения. Однако поиск оптимальных условий формования является трудоемким и длительным процессом, требующим большого расхода материалов. В рамках работы описан новый метод исследования процесса формования половолоконных мембран с использованием автоматического манипулятора. Манипулятор использует иглу шприца для формования полых волокон заданной геометрии. Игла в автоматическом режиме последовательно погружается сначала в раствор полимера, а затем в осадительную ванну [1]. Таким образом, с помощью манипулятора были проанализированы составы формовочного раствора в диапазон концентраций ПФСФ от 15 до 35 мас. %, порообразующей добавок полиэтиленгликоля (ПЭГ400) от 5 до 20 мас. % и поливинилпирролидона (ПВП) 5 мас. %. В качестве растворителя для ПФСФ использовали N-метилпирролидон (МП). Для сравнения также были приготовлены растворы и получены половолоконные образцы мембран на основе коммерческого ПФСФ Ultrason®. Для всех растворов были исследованы вязкости. Найдено, что максимально растворимая концентрация для коммерческого ПФСФ составляет 30 мас. %, в то время как отечественного ПФСФ можно растворить до 36 мас. %. Полученный результат указывает на лучшую растворимость отечественного ПФСФ. Кроме того, вязкости растворов на основе коммерческого ПФСФ выше, чем отечественного. Исходя из данных вязкости были выбраны оптимальные составы формовочных растворов для получения образцов половолоконных мембран. Изготовленные образцы были исследованы с точки зрения газотранспортных и газоразделительных свойств. При этом лучшие результаты продемонстрировали образцы на основе отечественного ПФСФ с добавлением ПЭГ400. Установлено, что мембраны, полученные из отечественного ПФСФ имеют в 7 раз выше селективности по паре газов H_2/CH_4, по сравнению с мембранами, полученными из коммерческого ПФСФ Ultrason®.

Таким образом, в настоящей работе впервые были получены газоразделительные половолоконные мембраны на основе отечественного ПФСФ, который является более растворимым аналогом по сравнению с ПФСФ Ultrason®. Полученные газоразделительные характеристики позволяют сделать вывод о перспективности нового отечественного полимера в качестве мембранного материала для выделения H_2.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (Проект № 22-19-00711).

Литература

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

УДК 543.423

НОВЫЕ БИОМИМЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЩЕТОК

Лебедева И.О., Михайлов И.В., Жулина Е.Б. , Борисов О.В., Шейко С.С.
Институт высокомолекулярных соединений РАН
E-mail:oleg.vlad.borisov@gmail.com

Ключевые слова: молекулярные щетки, блок-сополимеры, наноструктурированные материалы, теория и моделирование.

Новая концепция в науке о материалах предполагает использование макромолекулярной архитектуры (топологии) сополимерных блоков в качестве управляющего параметра для настройки структурных, механических и интерактивных свойств наноструктурированных материалов, возникающих в результате спонтанной или направленной самосборки макромолекулярных блоков. Развитая в работе теория позволяет предсказать свойства таких материалов в зависимости от архитектуры образующих их макромолекулярных блоков. В частности, в работе изучена микрофазная сегрегация в растворах и расплавах ди- и триблок-сополимеров с дендритно-разветвленными или с молекулярно-щеточными блоками, позволяющая получать материалы с необычными механическими, оптическими или биоинтерактивными свойствами.

Построенная нами теория микрофазного разделения в расплавах молекулярно-щеточных диблок-сополимеров позволила построить фазовую диаграмму и предсказать морфологию наноструктур и размеры наносегрегированных доменов в зависимости от молекулярной массы и соответствующих архитектурных параметров обоих блоков. В частности, прогнозируется возможность получения наноструктур с упорядоченными сферическими или цилиндрическими доменами, образованными доминантным блоком, что невозможно для обычных линейных блок-сополимеров. Эти открывают перспективы для разработки новых материалов, таких как, например фотонные кристаллы или нанопористые мембраны. Предсказано, что самоорганизующиеся коллоидные наноструктуры сополимеров с дендритными блоками обладают большим потенциалом в биомедицинских приложениях за счет наличия множественных функциональных групп в сочетании с малыми размерами.

Как и диблок-сополимеры, триблок-сополимеры с молекулярно-щеточными блоками способны образовывать наноструктуры со сферическими, цилиндрическими или ламелярными доменами. Основное отличие свойств микрофазно-сегрегированных расплавов ди- и триблок-сополимеров возникает за счет образования центральными молекулярно-щеточными блоками мостов. Эти мосты соединяют соседние домены, образуя физическую сетку с упругостью, зависящей от архитектуры блоков. В то время как наличие мостов слабо влияет на равновесные размеры доменов и междоменные расстояния, эластичность сетки определяется как долей мостов, так и архитектурой блоков. Набухание центрального блока в селективном растворителе приводит к образованию мезогелей с объемным модулем, контролируемым степенью разветвленности молекулярно-щеточных блоков. Теоретические предсказания сравниваются и демонстрируют хорошее количественное соответствие с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, грант № 20-13-00270

УДК 621

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ

Бородулин А.С.
Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
E-mail: asb@emtc.ru

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, структура, нейронные сети

Области применения полимерных композиционных материалов постоянно расширяются, что связано с их уникальными технологическими, деформационно-механическими, теплофизическими характеристиками [1, 2]. Объемы производств изделий, в конструкции которых использованы детали из углепластиков и стеклопластиков, ежегодно увеличиваются и сегодня их производят в условиях самых разных производств, от единичного до крупносерийного. Для снижения их себестоимости необходимо разработать новые методы прогнозирования их свойств.

Целью данной работы является разработка новой методики прогнозирования структуры и свойств полимерных композиционных материалов за счет построения нейронных сетей. Нейронные сети за последние несколько лет получили широкое распространение и используются в тех случаях, когда неизвестен точный вид связей между входными и выходными параметрами исследуемого объекта. В отличие от статистических методов анализа, нейронные сети не подгоняют реальный процесс под стандартную математическую функцию, а наоборот, подбирают параметры системы уравнений, приводя ее в соответствие с реальными условиями. Нейронные сети базируются на параллельной обработке информации и обладают способностью к самообучению. В настоящей работе мы использовали готовую нейронную сеть, которая есть в программе Матлаб, которая относится к группе предобученных сетей.

В качестве объектов исследований был использован композиционный материал с «жидкой» матрицей [3] и результаты его исследования методами неразрушающего и разрушающего контроля. Структуру образцов композиционных материалов оценивали на томографе, получая с каждого образца около 2 тыс. фото, однако провести вручную обработку такого большого количества фото структур не представлялось возможным и поэтому в работе было использовано всего около 50 шт. Обработку фото структур полимерного композиционного материала с «жидкой» матрицей провели методом сематической сегментации. Суть данного метода состояла в том, что на каждом из фото структур выделяли цветом области, соответствующие различным типам дефектов (трещины, поры, нарушение схемы укладки, нарушение фазового состава). Обработанные фото структур, результаты механических испытаний и данные по неразрушающему контролю, составили основу базы данных, на основе которой построена нейронная сеть. Далее в работе, методом неразрушающего контроля оценивали пористость изготовленных образцов и проводили их механические испытания, определяя значения предела прочности при растяжении и модуля упругости. Все имеющиеся в нашем распоряжении исходные данные были разбиты случайным образом на три выборки: обучающая, валидационная и контрольная. Далее в работе проводили сравнение этих групп данных и для достижения их сходимости, определяли параметры обучения нейронной сети. Результаты обучения оценивали по точности предсказания в зависимости от стадий процесса обучения. В результате проведенных исследований установлено, что созданная нейронная сеть позволяет получить точность предсказания 75%. Дальнейшая работа в этом направлении будет продолжена с целью повышения точности, путем автоматизации процессов идентификации дефектов, возникающих в процессе формования изделий из полимерных композиционных материалов.

Литература

1. Nelyub V.A., Borodulin A.S., Kobets L.P., Mslysheva G.V. Viscous hysteresis in filled siloxane binders // Polymer Science. Series D. – 2017. – V.10. – No 1. – P.19-22.
2. Нелюб В.А., Александров И.А., Малышева Г.В., Прозоровский А.А. Исследование параметров состояния поверхности углеродных волокон // Энциклопедия инженера-химика. – 2013. – №5. – С. 34-38.
3. Косенко Е.А., Баурова Н.И., Зорин В.А. Природоподобные материалы и конструкции в машиностроении: монография. – М.: МАДИ, 2020. – 304 с.

УДК 547.54-126

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО РАЗЛИЧНЫМИ АНТИОКСИДАНТАМИ

Борукаев Т.А.[1], Китиева Л.И.[2], Маламатов А.Х.[1]
[1] Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
[2] Ингушский государственный университет
E-mail: boruk-chemical@mail.ru

Ключевые слова: полибутилентерефталат, стабилизация, антиоксиданты, термостойкость, термостабильность.

Известно, что остановить радикально-цепные реакции, протекающие в процессе термоокислительной деструкции (ТОД) полимерных материалов, можно либо резким увеличением скорости обрыва кинетических цепей, либо резким уменьшением скоростей зарождения кинетических цепей путем разрушения инициаторов и разветвляющих продуктов.

При ТОД полимеров в условиях неограниченного доступа кислорода, обрыв кинетических цепей, связан с реакцией свободных радикалов с ингибитором. В свою очередь, уменьшение скорости инициирования деструктивных процессов, достигается обычно введением веществ - стабилизаторов, которые разрушают инициаторы (например, путем реакции с гидроперекисью без образования активных радикалов и т.д.). Кроме того, достаточно часто практикуется применение смесей двух и более веществ, одно из которых имеет ярко выраженную функцию ингибитора, другое является хорошим стабилизатором. Тормозящее действие такой смеси обычно значительно превосходит сумму тормозящих эффектов каждого из компонентов смеси, взятого в отдельности.

Целью настоящей работы являлась исследование эффективности ингибирования процесса ТОД полибутилентерефталата (ПБТ) с применением антиоксидантов и смесей на их основе, действующих на различных стадиях деструкции полимера.

В работе для стабилизации ПБТ марки В-305 в качестве антиоксидантов, действующих по цепному механизму, использовали следующие фосфорсодержащие и фенольного типа стабилизаторы: Ultranox-626 (Бис-(2,4-дитретбутилфенил)-пентаэритр-о-дифосфит; Irgafos-168 (трис-(2,4-дитретбутилфенил)фосфит; Irgafos-P-EPQ (тетракис-(2,4-дитретбутилфенил)-4,4′-дифениледифосфит); Циклогексил-фосфоновая кислота; Wing-Stay L. Для нецепного ингибирования ТОД использовали высокодисперсную смесь Fe/FeO, полученная при термическом разложении оксалата железа (II). При этом стабилизаторы в ПБТ вводили совместным экструдированием исходного полимера и соответствующего стабилизатора. При этом содержание антиоксидантов варьировали от 0,05 до 0,3 масс.%. Оценку термических свойств исходного полимера и стабилизированных образцов проводили с помощью термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциально-термической гравиметрии (ДТГ), дифференциально-сканирующей калориметрии, а также по реологическим и молекулярно-массовым характеристикам.

Результаты ТГА стабилизированных ПБТ показали достаточно высокую эффективность использованных антиоксидантов в качестве ингибировать процессов ТОД. При этом обнаружено, что оптимальными количествами добавок стабилизаторов для эффективного ингибирования процесса ТОД ПБТ являются содержание антиоксидантов 0,1-0,15 масс.%. Однако следует отметить, что использованные антиоксиданты заметного влияния не оказывали на температурный интервал разложения ПБТ. Очевидно, по достижении температуры начала разложения, стабилизирующие возможности антиоксидантов сводятся к минимуму. При этом значения энергии активации ТОД ($E_{ТОД}$) стабилизированных ПБТ образцов практически в 2 и более раза выше, чем у исходного полимера.

Термостабильность расплава стабилизированных образцов ПБТ оказалась выше, чем у исходного полимера. Это подтверждает эффективность использованных антиоксидантов, которые корректно согласуются с результатами ТГА.

В работе исследованы системы стабилизаторов, состоящих из цепных и цепного-нецепного антиоксидантов. Установлено, что ПБТ, стабилизированные двойными и тройными системами, превосходят исходный полимер и образцы, стабилизированные различными антиоксидантами. Такое превосходство можно объяснить тем, что при использовании смесевых комбинаций стабилизаторов достигается сочетанием двух или трех стабилизирующих эффектов.

Таким образом, в результате индивидуального применения принципа цепного ингибирования процесса ТОД полимеров или в сочетании с принципом нецепного ингибирования удается эффективно повысить устойчивость ПБТ к воздействию умеренных и высоких температур, которым подвергаются материалы в процессе переработки, хранения и эксплуатации изделий из него.

УДК 547

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВНА ОСНОВЕ ПЭНП И ПБТ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОРГАНОГЛИНОЙ

Борукаев Т.А.[1], Саламов А.Х.[2], Шаов А.Х.[1]
[1] Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
[2] Ингушский государственный унивепситет
E-mail: boruk-chemical@mai.ru

Ключевые слова: полиэтилен низкой плотности, полибутилентерефталат, смеси, модификация, органоглина, свойства.

Одним из перспективных и эффективных модифицирующих добавок, который в полимерной промышленности используют - органомодифицированная глина. При этом добавка органомодифицированной глины приводит к заметному улучшению огнестойких, реологических и деформационно-прочностных свойств исходного полимера. В связи с этим, целью настоящей работы была исследование влияния органомодифицированной глины на свойства композитов, полученные на основе на основе полиэтилена высокой плотности, полибутилентерефталата и совместителя.

Для получения композитных материалов, в качестве исходных полимеров использовали промышленные полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки 15813-020 и полибутилентерефталат (ПБТ) марки В-0. Для лучшего совмещения двух полимеров использовали совместитель (Совм.) «Compoline», марки CO/LL 05. В качестве органомодифицированной глины использовали марки глин Dallite 43B, Dallite 67G (Италия). При этом композитные материалы получали смешением соответствующих компонентов в расплаве. Содержание органоглины в композитах варьировали от 1 до 3 масс.%.

Исследование продолжительности горения композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Глина показало, что введение глины в полимерную смесь ПЭНП/ПБТ/Совм. приводит к увеличению продолжительности горения образцов почти в 1,5 раза, что связано с образованием на поверхности материала коксовой корки, которая предотвращает выход горючих веществ.

Следует отметить, что введение органоглины в смесь ПЭНП/ПБТ/Совм. приводит также к изменению основных физико-механических характеристик композитов). Так, исследование поведения расплавов композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. показало увеличение вязкости образцов при введении глины. При этом вязкость расплава композитов уменьшается с уменьшением содержания ПБТ и глины. Это обусловлено увеличением подвижности макромолекул, т.е. увеличение доли ПЭНП в композитах приводит к росту доли более подвижных макромолекул в композитах. Причем количество частиц наноглины не достаточно для торможения этой подвижности, наоборот, они при этих концентрациях склоны к более равномерному распределению в матрице не создавая препятствий молекулярным движениям. Эти рассуждения косвенно подтверждают результаты исследований теплостойкости композитов. В частности установлено, что теплостойкость композитов ниже, чем аналогичные показатели исходных полимеров. При этом изменение содержания ПБТ в композитах так не сказывается, как концентрация глины.

В работе показано, что введение органоглины в композиты ПЭНП/ПБТ/Совм. приводит к изменению и физико-механических свойств материала. Так, при сравнении твердости и плотности композитов обнаружено, что композиты ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. заметно отличаются от исходных полимеров. При этом твердость и плотность композитов зависят не только от содержания органоглины, но и от количества ПБТ в композитах. В частности, при уменьшении содержания ПБТ и органоглины происходит снижение твердости и плотности материала, обусловленное увеличением доли менее плотной фазы – ПЭНП и возникающей структурной неоднородностью системы.

Исследования механических свойств композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. показали значительные изменения их деформационно-прочностных характеристик. Причем заметные изменения значений модуля упругости при изгибе и растяжении, прочности и деформации, а также ударной вязкости, наблюдали для всех составов композитов ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл. Очевидно, структурные изменения в композитах ПЭНП/ПБТ/Совм./Гл., происходящие как внутри каждой фазы, так и в межфазном слое, в целом определяют основные физико-механические характеристики материала.

Таким образом, введение органомодифицированной глины в полимерную смесь ПЭНП/ПБТ/Совм. приводит к получению композитных материалов с комплексом свойств - улучшенные огнестойкие, реологические и деформационно-прочностные характеристики.

УДК 66.095.268

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА

Бояндин А.Н.[1,2], Бессонова В.А.[3], Суханова А.А.[1], Ертилецкая Н.Л.[1,2]
[1] Сибирский государственный университет науки и технологии имени академика М.Ф. Решетнева
[2] Институт биофизики ФИЦ «Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН»
[3] ООО «ГЕРОФАРМ»
E-mail: araneus@mail.ru

Ключевые слова: полиэфиры, полигидроксиалканоаты, деструкция, функционализированные олигомеры, молекулярная масса, 3-бромпропановая кислота.

Важной группой биоразрушаемых и биосовместимых полимеров являются полиэфиры микробного происхождения – полигидроксиалканоаты (ПГА) [1]. Для ряда применений, включающих присоединение биологически активных веществ, необходимо получение олигомерных ПГА с химической функциональностью, что обычно достигается термической обработкой исходных чистых ПГА или сополимеризацией с олигомерами иной природы. Однако, до настоящего времени остается почти неизученным поведение ПГА при высокой температуре в растворах. Известные методы олигомеризации ограничиваются формированием в основном карбоксильных, гидроксильных и алкеновых остатков. В работе исследованы закономерности контролируемой термохимической деструкции наиболее распространенного представителя ПГА – поли-3-гидроксибутирата (ПГБ).

Деградация ПГБ в растворе ДМФА при 100°С приводила к быстрому снижению (с сотен $5{,}6\times10^5$ Да до $6{,}4\times10^4$ Да) средневесовой молекулярной массы ($M_в$) уже в первый час эксперимента; после восьмичасовой экспозиции получены олигомеры с $M_в$ $5{,}1\times10^3$ Да. Газохроматографический анализ мономерного состава показал наличие в образцах кротоновой (2-бутеновой) и изокротоновой (2-метилпропеновой) кислот, очевидно, образующихся в месте разрыва полимерных цепей.

В галогенорганических растворителях – бромоформе, тетрабромэтане, трихлорпропане, – при температуре 100°С молекулярная масса также наиболее быстро снижалась в начале эксперимента. Олигомерные продукты выделялись до окончания эксперимента (72 часа); конечные значения $M_в$ составили $1{,}2\times10^4$ Да для бромоформа, $2{,}5\times10^4$ Да для тетрабромэтана и $1{,}1\times10^4$ Да для трихлорпропана. При повышении температуры в бромоформе до 120°С или 145°С скорость деструкции увеличивалась: олигомерные продукты выделялись только до 24 часа, конечное значение $M_в$ составило (145°С) $1{,}6\times10^3$ Да. В продуктах деструкции показано наличие остатков кротоновой и изокротоновой кислот. В случае бромоформа детектировалась также 3-броммасляная кислота (до 19% от включений минорных кислот, в зависимости от температуры и времени; максимум образования отмечался при температуре 120°С).

Обычная термическая деградация ПГА в расплаве при относительно низкой температуре приводит к образованию на соответствующих концах остатков ненасыщенной (в случае ПГБ – кротоновой) кислоты и карбоксильных групп. Механизм термической деградации ПГБ описывается в виде разрыва полимерной цепи в реакции β-элиминирования [2]. При этом для ПГБ характерно образование именно кротоновой, а не изокротоновой, кислоты, обнаруженной при деградации в растворе.

Ацидолиз ПГБ исследовался в присутствии бифункциональных кислот – 4-броммасляной, 4-хлормасляной и янтарной (100ºС). В случае 4-хлормасляной и 4-броммасляной кислот олигомерные продукты выделялись до 72 и 5 часов эксперимента, соответственно (во втором случае скорость деструкции была выше); конечные значения $M_в$ составили $2{,}5\times10^3$ и $2{,}1\times10^3$ Да. Наибольшая скорость деструкции отмечена в расплаве янтарной кислоты при 190°С: через полчаса эксперимента M_w составляла $1{,}56\times10^4$ Да кДа, а к пятому часу – уже 1.3×10^3 Да.

Таким образом, показана применимость контролируемой термохимической деструкции ПГБ в высокотемпературных растворах и расплавах для получения функционализированных олигомерных продуктов. Показано образование на С-концах полимерных цепей, наряду с кротоновой кислотой, типичной при термодеструкции. Полученные олигомеры могут быть использованы для синтеза блок- и графт-сополимеров биоразлагаемых и биосовместимых специализированных макромолекул.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России, номер темы FEFE-2020-0015.

Литература

1. Wu L. Polyhydroxyalkanoates (PHAs): biosynthesis, industrial production and applications in medicine. – New York: Nova Science Publishers, 2014. – 349 p.
2. Nguyen S., Yu G., Marchessault R.H. Thermal degradation of poly(3-hydroxyalkanoates): preparation of well-defined oligomers // Biomacromolecules. – 2002. – V. 3. – P. 219-224.

РУДК 541.64:547(1’128 + 241)

РАЗРАБОТКА НОВЫХ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Бредов Н.С.[1], Киреев В.В.[1], Филатов С.Н.[1], Посохова В.Ф.[2], Чуев В.П.[2]
[1] Российский химико-технологический университет им Д.И. Менделеева
[2] Опытно-экспериментальный завод «ВладМиВа»
E-mail: koljabs@rambler.ru

Ключевые слова: стоматологические материалы, композиции, модификатор, силсесквиксаны, силсесквиоксан-силоксаны, органофосфазены, фосфазенфосфонилы.

Одним из перспективных направлений улучшения свойств стоматологических полимерных композиционных материалов является модификация их полимерной матрицы, образующейся при отверждении пломбировочных составов [1]. Основой пломбировочного состава является базовая стоматологическая композиция (БСК), представляющая собой смесь бисметакрилатов (бисфенолдиглицидилметакрилата и диметакрилата триэтиленгликоля), наполненных микрогибридным неорганическим наполнителем [1, 2]. Для повышения физико-механических характеристик отвержденных пломбировочных материалов в БСК целесообразно вводить специальные добавки – функциональные силсесквиоксановые, силсесквиоксан-силоксановые и фосфазеновые олигомеры. Силсесквиоксановые (рисунок 1а) и силсесквиоксан-силоксановые (рисунок 1б) олигомеры синтезировали реакциями гидролитической или ацидогидролитической (со)поликонденсации метакрилатсодержащих триалкоксисиланов с триалкокси- и диалкоксисиланами.

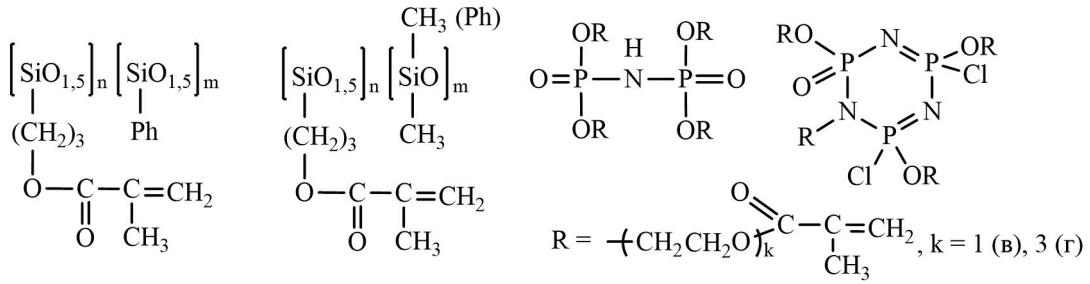


Рисунок 1. Силсесквиоксановые (а) и силоксан-силсесквиоксановые (б), линейные фосфазановые (в) и циклические фосфазеновые (г) олигомеры

Наиболее эффективным процессом является ацидогидролитическая (со)поликонденсация алкоксисиланов под действием уксусной кислоты при температуре 95°С. Этот процесс характеризуется высокой скоростью (продолжительность – 10 ч, что существенно меньше, чем в процессе гидролитической поликонденсации), возможностью его проведения без растворителя, удобством очистки целевых смол от побочных продуктов простой отгонкой под вакуумом.

Значительный интерес представляет использование для модификации БСК способных к сополимеризации при ее отверждении функциональных линейных фосфазанов (рисунок 1в) и циклических органоксифосфазенов (рисунок 1г), получаемых взаимодействием соответствующих метакрилатсодержащих спиртов с трихлорфосфазодихлорфосфонилом $Cl_3P{=}N{-}POCl_2$ и гексахлорциклотрифосфазеном $P_3N_3Cl_6$.

За счет наличия метакриловых фрагментов в боковых заместителях у атомов кремния и фосфора полученные силсесквиоксаны, силсесквиоксан-силоксаны, линейные фосфазаны и циклофосфазены участвовали в образовании полимерной матрицы при отверждении БСК.

При введении 6–10 масс. % метакрилатсодержащих силсесквиоксанов и, в особенности, силсесквиоксан-силоксанов в наполненную БСК рост показателей разрушающего напряжения при сжатии и изгибе для отвержденного композита на ее основе составил 1,25–1,75 раза наряду с уменьшением полимеризационной усадки в 2,2–2,8 раза, водопоглощения – в 5–10 раз и водорастворимости – в 10–16 раз. Введение в БСК в качестве модификаторов 10 масс. % метакрилатсодержащих циклотрифосфазенов приводило к увеличению показателей адгезии отвержденного композита к тканям зуба и металлу в 1,9 раза, в то время как добавки линейных фосфазанов увеличивали адгезию к тканям зуба в 5 раз и металлу – в 9 раз.

Литература

1. Chen, H. Improving the Physical–Mechanical Property of Dental Composites by Grafting Methacrylate-Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane onto a Filler Surface / H. Chen, S. Wei, R. Wang, M. Zhu // ACS Biomaterials Science & Engineering. – 2021. – Vol. 7, No. 4. – P. 1428-1437.
2. Cho, K. Dental resin composites: A review on materials to product realizations / K. Cho, G. Rajan, P. Farrar, L. Prentice, B.G. Prusty // Composites Part B: Engineering. –2022. – Vol. 230, P. 109495.

УДК 544.076.34, 544.725.2, 543.552

ПОЛЯРИЗАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ МЕМБРАН РАЗЛИЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

Кононенко Н.А., Бровкина М.А., Лоза Н.В.
Кубанский государственный университет
E-mail: andreeva_marina_90@bk.ru

Ключевые слова: перфторированная мембрана, толщина, вольтамперные характеристики, предельный диффузионный ток.

Электромембранные технологии получения, выделения и концентрирования ценных компонентов из растворов, очистки природных, сточных и технических вод различного назначения позволяют решить такие проблемы, как возврат ценных веществ в производство и создание замкнутых технологический циклов. Величина предельного диффузионного тока в электромембранной системе является ключевой характеристикой, определяющей результативность применения мембран в электродиализе, поскольку позволяет найти оптимальные условия проведения процесса с максимальной эффективностью и минимальными энергозатратами. Целью данной работы являлось изучение влияния толщины мембраны на параметры их вольтамперных характеристик.

Объектами исследования являлись перфторированные сульфокатионитовые мембраны МФ-4СК различной толщины. Все образцы получены в ОАО «Пластполимер» специально для применения в твердотельных топливных элементах и мембранных электролизёрах. Мембраны МФ-4СК, модифицированные кислым фосфатом циркония (КФЦ), готовились методом полива и на основе экструзионной мембраны. В методе полива на первой стадии осуществлялось совмещение водного раствора хлорокиси циркония с раствором перфторсульфокислоты Ф-4СК. После получения пленки ее помещали в раствор фосфорной кислоты для осаждения кислого фосфата циркония $Zr(HPO_4)_2$, добавка которого составила 18 от веса мембранного полимера. Мембрана МФ-4СК/$Zr(HPO_4)_2$ экстр была получена на основе экструзионной мембраны МФ-4СК. Для этого исходную мембрану в H^+- форме выдерживали в водном растворе этанола, а затем в растворе $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, после чего помещали в раствор фосфорной кислоты для осаждения КФЦ. Физико-химические характеристики исследованных мембран представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики исходных и модифицированных перфторированных мембран

Мембрана	l, мкм	Q, ммоль/$г_{сух}$
МФ-4СК п. 29	165±2	0,93
МФ-4СК п. 56	220±2	0,93
МФ-4СК пром	300±2	0,71
МФ-4СК полив	62±3	0,98
МФ-4СК/$Zr(HPO_4)_2$ полив	61±2	2.84
МФ-4СК экстр	85±5	0.93
МФ-4СК/$Zr(HPO_4)_2$ экстр	105±5	1.20

Вольтамперные характеристики (ВАХ) мембран МФ-4СК были измерены в четырехкамерной ячейке в 0,05 М растворе соляной кислоты [1]. Анализ полученных ВАХ показывает, что при увеличении толщины мембраны снижается предельная плотность тока. Данный экспериментальный факт подтверждает уточненное уравнение Пирса для расчета плотности предельного тока [2], учитывающее концентрацию раствора, коэффициент диффузии электролита, толщину диффузионного слоя и число переноса противоиона в мембране и в растворе, проницаемость мембраны, а также толщину мембраны:

Наклон сверхпредельного участка ВАХ проходит через максимум при толщине 100 мкм, и далее имеет убывающий характер. В ходе анализа ВАХ не было выявлено влияния толщины мембраны на наклон омического участка, длину и наклон плато.

Благодарность
Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 22-19-20101, https://rscf.ru/project/22-19-20101

Литература

1. Кудашова Д.С., Кононенко Н.А., Бровкина М.А., Фалина И.В. Изучение деградации перфторированной мембраны в процессе работы в водородном топливном элементе // Мембраны и мембранные технологии. – 2022. – Т. 12. – № 1. С. 29-37.
2. Гнусин Н.П., Кононенко Н.А., Паршиков С.Б. Электродиффузия через неоднородную ионообменную мембрану с прилегающими диффузионными слоями // Электрохимия. – 1994. – Т. 30. – № 1. С. 35-40.

УДК 541.64:537.311:547.995.1

БИОСОВМЕСТИМЫЕ ХИТОЗАН/ГРАФЕНОВЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

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
[2] Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова
[3]Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
[4] Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
E-mail: buinov.aleksandr.96@mail.ru

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

За последние годы биосовместимые композиционные материалы набирают большую популярность, особенно в области тканевой инженерии. Несмотря на то, что биоматериалы, например, децеллюляризованный внеклеточный матрикс (ВКМ) имеют схожую структуру с ВКМ организмов, они обладают существенными недостатками, такими как сложность приготовления, возможная иммуногенность, а также труднорегулируемые механические свойства. Формирование композитных материалов, напротив, позволяет управлять структурой и механическими характеристиками, а внедрение наполнителей позволяет придать композитам определенные биологические свойства [1]. Хитозан (ХЗ) как природный биополимер с уникальной структурой и превосходными биологическими свойствами является подходящей полимерной матрицей для формирования биомимитических композитов, а использование графена позволяет улучшить механические свойства, пролиферацию и дифференциацию стволовых клеток. Однако, существуют определенные затруднения использования графена, вызванные его гидрофобностью, препятствующие его диспергированию в водных растворах, и совмещению с гидрофильным ХЗ. Предотвратить агломерацию графеновых пластин позволяет внесение поверхностно-активных стабилизаторов, таких как поливинилпирролидон (ПВП) и Pluronic F108 (ПЛУ), которые также обеспечивают совмещение наполнителя с полимерной матрицей. Таким образом, целью данной работы являлось получение и изучение свойств нанокомпозитов на основе ХЗ и графена.

Для формирования как пленочных так и губчатых композитов первоначально готовили дисперсии графена. Для этого был использован мультислойный графен [2], который при помощи ультразвуковой обработки был диспергирован в водной среде с добавлением ПВП/ПЛУ. Композитные пленки изготавливали методом полива из раствора, полученного добавлением к графеновым дисперсиям ХЗ и молочной кислоты [3-4]. Губки получали методом криотропного гелеобразования путем добавления к дисперсиям ХЗ, акриловой кислоты, полиэтиленгликольдиакрилата и инициирующей смеси, состоящей из персульфата аммония и тетраметилэтилендиамина с последующим замораживанием при -15^{0}С в течение 2 суток. Было установлено, что введение графена приводит к увеличению прочностных характеристик и электропроводности пленочных материалов в сравнении с материалами без наполни-теля. Методом сканирующей электронной микроскопии установлены морфологические особенности губчатых композитов в зависимости от увеличения степени сшивки и концентрации графена в компо-зитах. Для определения жизнеспособности клеток проводили конфокальную микроскопию, МТТ-тест, Alamar Blue тест, которые показали, что полученные композиты являются биосовместимыми

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ проекта 20-33-90189).

Литература

1. Hu D. Chitosan-based biomimetically mineralized composite materials in human hard tissue repair / Hu D, Ren Q, Li Z et al. // Molecules. – 2020. Vol. 25. – P. 1-20
2. Makotchenko V. G. The synthesis and properties of highly exfoliated graphites from fluorinated graphite intercalation compounds / V. G. Makotchenko, E. D. Grayfer, A. S. Nazarov et. al. Carbon N. Y. – 2011. Vol. 49. – P. 3233.
3. 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.
4. 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 544.723: 678: 546.9: 546.55/.59

СЕРУСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЬНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Буйко О.В.[1], Елсуфьев Е.В.[2], Лосев В.Н.[1], Бородина Е.В.[1]
[1] Сибирский федеральный университет
[2] Институт химии и химической технологии ФИЦ СО РАН
E-mail: obuyko@sfu-kras.ru

Ключевые слова: поливинилформальтиомочевинный полимер, сорбция, благородные металлы.

Сорбционное концентрирование благородных металлов из сложных по составу растворов с целью их выделения и отделения от сопутствующих макрокомпонентов, по-прежнему является актуальной задачей. Для концентрирования благородных металлов предложен обширный перечень сорбентов отличающихся природой матрицы (неорганические, органические, органополимерные, биологического происхождения, синтетические), так и природой функциональных групп (ионообменные, комплексообразующие). Наибольшей селективностью к благородным металлам обладают сорбенты с серосодержащими функциональными группами. Серосодержащие группы в отличие от азотсодержащих менее подвержены влиянию солевого фона, извлекают ионы благородных металлов из разбавленных растворов хлороводородной кислоты, в которых цветные и другие элементы не образуют устойчивых комплексов, благодаря чему возможно проводить разделение. Наибольший интерес для концентрирования благородных металлов представляют сорбенты, полученные в результате полимеризации (соконденсации) серосодержащих реагентов с другими реагентами (полиакрилтиомочевинные, меламинтиомочевинные, формальдегиднотиомочевинные). Преимуществом поливинилформальных матриц является возможность их растворения в водных растворах неорганических кислот, что позволяет исключить стадию десорбции благородных металлов и определять их непосредственно в растворе полимера. Цель данной работы – получение сорбента на основе сополимера винилового спирта, формалина и тиомочевины и исследование его сорбционных свойств по отношению к благородным металлам.

Поливинилформальтиомочевинные полимеры получены смешением поливинилового спирта (4,0 г), тиомочевины (2,5; 5,0; 10 г) и дистиллированной воды, нагреванием на водяной бане (70-80°C) до полного растворения реагентов и добавлением формалина (12-14 мл, 40%) и хлороводородной кислоты (2 мл HCl). Полимеры с различным количеством использованной при синтезе тиомочевины (5, 10 и 20%) (ПВТ-5, ПВТ-10, ПВТ-20) проанализированы методами ИК-Фурье спектрометрии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). С увеличением количества тиомочевины, введенной в реакционный раствор при синтезе сорбентов, увеличивается количество колебаний амино-(-NH_2, -NH – 3308, 3180, 1623, 1609 см$^{-1}$) и амидных (=NH – 3310, 3300, 3033, 1604, 1540, 1130 см$^{-1}$) групп. Полученные полимеры имеют развитую поверхность, состоящую из глобулярных структур, срез которых имеет сетчатое строение. Србенты ПВТ при комнатной температуре устойчивы в разбавленных (1-4 М) растворах HCl, что позволяет использовать их для концентрирования благородных металлов. Полное растворение полимерных сорбентов ПВТ достигается в 4 М HCl при 95°C в течение 1 часа.

Исследованы условия концентрирования ионов благородных металлов (Ag(I), Au(III), Pt(IV), Pd(II), Ir(III), Rh(IV), Ru(IV), Os(IV) полимерными сорбентами из растворов хлороводородной кислоты. При комнатной температуре ионы Ag(I), Au(III) и Pd(II) количественно извлекаются (99%) сорбентами из 0,5 - 4 М HCl, а Pt(IV) из 0,5 – 1 М HCl и временем установления сорбционного равновесия, не превышающем 10 мин. Другие металлы платиновой группы в исследованном диапазоне концентраций HCl при комнатной температуре не извлекаются. Из горизонтальных участков изотерм сорбции определена сорбционная емкость ПВТ по благородным металлам, которая составляет (ммоль/г): 0,56 - Au(III), 0,9 - Pt(IV), 4 - Pd(II) и 14 - Ag(I). Серебро(I) и палладий(II) при взаимодействии с комплексообразующими группами ПВТ не меняют степень окисления, поэтому для них наблюдаются высокие значения сорбционной емкости. Золото(III) и платина(IV) в процессе сорбции восстанавливаются до низших степеней окисления, при этом часть функциональных групп окисляется и не участвует в процессах сорбции, что в итоге приводит и к низким значениям сорбционной емкости. Ионы цветных металлов извлекаются ПВТ при pH>5, а щелочных и щелочноземельных не извлекаются в широком диапазоне кислотности от 4 М HCl до pH 8. Поливинилформальтиомочевинный сорбент может быть использован для выделения и концентрирования благородных металлов с целью их возврата в производство.

Благодарность
Работа выполнена в рамках государственного задания на науку Сибирского федерального университета, проект № FSRZ-2020-0013.

УДК 544.77 + 541.64

СТАБИЛЬНОСТЬ ЭПОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА В УСЛОВИЯХ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ

Букичев Ю.С.[1,2], Богданова Л.М.[1], Спирин М.Г.[1], Шершнёв В.А.[1], Волкова Н.Н.[1], Кузуб Л.И.[1], Шилов Г.В.[1], Джардималиева Г.И.[1,2]

[1] Институт проблем химической физики РАН

[2] Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)

E-mail: uresbuki4eff@yandex.ru

Ключевые слова: фотокаталитические свойства, наночастицы TiO_2, эпоксидная смола.

Диоксид титана TiO_2 – относительно доступный коммерческий продукт, обладающий уникальными электрическими и оптическими свойствами. Для практического применения представляет интерес создание композиционных материалов на основе наночастиц TiO_2 (н-TiO_2), поскольку наночастицы усиливают функциональные свойства материала.

Фотокаталитические свойства н-TiO_2 проявляются при облучении УФ – светом с длиной волны $\lambda < 390$ нм. Облучение инициирует образование фотокаталитически активного Ti^{+3}, индуцирующего высокоактивные оксидные и супероксидные радикалы, окисляющие накапливающиеся вредные органические примеси, такие как фенол, альдегиды, бензпирен и др. до углекислого газа и воды. Образующийся Ti^{3+} можно контролировать спектроскопически по появлению широкой полосы поглощения в видимой области спектра около 625 нм в отличие от Ti^{4+} с полосой поглощения около 400 нм, либо спектрофотометрически по разложению водных растворов красителей.

В большинстве опубликованных работ в композитах на основе н-TiO_2, синтезированных in situ путём нанесения н-TiO_2 на поверхность неорганических или полимерных плёнок, фотоактивность определяют по разложению водных растворов красителей. При этом возможные изменения в собственно плёнке нанокомпозита не исследуются.

В настоящей работе исследована кинетика накопления фотоактивного Ti^{3+} в полимерной матрице эпоксидного нанокомпозита (ЭНК). Образцы синтезировали в виде плёнок толщиной 80-100 мкм. Полученные плазмохимическим методом н-TiO_2 с характеристиками: анатаз – 75%, рутил – 25%, $S_{уд}$=33.0 м^2/г, $d_{сред}$= 46 нм диспергировали с помощью ультразвука в предварительно приготовленной смеси эпоксидного олигомера ЭД-20 и 4,4' –диаминодифенилметана (ДДМ) в качестве отвердителя. Полученную суспензию н-TiO_2 (0.6-3.0 масс. %) отверждали в специальной форме по ступенчатому температурному режиму (90 °C – 3 часа) + (160 °C – 3 часа) [1]. Плёнки ЭНК облучали ртутной лампой ДРТ-400 (интервал длин волн 240-320 нм), и по данным абсорбционной спектроскопии определяли площадь в области около 625 нм, соответствующую фотокаталитически активному Ti^{3+}. Облучённые и необлучённые плёнки исследовали методами ДСК, ТГА, РФА.

Показано, что независимо от концентрации н-TiO_2 предельная концентрация Ti^{3+} достигается при облучении в течение 6 часов. Температуры стеклования и разложения изменяются после облучения в пределах 3-5 °C.

Методом РФА показано наличие упорядоченных областей при $2\theta = 22°$ в структурах эпоксидной матрицы и ЭНК. Степень упорядоченности, определяемая как отношение площади упорядоченной области S2 к площади аморфного гало S1, для эпоксидной матрицы уменьшается при облучении в течение 10 часов (S2/S1 изменяется от 0.78 до 0.43) и практически не изменяется при облучении ЭНК, содержащего 4.2 масс. % н-TiO_2 (S2/S1 изменяется от 0.74 до 0.67) для необлучённых и облучённых образцов соответственно. Таким образом, включение н-TiO_2 в эпоксидную матрицу приводит к повышению стабильности материала при облучении ультрафиолетовым излучением.

Благодарности

Данная работа выполнена в соответствии с государственным заданием, государственная регистрация № АААА-А19-119032690060-9, с использованием оборудования аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

Литература

1. Bogdanova L.M. Epoxy/TiO_2 composite materials and their mechanical properties / Bogdanova L.M., Lesnichaya V.A., Volkova N.N., Shershnev V.A., Irzhak V.I., Bukichev Yu.S., Dzhardimalieva G.I. // Bulletin of the Karaganda University, Chemistry series. – 2020. – Vol. 99, No. 2. – Pp. 80-87.

УДК 542.64; 678; 621.382

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ 3D-ПЕЧАТИ

Бурдуковский В.Ф.[1], Холхоев Б.Ч.[1], Бардакова К.Н.[2], Матвеев З.А.[1], Коркунова О.С.[1], Никишина А.Н.[1], Тимашев П.С.[2,3]

[1] Байкальский институт природопользования СО РАН
[2] Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
[3] Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова
E-mail: burdvit@mail.ru

Ключевые слова: 3D-печать, фотополимерная композиция, высокоэффективные полимеры, тиол-еновая клик-реакция.

Одними из наиболее доступных методов 3D-печати являются методы фотополимеризации в ванне, основанные на направленном, послойном отверждении жидкой фотополимерной композиции (ФПК) в соответствии компьютерной модели. В результате могут формироваться трехмерные изделия сложной геометрической формы с заданной архитектоникой и разрешением от десятков микрон. Для этих технологий разработано большое количество коммерческих ФПК, в основном использующих (мет)акрилатные алифатические производные. Изделия, сформированные на основе таких композиций, не могут применяться в сложных условиях эксплуатации (например, при действии агрессивных сред, при повышенных температурах и т.п.), что существенно ограничивает применение этих методов.

В докладе представлены результаты работ по созданию ФПК, которые в процессе структурирования под действием УФ-излучения коммерческого 3D-принтера образуют трехмерные сетчатые структуры с повышенной термо-, тепло-, износо-, химической, радиационной стойкостью и способные обладать эффектом памяти формы. Для таких ФПК разработаны кросс-линкеры - ароматические полиамиды и полибензимидазолы с привитыми аллильными группами, а также ароматические олигомерные амиды и имиды различного строения с концевыми реакционноспособными (мет)акриламидными группами. Впервые для получения ФПК использовалась тиол-еновая клик-реакция аллилированных полиарилатов, полиамидов, полибензимидазолов с различными ди- и тетратиолами, что позволило при использовании малых мощностей излучения быстро получать изделия с низкой степенью усадки [1-4].

Изделия, полученные на основе разработанных ФПК методами SLA и DLP, по комплексу эксплуатационных свойств практически не отличаются от изделий изготовленных традиционными методами. Показано, что добавление в разработанные ФПК небольшого количества термостойкого полимера (полиамида, полибензимидазола) приводит к улучшению эксплуатационных характеристик. Очевидно это связано с образованием полу-ВПС в процессе отверждения реакционноспособных компонентов ФПК.

Таким образом, разработанные ФПК представляли собой четырехкомпонентную систему, состоящую из матричного термостойкого полимера, кросс-линкера, активного растворителя - N,N-диметилакриламида и фотоинициатора (Irgacure 369 или 819).

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (№ проекта 22-23-00918).

Литература

1. Bardakova, K.N. 4D printing of shape-memory semi-interpenetrating polymer networks based on aromatic heterochain polymers // Advanced Materials Technologies. – 2021. – 2100790 DOI: 10.1002/admt.202100790
2. Холхоев, Б.Ч. Аллил-функционализированный полибензимидазол для лазерной стереолитографии // Журнал прикладной химии. – 2021. – Т. 94. – № 1. – С. 103-108.
3. Kholkhoev, B.Ch. High temperature shape memory aliphatic polybenzimidazole // Polymer. – 2022. – V. 245. – 124676.
4. Korkunova, O.S. Thiol-ene photosensitive composition for DLP 3D printing of thermally stable polymeric materials // Mendeleev Communications. – 2022. – V. 32. – № 2. – P. 231-233.

УДК 544.6.018.47-036.5

РАДИКАЛЬНАЯ МАТРИЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРИМЕТИЛМЕТАКРИЛОИЛОКСИЭТИЛАММОНИЙ МЕТИЛСУЛЬФАТА В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ ФОСФАТНОГО БУФЕРНОГО РАСТВОРА И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Быков Д.С., Шулевич Ю.В., Навроцкий А.В
Волгоградский государственный технический университет
E-mail: BikovDenis96@yandex.ru

Ключевые слова: матричная полимеризация, полиэлектролиты, фосфатный буфер.

Полиэлектролиты (ПЭ), как и большинство полимеров, получают свободнорадикальной (со)полимеризацией, однако, данный способ получения характеризуется высокой полидисперсностью и неконтролируемостью процесса. С развитием полимерной науки были созданы методы контролируемой радикальной полимеризации (SFRP, ATRP, RAFT). Эти методы контролируют процесс полимеризации, что выражается в малом коэффициенте полидисперсности, однако молекулярные массы (ММ) получаемых полимеров не превышают 10^5, а также не все из этих способов пригодны для получения полиэлектролитов в водной среде. Перспективным для получения полиэлектролитов в водной среде является способ матричной полимеризации (МП) на мицеллах ПАВ, который характеризуется высокой скоростью полимеризации, позволяет получать полиэлектролиты с высокими молекулярными массами и достаточно низкой полидисперсностью [1].

Представляется перспективным осуществить матричную полимеризацию на мицеллах ПАВ, используя методы контролируемой полимеризации (ATRP), тем самым дополнительно понизить полидисперсность при сохранении высокой молекулярной массы. Однако радикальная полимеризация с переносом атома чувствительная к pH среды и требует проведения процесса при pH среды ~ 7.

Целью данной работы является изучение закономерностей радикальной полимеризации с переносом атома ионогенных мономеров на мицеллах ПАВ в фосфатном буферном растворе.

На данном этапе работ осуществлена радикальная матричная полимеризация триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфата в мицеллярных растворах в фосфатном буферном растворе (KH_2PO_4-$Na_2B_4O_7$; pH = 7 [2]). Синтез полиэлектролитов проводился в широком интервале концентраций ПАВ при эквимольном соотношении мономер/ПАВ, температура полимеризации составляла 60°С, использовали инициатор 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин) дигидрохлорид (V-50), концентрация инициатора составляла 0,5 ммоль/л. Характеристическая вязкость полиэлектролитов измерялась в вискозиметрии Уббелоде с диаметром капилляра 0,54 мм, при 20°С в 0,5 М $NaNO_3$. Статическое светорассеяние проводили на широкоугловом фотометре рассеянного лазерного света PhotoCor (PhotoCor, USA) с помощью 280-канального логического коррелометра PhotoCor с He-Ne лазером мощностью 2 мВт, длиной волны 632 нм. Измерения интенсивности рассеянного света проводили в диапазоне углов рассеяния от 30º до 140º с шагом в 10º при 25°С в кварцевой кювете, предварительно термостатируя образец в течение 30 мин. Термостатирование кюветы с раствором осуществляли в кювете с иммерсионной жидкостью. Определение среднемассовой молекулярной массы (M_w) проводили методом двойной экстраполяции Зимма.

Характеристическая вязкость полученных полиэлектролитов возрастает с 1,98 дл/г до 3,92 дл/г при увеличении концентрации ПАВ с 0,1 до 0,3 моль/л, а константа Хаггинса составляет 0,3 - 0,4 что характеризует $NaNO_3$ как термодинамически хороший растворитель. По данным статического светорассеивания M_w увеличивается с $2{,}24 \cdot 10^6$ до $4{,}87 \cdot 10^6$. Наблюдаемое увеличение молекулярной массы является, как следствием увеличения начальной концентрации мономера, так и следствием увеличения размеров мицелл (матриц) в исследованном буферном растворе, по сравнению с размером мицелл в воде. При добавлении соли электростатическое отталкивание заряженных ионов ПАВ уменьшается, что способствует образованию мицелл при меньших концентрациях ПАВ (понижение ККМ) и увеличению их размера. Резкий рост ММ при концентрации ПАВ 0,25 и выше может быть следствием подавления матричных эффектов за счет увеличения ионной силы раствора.

Литература

1. Шулевич Ю.В. Матричная полимеризация ионных мономеров на мицеллах противоположно заряженных ПАВ: синтез, структура и свойства продуктов: Дисс. доктора хим.наук/ Ю.В. Шулевич – Волгоград, 2016. – 229 с.
2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии: Справ. изд. – 6-е изд., перераб. и доп./ - М.: Альянс, 2013. – 448 с.: ил.

УДК 691.175; 539.4

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРИМИДА АРМИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

Ваганов Г.В.[1], Радченко И.Л.[2], Поляков И.В.[2], Елоховский В.Ю.[1], Иванькова Е.М.[1]
[1]*Институт высокомолекулярных соединений РАН*
[2]*Санкт-Петербургский политехнический университет*
Email: glebvaganov@mail.ru:

Ключевые слова: термопластичный полиэфиримид, углеродные волокна, механические свойства, метод послойного нанесения расплавленной нитью.

В настоящее время 3D-печать по методу FDM (Fused Deposition Modelling, моделирование методом наплавления) широко используется в качестве удобного и относительно быстрого метода для изготовления различных изделий, в том числе изделий сложной формы. Этот метод широко применяется при прототипировании изделий и при мелкосерийном изготовлении изделий из пластмасс, чему способствует широкий спектр представленного на рынке оборудования и материалов (филаментов) для 3D-печати методом FDM, как на любительском уровне, так в промышленном масштабе. Вместе с тем распространение этой технологии ограничивается тем фактом, что механические свойства конечных изделий, полученных с использованием FDM ниже, чем изделий, изготовленных с использованием классических технологий: литья под давлением, экструзией, прессования или механической обработки. Это связано в первую очередь с тем, что изделия, изготовленные по методу FDM, имеют слоистую структуру, а также существенный объем пустот в объеме изделия. В качестве основного направления по преодолению этой проблемы рассматриваться использование в качестве материала для 3D-печати композиционных материалов на основе высокотехнологичных термопластичных полимеров, наполненных различными волокнистыми материалами (такими как углеродное волокно или стекловолокно), что позволяет повышать прочность материала самого по себе. В связи с этим целью является получения высокопрочных образцов методом FDM-печати из композитов на основе высокотехнологичного термопласта полиэфиримида.

В данной работе для получения композитов использовали аморфный полиэфиримид Ultem Guangdong, China) в виде порошка с размером частиц ≤ 62 мкм. В качестве армирующего волокнистого наполнителя использовали углеродные волокна с прочностью при растяжении - 4200 МПа и модулем упругости - 260 ГПа. При этом концентрация углеродных волокон в полиэфиримидном композите составляла от 5 мас. до 15 мас.%

Получение композита и филамента на его основе проводили на специальном экструдере для получения филамента при температуре 360°С.

Печать образцов из композитов ПЭИ с углеродными волокнами осуществлялась на разработанной экспериментальной установке для FDM-печати высокотермостойким пластиком при температуре экструдера 390°С, температура платформы нагревалась до 185°С. В результате печати были получены монолитные образцы в виде «лопаток» для дальнейшего исследования механических характеристик.

Исследование свойств тестовых напечатанных образцов показало, что введение армирующего углеродного волокна в полиэфиримидный термопластичный полимер приводит к повышению прочности и модуля при разрыве, а также температуры начала термодеструкции.

Исследование структуры напечатанного полиэфиримидного композита с помощью сканирующей электронной микроскопией показало: во-первых в угленаполненных отсутствует слоистая структура характерная при FDM-печати; во-вторых при большом увеличении на снимках СЭМ поверхности разрушения явно прослеживается ориентации волокон перпендикулярно плоскости разрушения образца. В итоге значительное повышение прочности и модуля в композитных образцах связано с тем, что в процессе печати углеродные волокна ориентируется вдоль укладки нити полимера, что соответствует направлению прикладываемой нагрузки при испытании на растяжение.

УДК 691.175

ТЕРМОСТОЙКИЕ УГЛЕВОЛОКНИСТЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

Ваганов Г.В., Мягкова Л.А., Попова Е.Н., Елоховский В.Ю., Юдин В.Е.
Институт высокомолекулярных соединений РАН
Email: glebvaganov@mail.ru:

Ключевые слова: порошковый олигоимид, термостойкость, углепластик, межслоевая вязкость разрушения.

Полимерные композиционные материалы конструкционного назначения, в том числе армированные углеродными волокнами, широко применяются в различных областях техники. Обладая высокой удельной прочностью, сравнимой с металлами и имея значительно меньший вес, конструкционные композиционные материалы используются в авиационной, аэрокосмической промышленности, в транспортном машиностроении, строительстве, приборостроении, радиоэлектронике и т.д. Наряду с традиционно используемыми эпоксидными связующими все большее значение для композиционных материалов приобретают связующие способные длительно сохранять высокую работоспособность при 250 – 300 ºС. Сочетание теплостойкости, прочности и жесткости делает углепластики на основе полиимидных связующих перспективными для изготовления деталей космических кораблей, в конструкциях высокоскоростных транспортных средств и т.п. Одним из ограничение использованием полиимидных связующих при разработке углеволокнистых композиционных материалов на основе полиимидной матрице является недостаточно высокое значение межслоевой вязкости разрушения. В связи с этим целью данной работы является получение термостойких углеволокнистых композитов на основе порошковых полиимидных связующих с повышенной трещиностойкостью.

В данной работе для получения полиимидного связующего использовался подход, основанный на синтезе связующего типа имиддиацетильный из диангидридов и диацетильных производных диаминов олигоимид ИДА (Имид ДиАцетильный) [1]. Получены в расплаве олигоимидные порошковые связующие ИДА на основе диангидрида 3,3′,4,4′ дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (диангидрид ДФО) и бис-(4-ацетамидо)дифенилоксида (диацетильное производное диамина ДАДФЭ) с различной степенью конверсии ацетильных групп. Степень конверсии регулировалась концентрацией летучих в олигоимиде. При уменьшении доли летучих увеличивалась молекулярная масса олигоимида. В качестве непрерывного армирующего углеродного наполнителя использовали углеродную ленту Элур П-0,08. Для получения углепластика порошковое олигоимидное связующее ИДА методом электростатического напыления было нанесено на углеродную ленту Элур П 0,08 с дальнейшим каландрированием при температуре. Полученные препреги полиимидов прессовали при температуре 350°С и давлении 0,3 МПа. При такой температуре в связующем типа ИДА происходило раскрытие ацильного производного диаминного фрагмента и превращения в полиимид.

Определены механические характеристики полученных углепластиков такие, как прочность при изгибе, модуль упругости при сдвиге и вязкость межслоевого разрушения (трещиностойкость) в широком диапазоне температур от -50ºС до 200ºС.

Исследование трещиностойкости углепластиков в широком температурном диапазоне испытаний показало, что увеличение температуры испытания от комнатной до 200°С приводит к значительному (в 2,5 раза) росту параметра трещиностойкости.

Обнаружено, что при изменении доли летучих в олигоимиде можно значительно варьировать параметром трещиностойкости углепластиков. Установлено, что снижение летучих в олигоимиде ~ 3 раза приводит к возрастанию трещиностойкости на ~300% как при комнатной температуре, так и при 200°С. Кроме того, обнаружено, что модуль при сдвиге и температура стеклования повышается при повышении степени конверсии олигоимида.

Благодарность
Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-20117, https://rscf.ru/project/22-23-20117/ и гранта Санкт-Петербургского научного фонда в соответствии с соглашением от 13.04.2022 г. № 9/2022.

Литература

1. Светличный В.М., Синтез пленкообразующих полиимидов по реакции переацилирования 1,4-бис(ацетамидо)ариленов диангидридами тетракарбоновых кислот / В.М.Светличный, Л.А.Мягкова, В.В.Нестеров, Н.Г.Бельникевич, И.В.Гофман, Г.Н.Губанова, В.Е.Юдин, Т.А.Костерева, Ю.Н.Панов, А.И.Григорьев, Т.Е.Суханова, В.В.Кудрявцев // Высокомолек. соед. А – 2002. – Т. 44. – №3. – С.373-381.

УДК 541

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И ЭЛАСТОМЕРОВ

Варьян И.А., Попов А.А.
Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН
Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова
E-mail: ivetta.varyan@yandex.ru

Ключевые слова: натуральный каучук, полиэтилен, биоразложение, экологичные материалы, биодеградация, биополимеры, полимерные композиционные материалы.

В настоящее время важной экологической проблемой является постоянно увеличивающееся количество отходов синтетических полимерных материалов (ПМ) как на суше, так и на море. Распространение пластикового загрязнения коррелирует с невысокой ценой и долговечностью пластмасс, а также незаменимостью в данный момент этого материала в некоторых сферах, что определяет высокий уровень его использования человеком [1].

Такие изделия из полимерных материалов как упаковочные материалы, корпуса бытовой и иной техники, тара, разовые медицинские изделия и посуда быстро превращаются в полимерный мусор, загрязняя окружающую среду. Стоит отметить, что до 90% всей пластмассы, когда-либо произведенной в мире, существует до сих пор, причем из этого количества 60-70% - это твердые бытовые отходы в виде пластиковой упаковки [2].

Отделение полимерных материалов от почвы или другого мусора является трудоемким и энергозатратным процессом, так что не всегда представляется возможным их использование во вторичной переработке [3, 4]. Радикальным решением проблемы использования полимерных материалов, по мнению ряда специалистов, является создание полимеров, способных после эксплуатации при соответствующих условиях подвергаться биодеградации с образованием нетоксичных для растений углекислого газа и воды [5].

В работе обозначена важная экологическая проблема - постоянно увеличивающееся количество отходов синтетических полимерных материалов и их вредное воздействие на окружающую среду. Возможным решением данной проблемы по мнению ряда специалистов, является создание полимеров, способных после эксплуатации подвергаться биоразложению под действием микроорганизмов. При этом по мнению авторов в настоящее время наиболее актуальным является придание свойств биоразлагаемости крупнотоннажным традиционным полимерам (полиэтилен, полипропилен и др.). Отмечено, что важным фактором, определяющим стойкость полиэтилена и подобных полимеров к биоразложению, является величина молекул. Приведенный анализ литературных данных показывает, что наиболее оптимальным вариантом решения данной проблемы и увеличения способности полимеров к деструкции и биоразложению является разработка композитов на полимерной основе с добавками природных компонентов. Перечислены основные используемые при разработке биоразлагаемых полимеров наполнители полимерной матрицы и отмечены существующие помехи для широкого внедрения и производства биополимерных композитов. Особое внимание уделено одному из направлений исследований в разработке полимерных композиционных материалов - исследованию биоразлагаемых композиций на основе полиолефинов и каучука.

Литература

1. Гольдфейн М.Д., Заиков Г.Е., Кочнев А.М. Основы современной стратегии в решении проблем, связанных с загрязнением земли полимерами // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 13. – С. 234-237.
2. The known unknowns of plastic pollution (англ.), The Economist. Дата обращения 28 января 2022.
3. Березкин И.С., Грубник А.В. Проблемы переработки пластиковых отходов и теоретическое обоснование создания альтернативных технологий переработки пластика // Вестник Херсонского национального технического университета. – 2016. – № 2 (57). – С. 37-41.
4. Лонг Ю. пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева Биоразлагаемые полимерные смеси и композиты из возобновляемых источников. Издательство: Научные основы и технологии. – 2012. – 464 с. – ISBN: 978-5-91703-035-7.
5. Лешина А. Пластики биологического происхождения // Химия и жизнь. – 2012. – №9.

УДК 004.942

БЕЗМАТРИЧНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ ИЗ ДЕКОРИРОВАННЫХ АМФИФИЛЬНЫМ ГОМОПОЛИМЕРОМ НАНОЧАСТИЦ

Василевская В.В.
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
E-mail: vvvas@polly.phys.msu.ru

Ключевые слова: нанокомпозиты, самоорганизация, компьютерное моделирование.

Термин «безматричные нанокомпозиты» (matrix free polymer nanocomposite) (MFPNC) был введен недавно и выделяет группу материалов, состоящих из наночастиц, на поверхности которых привит полимерный слой (привитые или декорированные наночастицы) [1]. MFPNC являются объектом изучения во многих публикациях, они демонстрируют уникальный набор свойств и перспективны для применения в самых разных областях.

В безматричных полимерных нанокомпозитах наночастицы, защищенные привитым слоем, не агрегируют, при этом отсутствие пластифицирующей полимерной матрицы позволяет собирать наночастицы в различные, в том числе сетчатые агрегаты, перестраивать посредством внешних стимулов и эффективно восстанавливать («лечить») в случае механических повреждений.

В данной работе методами компьютерного эксперимента мы рассмотрели безматричные нанокомпозиты, в которых привитой полимерный слой состоит из макромолекул со сложным амфифильным строением звена (амфифильные гомополимеры) [2 -4].

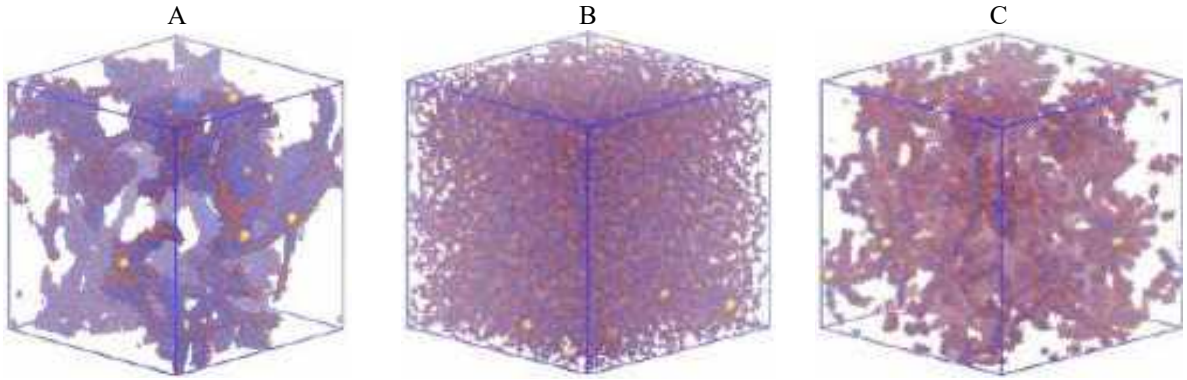


Рисунок 1. Мгновенные снимки безматричного нанокомпозита в растворителях различного качества и селективности

Мы показали, что в плохом растворителе декорированные наночастицы могут соединяться в сложные сетчатые структуры (рисунок 1A), в которых роль эффективных субцепей играют тонкие ламелярные слои, либо формировать смесь из перепутанных (рисунок 1B) или сложным образом структурированных (рисунок 1C) наночастиц. Реологические и вязкоупругие свойства таких систем существенно различны, а характер самоорганизации определяется селективностью растворителя. Нами выявлены физико-химические причины особенностей самоорганизации такого рода декорированных наночастиц, развиты оригинальные аналитические теории [3-5], предложены пути применения.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (договор № 075-15-2020-794).

Литература

1. Huang Y., Zheng Y., Sarkar A., Xu Y., Stefik M., Benicewicz B.C., Matrix-Free Polymer Nanocomposite Thermoplastic Elastomers // Macromolecules. - 2017 - Vol. 50 - P. 4742–4753.
2. Lazutin A.A., Vasilevskaya V.V. Matrix free polymer nanocomposites from amphiphilic hairy nanoparticles: solvent selectivity and mechanical properties // Polymer (submitted).
3. Pu W.-F., Ushakova A., Liu R., Lazutin A. A., Vasilevskaya V. V. Self-assembly in amphiphilic spherical brushes // J. Chem. Phys. - 2020- Vol. 152, n. 23 - 234903(1-10).
4. Ushakova A.S., Lazutin A. A., Vasilevskaya V. V. Flower-like structures of nanoparticles decorated by amphiphilic homopolymers // Macromolecules - 2021- Vol. 54, No. 13 - P. 6285-6295.
5. Buglakov A. I., Larin D. E., Vasilevskaya V. V. Orientation- and cosolvent-induced self-assembly of amphiphilic homopolymers in selective solvents // *Polymer* - 2021 - Vol. 232 - 124160 (1-16).

УДК 678.072,678.01

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КОКСООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ БАЗАЛЬТОПЛАСТИКА

Васинкина Е.Ю., Калганова С.Г., Кадыкова Ю.А.
Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина
E-mail: vasinkina1987@mail.ru

Ключевые слова: эпоксидная смола, базальт, пластификатор, коксообразование, карбонизация.

На горение полимерных композиционных материалов (ПКМ) большое влияние оказывают процессы коксообразования, а также структура и свойства кокса. Применение фосфорсодержащих замедлителей горения, являющимися катализаторами коксообразования коксующихся полимеров повышает выход карбонизованного остатка и изменяет его макро- и микроструктуру. Это приводит к изменению теплообмена между пламенем и полимером, а, следовательно, влияет на протекание процессов пиролиза и горения [1,2].

Поэтому изучение механизма карбонизации полимеров, а именно, влияние на него замедлителя горения и наполнителя, важно при разработке композиционных материалов пониженной горючести, в том числе на основе эпоксидной смолы наполненной базальтом и фосфорхлорсодержащим соединением (ТХЭФ).

ПКМ, имеющие в своем составе пластификатор ТХЭФ и базальтовый наполнитель при сгорании образуют кокс, на поверхности которого формируется «шапка» пенококса большая по объему (рис.1), низкой плотности и высокой пористости. Образовавшийся вспененный слой кокса легко разрушается и удаляется, а под ним частично сохраняется структура образца.

Рисунок 1. Кокс ПКМ состава ЭД-20+15ПЭПА+ 30ТХЭФ+50базальта, полученный при 400 ºС (а) и 600 ºС (б)

Теплоизолирующая способность кокса главным образом определяется кратностью вспенивания, поэтому для исследованных образцов была определена кратность вспенивания (табл.1).

Способность материалов к вспениванию зависит, от состава композиции. Так сама отверждённая эпоксидная смола при воздействии температур без добавления увеличивается в объеме в 7 раз, количество летучих при этом составляет более 70%, а введение ТХЭФ и базальта значительно снижает кратность вспенивания, уменьшается количество летучих веществ при горении и повышается плотность кокса.

Таблица 1. Изучение механизма карбонизации эпоксидных композиций наполненных базальтом

Состав композиции, масс.ч., отвержденной 15 масс.ч. ПЭПА	Плотность образца, кг/см^3	Плотность кокса, г/см^3	Изменение плотности, кг/см^3	Кратность вспенивания, раз	Количество летучих, %
100ЭД-20	1100	154/198	-946/-902	7,14/5,55	72,5/82,4
70ЭД-20+ 30ТХЭФ	1167	325/428	-842/-669	3,59/2,34	15,3/17,2
70ЭД-20+ 30ТХЭФ+50базальта	1287	1157/1168	-130/-119	1,10/1,10	10,2/10,6

примечание: знаменатель – отжиг ПКМ при 400^{0}С; числитель – при 600^{0}С

Литература

1. Исследование процессов при пиролизе и горении модифицированных эпоксидных полимеров / Мостовой А.С., Панова Л.Г., Санукова А.А., Плакунова Е.В. // Известия ЮФУ. Технические науки. 2013. № 8 (145). С. 17-21.
2. Влияние фосфорсодержащих антипиренов на процессы коксообразования при горении ПКМ / Панова Л. Г. и [др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1991. – Сер. А. – Т. 33. - № 6. – С. 1180-1185.

УДК 541(64+515):547:39

РАДИКАЛЬНАЯ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2,2,3,3,4,4,5,5-ОКТАФТОРПЕНТИЛАКРИЛАТА И ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА В УСЛОВИЯХ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ

Вихирева А.Д., Григорьева А.О., Зайцев С.Д.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
E-mail: vihireva2000@gmail.com

Ключевые слова: фторполимеры, глицидилметакрилат, ОПЦ-(со)полимеризация.

Одним из основных направлений современной полимерной химии является контролируемый синтез полимеров с заданными свойствами. Для этих целей были разработаны методы псевдоживой радикальной полимеризации, которые дали возможность получать полимеры с определенной молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением.

В числе этих методов универсальностью отличается радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения-фрагментации, где радикал обратимо взаимодействует с агентом передачи цепи, который содержит лабильный атом или группу атомов. Процесс ОПЦ-полимеризации основан на обратимой реакции передачи цепи между растущими радикалами и специально вводимыми серосодержащими органическими соединениями общей формулой Z-C(=S)-S-R. ОПЦ-полимеризация является наиболее перспективным и простым способом управляемого синтеза полимеров, поскольку протекает в относительно мягких условиях и подходит для широкого круга мономеров.

В качестве мономеров интерес представляют фторакрилаты, обладающие термической и химической стойкостью, и глицидилметакрилат, который совмещает химические свойства как непредельных соединений, так и эпоксидов.

Целью данной работы является исследование (со)полимеризации 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата (ОФПА) и глицидилметакрилата (ГМА) в условиях обратимой передачи цепи.

(Со)полимеризацию проводили в запаянных ампулах, предварительно дегазированных путем трехкратного перемораживания в вакууме. При достижении нужной конверсии ампулы извлекали из термостата и охлаждали жидким азотом. Полученные (со)полимеры очищали трехкратным переосаждением петролейным эфиром из растворов в ТГФ и сушили в вакууме при комнатной температуре. Конверсию (со)полимеров определяли гравиметрическим методом. Анализ молекулярно-массовых характеристик полученных (со)полимеров проводили методом гель-проникающей хроматографии. Для изучения состава сополимеров использовали метод ^{1}H ЯМР.

На первом этапе работы исследовали полимеризацию ОФПА в присутствии различных концентраций 2-циано-2-пропилдодецилтритиокарбоната (ЦПДТ). Установили, что оптимальной концентрацией ОПЦ-агента, позволяющей получить ПОФПА с узким молекулярно-массовым распределением и достаточно большой молекулярной массой, является 0.01 моль/л. Далее была проведена сополимеризация ОФПА и ГМА методом классической радикальной сополимеризации, а также ОПЦ-сополимеризация в присутствии ЦПДТ и полимерного агента обратимой передачи цепи на основе ГМА (ПГМА-ЦПДТ). Получены кривые состава сополимеров, определены относительные активности методами Файнмана-Росса и Келена-Тюдеша. Исследованы конверсионные зависимости состава сополимеров для различных составов мономерных смесей, а также молекулярно-массовые характеристики полученных образцов.

Литература

1. К.Е. Чекуров, А.И. Барабанова. Направленный синтез сополимеров на основе фторсодержащих (мет)акрилатов // Fluorine Notes, 2021, 137, 1-2.
2. Е.В. Черникова, Е.В. Сивцов. Полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации: фундаментальные основы и практическая реализация // Высокомолекулярные соединения, серия Б, Т59, №2, 2017, 93-123.

УДК 541(64+515):547.39

РН-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ АГЕНТЫ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ В КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Власов А.М., Григорьева А.О., Зайцев С.Д.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
E-mail: eviliys5702@gmail.com

Ключевые слова: RAFT полимеризация, ОПЦ агенты, радикальная полимеризация.

Метод радикальной полимеризаций имеет много преимуществ по сравнению с большинством других методов. Среди них можно отметить высокую скорость реакции, простоту исполнения, широкий спектр мономеров, способных к полимеризации путем радикального инициирования. Однако у данного метода есть существенный недостаток - широкое молекулярно-массовое распределение образцов. Значение полидисперсности может достигать значений 5, что, в свою очередь, означает невозможность строгого контроля над молекулярной массой полимера и получения полимеров с заданной молекулярной массой. В борьбе с этой проблемой хорошие результаты показали методы псевдоживой радикальной полимеризации [1]. Данная работа посвящена одному из таких методов, активно развивающемуся в последние десятилетия - псевдоживой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи (ОПЦ) [2].

Агенты, применяемые при полимеризации с обратимой передачей цепи, видоизменяют механизм полимеризации таким образом, что ход реакции легко контролировать, а получаемые полимерные образцы отличаются более узким молекулярно-массовым распределением. Однако, такие агенты не являются универсальными. В общем случае, для активных и неактивных мономеров требуются агенты различного строения, что ограничивает возможности метода. pH-чувствительные ОПЦ агенты, являющиеся предметом наших исследований, в зависимости от условий проведений синтеза (в частности, в зависимости от наличия донора протонов в реакционной смеси) могут изменять свои свойства и могут быть использованы для полимеризации мономеров различной активности и, что немаловажно, для сополимеризации активных и неактивных мономеров [3].

В данной работе был синтезирован агент обратимой передачи цепи 1-циано-1-метилэтил(фенил)(пиридин-4-ил)-карбамодитионат (ЦМПК). Проведена радикальная полимеризация стирола, винилацетата, метилметакрилата, метилакрилата и N-винилпирролидона в присутствии нейтральной и протонированной форм ЦМПК. Изучено влияние полученного агента на радикальную полимеризацию выбранных мономеров. Показана эффективность ЦМПК в концентрациях ≥5 ммоль/л при проведении радикальной полимеризации стирола. Процесс является контролируемым, на что указывает узкое молекулярно-массовое распределение и линейное увеличение молекулярной массы с конверсией. Протонированная форма агента ЦМПК обеспечивает лучший контроль молекулярно-массовых характеристик полистирола, по сравнению с нейтральной формой агента. Показана эффективность ЦМПК в концентрации ≥5 ммоль/л в присутствии трифторуксусной кислоты при проведении контролируемой радикальной полимеризации винилацетата. Процесс является контролируемым, на что указывает узкое молекулярно-массовое распределение и линейное увеличение молекулярной массы с конверсией. Проведение полимеризации винилацетата в присутствии протонированной формы ЦМПК в концентрациях ≥5 ммоль/л приводит к ингибированию процесса. В полимеризации метилметакрилата ЦМПК не обеспечил контролируемое протекание процесса в исследованных концентрациях. Молекулярно-массовое распределение полимера практически не отличается от полимера, полученного классической радикальной полимеризацией; зависимости конверсии от времени в полулогарифмических координатах и молекулярной массы от времени не являются линейными. Показана эффективность ЦМПК при проведении контролируемой радикальной полимеризации метилакрилата. Процесс является контролируемым, на что указывает узкое молекулярно-массовое распределение и линейное увеличение молекулярной массы с конверсией. Проведение полимеризации метилакрилата в присутствии протонированной формы ЦМПК обеспечивает лучшие молекулярно-массовые характеристики. Полистирол-ЦМПК является эффективным полимерным агентом и позволяет синтезировать блок-сополимер стирола и винилацетата.

Литература

1. Chernikova, E. V., Sivtsov, E. V. Reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization: Fundamentals and use in practice // Polymer Science, Series B. – 2017. – Т.59 – №2 – С. 117–146.
2. Handbook of RAFT Polymerization // Edited by Christopher Barner-Kowollik. WILEY-VCH. 2008. – С. 556.
3. D. J. Keddie, C. Guerrero-Sanchez, G. Moad, R. J. Mulder, E. Rizzardo, S. H. Thang, Chain Transfer Kinetics of Acid/Base Switchable N-Aryl-N-Pyridyl Dithiocarbamate RAFT Agents in Methyl Acrylate, N-Vinylcarbazole and Vinyl Acetate Polymerization, Macromolecules 45. – 2012. – Т.45 – №10 – С. 4205-4215.

УДК 678, 67.05

ВТОРИЧНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ: ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ В 3D ПЕЧАТИ

Власов В.В.[1], Исаев А.Н.[1], Шалыгина Т.А.[2], Воронина С.Ю.[2]
[1] *Ярославский государственный технический университет*
[2] *Сибирский государственный университет науки и технологий им. Акад. М.Ф. Решетнева*
E-mail: vlasovvv@ystu.ru

Ключевые слова: аддитивные технолгии, 3D печать, FDM (FFF), полиэтилентерефталат, филамент, экструзия.

Наиболее простым и доступным способом изготовления малых партий деталей и конструкций из пластика является 3D печать методом FDM (FFF). Однако, одной из главных проблем этого метода является определенная дороговизна расходного материала – филамента. В работе была исследована возможность применения филамента из вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТ) в 3D печати.

ПЭТ является наиболее распространенным видом пластиковых отходов и имеет достаточно высокие физико-механические характеристики: температуру размягчения и прочность [1]. Для исследований были собраны ПЭТ бутылки, очищены от крышек, стопорных колец и этикеток. В связи с тем, что переработать (передробить) во флексу данный материал можно только на специальных дробилках, что сопряжено с возможным попаданием остатков других видов пластика и прочего мусора в продукт, была предложена простая технология предварительной термообработки: ПЭТ тара кристаллизуется при нагревании в термошкафу при температуре 230 °С в течение 20-25 минут. Для дальнейшего диспергирования такого материала требуется минимум усилий – он хрупко разрушается при деформации. Как показала практика, для перевода в порошковое состояние термообработанной ПЭТ тары в высокоскоростном измельчителе ударного типа, требуется порядка 20 секунд работы оборудования. Далее, из полученного порошка, на лабораторной экструзионной линии на базе одношнекового экструдера (L/D = 25), был получен филамент. Для предотвращения ломкости филамета, необходимо поддерживать температуру охлаждающей воды в первой ванне не выше 20 °С, второй – не выше 30°С. После сушки в течение 3 часов при температуре 60°С, по аналогии с работами [2,3], из филамента печатались тестовые образцы типа 1 ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012) при температуре 260°С и скоростях 30,50,70 и 100 мм/, прочностные характеристики которых определялись на на разрывной машине ИТС 8220-1,0. Из особенностей печати хочется отметить обязательный максимальный обдув для предотвращения кристаллизации и, как следствие, повышенной хрупкости образца, а также необходимость настройки ретракта. В связи с неминуемым наличием посторонних включений в материале, с целью снижения забивки сопла 3D принтера, печать проводилась соплом 0,6 мм.

Как показали испытания, прочность тестовых образцов на основе вторичного ПЭТ, оказалась ниже прочности образцов на основе коммерческого пластика PETG (полиэтилентерефталатгликоль). При низких скоростях печати (30 и 50 мм/с) наблюдалась частичная кристаллизация материала в зонах крепления образцов. Наилучшие прочностные показатели отмечались на скоростях 70 и 100 мм/с при продольном расположении слоев печати (39,5 и 44 МПа соответственно), что более чем на 40% ниже прочности образцов, напечатанных коммерческим пластиком PETG. При поперечном расположении слоев печати, максимальные прочностные характеристики достигались при 50 и 70 мм/с (39,2 и 38,6 МПа соответственно). Это ниже не более чем на 15% по сравнению с PETG, что говорит о хорошей межслойной адгезии при печати вторичным ПЭТ.

Таким образом, в результате проделанной работы можно сделать вывод о пригодности для 3D печати вторичного ПЭТ и необходимости улучшения свойств – снижении склонности к кристаллизации и увеличении температурного диапазона применения этого материала путем модификации и введения технологических добавок при изготовлении филамента.

Литература

1. Веселова Е. В., Андреева Т. И. Вторичный полиэтилентерефталат и материалы на его основе //Пластические массы. – 2013. – №. 11. – С. 31-36.
2. Власов В. В., Трутнев П. А. Исследование анизотропии свойств тестовых образцов на основе PETG, полученных методом 3D печати //Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XVII Международной научно-практической конференции. – Нальчик: Издательство «Принт Центр», 2021. – С. 46.
3. Vlasov V. V., Trutnev P. A. Strength Characteristics of 3D-Printed PETG-Based Products Optimization //Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications Ltd, 2021. – Т. 899. – С. 512-517.

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО И ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Войтик А.Е.[1], Малков Г.В.[2], Капашаров А.Т.[2], Баймуратова Р. К.[2], Костин А.Ю.[2], Кнерельман Е.И.[2]
[1] Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
[2] Институт проблем химической физики РАН
E-mail:alexvoytik@gmail.com

Ключевые слова: аэрогели, эпоксидные смолы, композитные материалы.

Начиная с 1930-х годов большое внимание уделяется получению и изучению свойств аэрогелей. Аэрогели представляют собой пористые материалы, получаемые из гелей, путём замены жидкой дисперсионной фазы на газовую, вследствие чего аэрогели обладают рядом уникальных для этих материалов свойств, как например, низкая плотность, высокая прочность, низкая теплопроводность и т. д. [1]. Наиболее надёжным методом для удаления жидкости из пор с сохранением пористой структуры геля является сушка в сверхкритическом флюиде [2]. Обзор литературы, посвящённой этой теме, показал, что на сегодняшний день аэрогели получают из самых различных материалов – как неорганических (оксиды кремния, алюминия, титана и т. д.), так и природных соединений (ксантан, гуммиарабик).

Целью данной работы являлось условий получения аэрогелей на основе различных эпоксидных связующих, а также их модификация путём добавления металл-органических полимерных комплексов (МОКП). При выполнении данной работы варьировались условия синтеза: время синтеза, температура синтеза, содержание растворителя, содержание металл-органических добавок, природа растворителя, концентрация катализатора полимеризации. Было проведено первичное исследование физических свойств полученных аэрогелей.

Методика получения аэрогелей на основе эпоксидной смолы заключалась в приготовлении растворов эпоксидного связующего различных пропорций в ацетоне. Для получения аэрогелей использовались эпоксидные смолы ЭХД и ЭД-20. После отверждения смолы из полученного раствора образец геля подвергали сверхкритической сушке в атмосфере CO_2. Методика полностью совпадает с уже разработанным способом получения эпоксидных аэрогелей, описанной в статье [3].

Для получения композитов эпоксидного аэрогеля с металл-органическим координационным полимером готовили раствор, в состав которого входили прекурсоры металл-органического координационного полимера [4] и эпоксидное связующее на основе смолы ЭД-20. В качестве растворителя использовались чистый ДМСО либо смесь ацетон/ДМСО в различных соотношениях компонентов. По завершении полимеризации смолы полученные образцы гелей также подвергались сверхкритической сушке, а также оценке удельной площади поверхности методом БЭТ. Дополнительно оценивалась плотность образцов получаемых композитов.

Сравнение полученных образцов эпоксидных аэрогелей показало, что аэрогели на основе различных эпоксидных смол обладают схожими свойствами (в частности, плотность аэрогелей на основе смолы ЭД-20 составляет 0,136-0,168 г/см^3, а на основе ЭХД – 0,153-0,221 г/см^3).

По результатам оценки плотности образцов композитов аэрогель/МОКП можно заключить, что наименьшую плотность имеют образцы, в которых содержание ДМСО, как растворителя, было выше – от 75 до 100 масс.%. Однако, плотность этих образцов слишком велика и, по всей видимости, в процессе подготовки к сверхкритической сушке или самой сушки была повреждена пространственная структура образцов, вследствие чего метод БЭТ не дал конкретных результатов.

Благодарность
Работа выполнена по теме Государственного задания № гос. регистрации АААА-А19-119032690060-9 и АААА-А19-119101590029-0 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН, Центра коллективного пользования "Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы".

Литература

1. Dr. N. Hüsing, Prof. Dr. U. Schubert. Aerogels — Airy Materials: chemistry, structure, and properties. Angew. Chem. Int. Ed., 1998, 22-45;
2. Liang Wang. Biodegradable aerogels. — Terrassa: Universitar Politècnica de Catalunya, 2015. – 180 c.
3. A E Voytik, G V Malkov, A T Kapasharov. Preparation and researching the properties of organic aerogels based on epoxy resins. IOP Conf. Ser.: Mat. Sci. Eng., 848, 2020
4. Z. Inonu, S. Keskin. An Emerging Family of Hybrid Nanomaterials: MOF/Aerogel Composites. ACS Appl. Nano Mater., 2018

УДК 66.081.6-278

ПОЛИДЕЦИЛМЕТИЛСИЛОКСАН КАК МАТЕРИАЛ ДЛЯ МЕМБРАННОГО РЕАКТОРА ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ 1-ГЕКСЕНА

Грушевенко Е.А., Рохманка Т.Н., Борисов И.Л., Волков В.В., Волков А.В.
Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН
E-mail:evgrushevenko@ips.ac.ru

Ключевые слова: полидецилметилсилоксан, мембранный реактор, гидроформилирование, 1-гексен, гептаналь.

Гидроформилирование (ГФ) - один из важнейших процессов органического синтеза на сегодняшний день. Повышение степени конверсии данного процесса и снижение эксплуатационных затрат представляется важным направлением его развития, а также увеличение срока службы катализатора. Мембранный реактор ГФ был предложен как in situ способ разделения катализатора и реакционной смеси от продуктов реакции (альдегидов).

Для разделения смеси катализатор-продукт наибольшее распространение получил процесс дистилляции. Катализатор, растворенный в высококипящем растворителе, остается в кубовом остатке и используется для следующего цикла. Тем не менее, необходимость в стадии разделения продуктов синтеза и раствора катализатора накладывает некоторые ограничения на разработку процессов гидроформилирования олефинов длиной С6 и выше. Вследствие чего задача разработки альтернативных способов разделения реакционной смеси и продуктов актуальна. Целью данной работы являлась оценка потенциала использования полидецилметилсилоксана (ПДецМС) в качестве материла для селективного выделения альдегида из смеси с олефином на примере гептаналя и 1-гексена.

Для оценки взаимодействия 1-гексена и гептаналя с ПДецМС была изучена сорбция индивидуальных веществ при температуре 25°С. Было установлено, что сорбция 1-гексена составляет 16,0 кмоль/мл, а гептаналя 11,0 кмоль/мл.

Для исследования совместной сорбции 1-гексена и гептаналя в ПДецМС был выбран метод, использующий третий растворитель (этанол) с известной величиной сорбции в ПДецМС, которая на порядок ниже сорбции исследуемых сорбатов. Тем самым, измеряемая система представляет собой тройной раствор 1-гексен/гептаналь/этанол. Измерения сорбции проводили в широком соотношении 1-гексен/гептаналь: 1:9, 3:7, 5:5, 7:3, 9:1; при температурах 30, 45, 60 и 80°С.

Для демонстрации селективности сорбции были построены изотермы, выраженные как соотношение количества вещества гептаналя и 1-гексена в жидкости и полимере, при температуре 30, 45, 60 и 80°С. Показано, что при всех исследованных температурах наблюдается селективность сорбции в отношении гептаналя.

Для всех исследованных температур наблюдаются схожие тенденции: с увеличением концентрации сорбата в растворе величина его сорбции возрастает. Тренд увеличения сорбции альдегидов в ПДецМС со снижением концентрации 1-гексена в растворе имеет важное практическое значение. Невысокие конверсии (60-80%) представляют собой одно из ограничений процесса гидроформилирования олефинов С6+. Однако, использование мембранного реактора, позволяющего in situ отводить альдегид, может помочь решить проблему побочных реакций и повысить конверсию олефинов.

Транспорт 1-гексена и гептаналя через мембрану на основе ПДецМС был изучен в режиме вакуумной первапорации при температурах от 30 до 90°С. Исходя из полученных экспериментальных данных, были рассчитаны коэффициенты проницаемости.

С увеличением температуры коэффициенты проницаемости как альдегидов, так и олефинов снижаются, что хорошо коррелирует со снижением коэффициентов растворимости при увеличении температуры. Это свидетельствует о том, что транспорт олефинов и альгедегидов через ПДецМС определяется в первую очередь вкладом растворимости, величина которой снижается с увеличением температуры.

Полученные температурные зависимости коэффициентов растворимости и проницаемости однозначно свидетельствуют о высоком потенциале применения ПДецМС в качестве материала селективного слоя мембраны для использования ее в режиме мембранного реактора при гидроформилирования 1-гексена. Показано, что ПДецМС демонстрирует хорошие разделительные свойства по паре гептаналь/1-гексен в исследованном температурном диапазоне 30-90°С.

Благодарность
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-00223, https://rscf.ru/project/21-79-00223

УДК 66.081.6-278

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ СОРБЦИИ И ПРОНИЦАЕМОСТИ УГЛЕВОДОРОДОВ В МЕМБРАНАХ ИЗ ПОЛИДЕЦИЛМЕТИЛСИЛОКСАНА

Волков В.В., Соколов С.Е., Маркова С.Ю., Грушевенко Е.А., Шалыгин М.Г., Борисов И.Л., Волков А.В.

Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН
E-mail:vvvolkov@ips.ac.ru

Ключевые слова: сорбция, транспорт углеводородов, полидецилметилсилоксан, композиционная мембрана, полисилоксаны.

Мембранное разделение углеводородов нетривиальная разделительная задача. Перенос крупных молекул углеводородов C_{3+} затруднено с точки зрения диффузии. Их перенос определяется главным образом сорбционной составляющей. Одним из наиболее перспективных классов мембранных полимеров для решения такой разделительной задачи являются полисилоксаны. Эти полимеры обладают стабильными во времени транспортными свойствами, химической и термической стабильностью [1]. С позиций модели «растворение-диффузия», полидиметилсилоксан и другие полисилоксаны представляют собой материалы, селективность которых определяется повышенной сорбцией преимущественно проникающего компонента. Именно повышенная сорбция углеводородов C_{3+} в полисилоксанах обеспечивает селективное выделение, например, бутана из его смеси с метаном. Снижение температуры разделительного процесса положительно сказывается на его динамики: возрастает сорбция углеводородов C_{3+}, вследствие чего существенно увеличивается проницаемость мембраны и селективность их выделения [2].

Модификация химической структуры полисилоксанов позволяет получить мембранный материал с повышенным сродством к углеводородам. Ранее было показано, что разработанная нами композиционная мембрана с тонким селективным слоем из полидецилметилсилоксана (ПДецМС), нанесенным на микрофильтр МФФК в качестве пористой подложки, демонстрирует на 40% более высокую селективность разделения смеси бутан/метан, чем мембрана на основе полидиметилсилоксана при температуре 25 °С [2]. Представляло интерес оценить проницаемость и разделительные характеристики композиционной мембраны ПДецМС/МФФК в расширенном диапазоне температур, включая температуры ниже комнатной. С этой целью в настоящей работе впервые была изучена проницаемость бутана и метана, а также их смеси через композиционную мембрану ПДецМС/МФФК при температурах 0 – 60 °С. Кроме того, впервые были выполнены прямые измерения сорбции метана и бутана в ПДецМС и получены изотермы сорбции метана при давлении до 10 атм и бутана при давлении до 1 атм при температурах 5, 10 и 35°С.

Изотермы сорбции метана в ПДецМС линейны при всех исследуемых температурах, а изотермы сорбции бутана вогнуты относительно оси давлений. Метан сорбируется в полимере меньше, чем в ПДМС, причём эта разница увеличивается с ростом температуры. При понижении температуры значительно возрастает сорбция бутана в ПДецМС, и, как следствие, сорбционная селективность $\alpha_S(C_4H_{10}/CH_4)$ увеличивается в два раза при снижении температуры с 35 до 5°С.

При понижении температуры проницаемость бутана возрастает, а проницаемость метана – снижается. Проницаемость бутана в ПДецМС при 0°С составляет 11400 Баррер, что меньше проницаемости газа в ПДМС при той же температуре (30000 Баррер), однако идеальная селективность бутан/метан почти в два раза выше (60 и 32, соответственно, для ПДецМС и ПДМС). Селективность в смеси C_4H_{10}(35 об.%)/CH_4 снижается до 37 при неизменной проницаемости бутана через мембрану ПДецМС/МФФК. Эта величина также превышает селективности разделения смеси газов для других полисилоксанов.

Благодарность
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00647, https://rscf.ru/project/19-19-00647/.

Литература

1. R.W. Baker, B.T. Low Gas separation membrane materials: a perspective //Macromolecules – 2014. – Vol. 47. No. 20. – С. 6999-7013.
2. V.V. Zhmakin, V.V. Teplyakov The evaluation of the C1–C4 hydrocarbon permeability parameters in the thin film composite membranes // Separation and Purification Technology. – 2017. – Vol. 186. – P. 145-155.
3. E.A.Grushevenko, I.L.Borisov, A.A.Knyazeva, V.V.Volkov, A.V.Volkov. Polyalkylmethylsiloxanes composite membranes for hydrocarbon/methane separation: Eight component mixed-gas permeation properties // Separation and Purification Technology – 2020. – Vol. 241 – P. 116696.

УДК 51-73

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Вольнова Д.В.[1], Цобкалло Е.С.[1], Мещерякова Г.П.[1], Москалюк О.А.[2]
[1]Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
[2]Балтийский федеральный университет им. И. Канта
E-mail: dianavolnova@yandex.ru

Ключевые слова: композиты, волокна, матрица, кристалличность, углеродные нановолокна, электропроводность, моделирование, функция Больцмана.

Волокна на основе композитов из полимерной матрицы и проводящих наполнителей представляют важный в практических применениях класс композитов. Такие волокна используются при изготовлении востребованных промышленностью экранирующих, антистатических, электростатических текстильных материалов. Многообразие волокнообразующих матриц и проводящих наполнителей различной формы и химической природы, а так же сложность и нелинейность процессов формирования проводящих кластеров в композитном волокне привели к появлению научных исследований, направленных на изучение и моделирование электрофизических свойств таких композитов [1-3].

Показано, что проводимость композитных волокон зависит от типа полимерной матрицы, вида, геометрии и концентрации наполнителя, технологии изготовления и т.д. Математическое моделирование электрофизических свойств позволяет не только проводить интерполяцию и/или экстраполяцию экспериментальных данных, но и понять физические основы электропереноса в композитах и принципы образования проводящих кластеров в полимерных матрицах.

Цель данной работы состояла в математическом моделировании концентрационных зависимостей удельного объемного электрического сопротивления композитных волокон, полученных на основе полимерных матриц, различающихся сформированной в процессе экструзии надмолекулярной структурой волокна.

В качестве экспериментальных данных были выбраны полученные ранее авторами [4-5] концентрационные зависимости удельного объемного электрического сопротивления для композитных волокон на основе полипропиленовой (ПП) и полилактидной (ПЛА) матриц, наполненных углеродными нановолокнами (УНВ, VGCF-H). Принципиальным отличием изучаемых в данной работе композитных волокон является то, что ПП является после экструзии находится в закристаллизованном состоянии (степень кристалличноти коорого может достигать 70-85%), в то время как ПЛА находится в аморфном состоянии и кристаллизуется только в процессе последующей высокотемпературной ориентационной вытяжки, которой не подвергаются исследуемые волокна. Стоит отметить, что процесс формирования проводящих цепочек происходит лишь в аморфных областях.

Показано, что в исследуемых композитах проводящие кластеры формируются уже при малых концентрациях УНВ при этом отмечена некоторая разница в формировании электропроводящих цепочек у волокон, сформованных на основе кристаллизующейся и аморфной полимерной матрицы.
Полученные концентрационные зависимости удельного электрического сопротивления для композитных волокон, сформованных на основе кристаллизующейся и аморфных полимерных матриц имеют схожий характер и могут быть описана двойной функцией Больцмана [3].

Выделено четыре характерных участка на концентрационных зависимостях объёмного электрического сопротивления и проанализированы причины такого характера этих зависимостей с позиции формирования электропроводящих цепей в аморфных и кристаллизующихся полимерных матрицах.

Литература

1. Zhang P., Bin Y., Zhang R., Matsuo M. Average gap distance between adjacent conductive fillers in polyimide matrix calculated using impedance extrapolated to zero frequency in terms of thermal fluctuation-induced tunneling effect // Polymer Jornal. – 2017. – Vol. 49. – P. 839 – 850.
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. – Том 41. – 2. – С. 7-15.
3. Meshcheryakova G.P., Tsobkallo E.S., Vol'nova D.V. Statistical approach to description of percolation processes in composite filaments filled with anisotropic nonagglomerating carbon nanofiller // Fibre Chemistry. –2021. – Т. 53. – № 2. – С. 61-67.
4. Moskalyuk O.A., Aleshin A.N., Tsobkallo E.S., Krestinin A.V., Yudin V.E. Electrical conductivity of polypropylene fibers with dispersed carbon fillers // Physics of the Solid State. – 2012. – Vol. 54. – P. 2122–2127.
5. Moskalyuk O.A., Malafeev K.V, Yudin V.E., Kamalov A.M., Ivankova E.M. Electric Conductive and Mechanical Properties of Fibers Based on Polylactide and Carbon Nanofiber // Fibre Chemistry. – 2020. – Vol. 52. – P.191–195.

УДК 66.095.26-922

ОБРАТНОЭМУЛЬСИОННАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ, УСТОЙЧИВЫХ К ВЛИЯНИЮ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Воронина Н.С., Нечаев А.И., Стрельников В.Н.
«Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН
E-mail: voronina.n@itcras.ru

Ключевые слова: полимеризация в обратной эмульсии, акрилатные сополимеры, АМПСNa, термогидролиз, термодеструкция.

Для повышения гидротермальной устойчивости высокомолекулярных водорастворимых акрилатных полимеров, используемых в качестве добавок для снижения гидродинамического сопротивления при бурении глубоких и сверхглубоких поисково-разведочных и эксплуатационных нефтегазовых скважин в сложных горно-геологических условиях, в данной работе предлагается провести обратноэмульсионную сополимеризацию акриламида (АА) с термостойким мономером 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты (АМПСК).

В качестве дисперсной фазы использовали водно-мономерный раствор АА и АМПСК в соотношении 70:30 мас% с суммарной концентрацией мономеров 2.88 моль/л. Водный раствор 4 М NaOH добавляли для поддержания pH≈9 и нейтрализации исходной АМПСК до вида натриевой соли АМПСNa. В качестве эмульгирующей системы выбрана смесь неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) сорбитан моноолеата и полиэтиленгликоль сорбитан моноолеата, в количестве 4 масс %, при этом гидрофильно-липофильный баланс составлял 6 единиц. Эмульгирование осуществляли высокоскоростным гомогенизатором WiseTis HG-15A-Set-A (DAIHAN Scientific) путем добавления водно-мономерной фазы в количестве 50 об% в масляную фазу изооктана при скорости 10000 об/мин в течение 5 мин. Каждая из фаз была предварительно подогрета до 60 °С и содержала ПАВ. Использование данных концентрационных соотношений компонентов обеспечило полученние стабильной системы [1]. Полученную обратную эмульсию помещали в герметичный реактор высокого давления Parr 4560 и продували азотом в течение 30 мин, после чего в систему добавляли инициатор азобисизобутиронитрил в количестве 5 моль/л. Сополимеризация выполнялась при 60 °С в течение 3 ч при скорости перемешивания 300 об/мин.

Получаемый сополимер осаждали из обратной эмульсии в избытке ацетона, промывали и сушили под вакуумом при 60 °С. В результате синтеза был получен статистический двойной сополимер АА-АМПСNa. Содержание звеньев АА и АМПСNa составило 74 и 26 мас%. Характеристическая вязкость составляет 261 мл/г, средневязкостная молекулярная масса составляет $1.502 \cdot 10^6$ г/моль. Средний размер макромолекулярных клубков составляет 887 нм.

Для изучения устойчивости сополимера АА-АМПСNa к гидротермальному воздействию готовили полимерные водные растворы с концентрацией 2 мас%, помещали их в реакторы гидротермального синтеза в изохорно-изотермических условиях и подвергали воздействию температур от 80 до 200 °С в течение 5 ч, после чего высаждали из раствора. После термогидролиза определяли термическую стабильность сополимера АА-АМПСNa по изменению характеристической вязкости и по результатам элементного анализа и термогравиметрии.

Показано, что присутствие в составе боковых групп полимерной цепи сульфонатных заместителей повышает устойчивость и снижает степень гидролиза акрилатных ионогенных сополимеров АА-АМПСNa. Установлено, что при температурах термогидролиза до 160 °С не происходит образования новых химических соединений из синтезированного сополимера АА-АМПСNa, за исключением замены амидных групп карбоксильными с одновременным выделением азота в виде аммиака. Определено, что гидротермальное воздействие приводит как к изменению химического состава сополимера, так и к его частичной термодеструкции. Показано, что при увеличении температуры гидротермальной обработки происходит снижение характеристической вязкости и уменьшение средних размеров сольватированных макрмолекулярных клубков сополимеров.

Благодарность
Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках научного проекта № 20-43-596014-р_НОЦ_Пермский край.

Литература

1. Nechaev, A.I. et al. Stability of the dispersed system in inverse emulsion polymerization of ionic acrylate monomers // Colloid and Polymer Science. – 2021. – Vol. 299, № 7. – P. 1127–1138.

УДК 620.177.3

ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО НАНОКОМПОЗИТА ДЛЯ МОНИТОРИНГА СОСТОЯНИЯ КОНСТРУКЦИИ

Воронина С.Ю.[1], Власов В.В.[2], Семенуха О.В.[1], Симунин М.М.[1], Шалыгина Т.А.[1]
[1]*Сибирский государственный университет науки и технологий им. акад. М.Ф. Решетнева*
[2]*Ярославский государственный технический университет*
E-mail: simkina_svetlana@mail.ru

Ключевые слова: мониторинг состояния конструкций, тензорезистивный эффект.

Класс умных материалов, имеющих свойство воспринимать различные факторы, относящиеся к его собственным условиям, такие как напряжение, деформация, повреждение и температура являются отличным выбором для проведения непрерывного мониторинга состояния конструкции (МСК). МСК направлен на выполнение нескольких задач, таких как обнаружение повреждений, локализация и количественная оценка, для поддержания целостности всей конструкции, а также оценку деформации. Одним из многообещающих технологических достижений двадцатого века в этой области является возможность интеграции датчиков и исполнительных систем со структурами.

Встраивание в композитную конструкцию сенсорных систем, способных обнаруживать критические параметры, такие как деформация или изменения температуры, улучшает возможность МСК в процессе эксплуатации и, возможно, производственного процесса, в отличие от датчиков, устанавливаемых на поверхности. Поскольку композиты широко используются в качестве упрочняющих материалов, интеграция таких материалов с возможностью самоопределения может усилить функции мониторинга состояния этих конструкций МСК. Таким образом дополнительно устраняется необходимость в размещении внешних датчиков на таких конструкциях.

Ряд умных композитов показывают изменение удельного электрического сопротивления при приложенном напряжении или деформации, что безусловно представляет интерес их использования в трансформируемых конструкциях. Гибкость конструкции композитов с мониторингом своего состояния считается одним из их основных преимуществ, благодаря чему можно адаптировать тип отклика. Удельное электрическое сопротивление таких элементов претерпевает нарушение, как только материал подвергается деформации или повреждению; через коэффициент тензорезистивности проводится оценка сенсорных характеристик материала в трансформируемых конструкциях. Значение этого коэффициента существенно варьируется в зависимости от многих факторов: количества, морфологии, типа и распределения проводящего компонента, температуры, пористости наполнителя, метода его введения и др. В качестве проводящего наполнителя в этой области приобрели популярность углеродные нанотрубки (УНТ) благодаря их многофункциональным свойствам. Однако хорошо известно, что УНТ трудно равномерно диспергировать в обычных матричных материалах из-за их тенденции к агломерации в результате ван-дер-ваальсовых сил, которые усложняет их способность достигать требуемого распределения для крупномасштабное применение встроенного композитного контроля деформации.

Авторами проведено исследование влияния ряда факторов на тензочувствительность композита с УНТ. Разработан нанокомпозитный элемент, представляющий собой распределенный, а не дискретно-встроенный датчик, что упрощает мониторинг конструкций. Установлено, что наиболее равномерное распределение УНТ в материале достигается при содержании 1 %, когда происходит образование электропроводящих структур, находящихся на равноудаленном расстоянии друг от друга на всем этапе циклической деформации. Материал продемонстрировал отклик при деформации (коэффициент тензорезистивности составил 1) и показал возможность применения в системах МСК.

Благодарность
Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России 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. Hassani, S.; Mousavi, M.; Gandomi, A.H. Structural Health Monitoring in Composite Structures: A Comprehensive Review // *Sensors.* – 2022. – 22. - 153. -p. 1-45. https://doi.org/10.3390/s22010153
2. Семенуха О. В., Воронина С. Ю., Симунин М. М., Шалыгина Т. А. Тензорезистивный эффект как диагностика трансформации мембранной оболочки рефлектора // Решетневские чтения. Материалы XXV Международной научно-практической конференции. Красноярск, 2021. С. 125-126.

УДК 621.01

КРУПНОГАБАРИТНЫЙ РЕФЛЕКТОР ДИАМЕТРОМ 11 МЕТРОВ ИЗ УГЛЕПЛАСТИКА, ИЗГОТОВЛЕННОГО МЕТОДОМ БЕЗАВТОКЛАВНОГО ФОРМОВАНИЯ

Власов А.Ю.[1], Патраев Е.В.[2], Мациенко А.В.[2], Семенуха О.В.[1,2], Воронина С.Ю.[1]
[1] Сибирский государственный университет науки и технологий им. акад. М.Ф. Решетнёва
[2] АО «Информационные спутниковые системы» имени академика М.Ф. Решетнёва
E-mail: simkina_svetlana@mail.ru

Ключевые слова: крупногабаритный рефлектор, углепластик, метод безавтоклавного формования, полимерные композиционные материалы, силовой каркас, антенна.

Доставка техники к важным объектам и её обслуживание является крайне затратными мероприятиями. При создании новых комплексов для измерения телеметрической информации большое значение имеет снижение экономических затрат, которое происходит за счет отказа от стационарных измерительных комплексов в пользу мобильных измерительных пунктов. Вопрос уменьшения затрат и используемых ресурсов возможно решить с помощью создания мобильной конструкции рефлектора, обладающей транспортабельностью [1].

В акционерном обществе «Информационные спутниковые системы имени академика М.Ф. Решетнева» завершено создание опытного образца мобильного наземного крупногабаритного рефлектора 11 метров, впервые – от зеркала рефлектора до поддерживающей конструкции – полностью изготовленного из углепластика. Проект выполнен совместно со специалистами ФГБОУ ВО «Сибирского государственного университета науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева».

Уникальность данного проекта заключается в том, что основным конструкционным материалом является углепластик, который имеет низкий коэффициент теплового расширения. В результате выполненных работ была получена термостабильная конструкция, которая вдвое легче, чем её алюминиевый аналог. Все части конструкции изготовлены с применением безавтоклавных технологий, что существенно удешевляет продукцию, но при этом позволяет создавать рефлекторы большого диаметра с высокой точностью отражающей поверхности [2].

Преимущества безавтоклавного метода изготовления заключаются в отсутствии необходимости использования дорогостоящего оборудования, снижении энергоемкости и стоимости процесса. Для данного метода достаточно создания упрощенной оснастки, состоящей из жесткой половины с формообразующей поверхностью.

Рефлектор выполнен по двухзеркальной схеме и содержит в составе: ступицу, силовой каркас, сегменты и контррефлектор. Основное зеркало рефлектора состоит из массива сегментов. Сегменты выполнены по типу сэндвич-панелей с оболочками из углепластика и пенопластовым заполнителем между ними. Контррефлектор совместно с основным зеркалом предназначен для формирования диаграммы направленности антенны. Для обеспечения высоких электрических характеристик необходимо обеспечить точное и неизменное со временем положение контррефлектора [3].

Рефлектор является главным элементом наземного сегмента спутниковой связи [4]. Созданная конструкция обладает техническими характеристиками, необходимыми для генерации электромагнитного излучения в Q и Ka частотных диапазонах, высокой точностью получаемого и передаваемого сигналов и длительной бесперебойной работы в течении нескольких месяцев подряд.

Рассмотренный проект наглядно демонстрирует мобильную крупногабаритную конструкцию, составные части которой могут быть упакованы и транспортированы к месту эксплуатации с минимальными затратами. Изделие можно быстро собрать на месте из составных частей, и его масса не превышает 3,5 т.

Литература

1. Татаринов А. И. Применение мобильных измерительных пунктов для решения информационно-телеметрического обеспечения при запуске ракетно-космической техники //Эволюционные процессы информационных технологий. – 2016. – С. 50-57.
2. Власов А. Ю., Сержантова М. В., Андреева Я. А. Инновационные технологии создания изделий из композиционных материалов на базе Ресурсного центра «Космические аппараты и системы» СибГАУ //Космические аппараты и технологии. – 2016. – №. 1-2 (15-16).
3. Тайгин В. Б., Лопатин А. В. Разработка зеркальной антенны космического аппарата с ультралегким высокоточным размеростабильным рефлектором //Космические аппараты и технологии. – 2019. – №. 3 (29).
4. Тайгин В. Б., Лопатин А. В. Обзор конструкций зеркальных антенн космических аппаратов с твердотельными прецизионными размеростабильными рефлекторами //Космические аппараты и технологии. – 2021. – №. 1 (35). – С. 14-26.

УДК 622.276.43:678.745.842

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ПРЕДВАРИТЕЛЬНО СШИТЫХ ГЕЛЕЙ ДЛЯ ВЫРАВНИВАНИЯ ПРОФИЯЛ ВЫТЕСНЕНИЯ НЕФТИ

Рожкова Ю.А., Бурин Д. А., Галкин С.В.
Пермский национальный исследовательский политехнический университет
E-mail: ketova.pstu@gmail.com

Ключевые слова: микрогель, предварительно-сшитый гель, сшитый полиакриламид, полиакриламид, повышение нефтеотдачи пласта, суспензия.

Традиционным методом воздействия на профиль пласта является полимерное заводнение с использованием полиакриламида (ПАА). Однако закачка растворов ПАА имеет ряд недостатков. В частности, реологические свойства растворов ПАА в значительной степени зависят от минерализации воды и скорости закачки насосными агрегатами, а достижение эффекта требует большого расхода полимера. Имеется практика применения вязкоупругих полимерных составов, сшитых ионами поливалентных металлов (таких как Cr3+, Al3+) (в международной классификации - гели in situ). Недостатки применения вязкоупругих составов включают в себя недостатки используемого ПАА при полимерном заводнении, однако не ограничиваются ими. Такие составы меняет свою консистенцию в связи с разной скоростью перемещения полимера и сшивающего агента в пласте (сшивающих ионов металлов таких как Cr3+ или Al3+) (так называемый хроматографический эффект). Альтернативной технологией повышения нефтеотдачи пласта, которая интенсивно развивается и уже активно применяется на международном уровне является технология закачки суспензии предварительно сшитых гелей (preformed particle gels, PPG) полученных на основе сшитого полиакриламида [1, 2].

Изначально PPG представляет собой порошок сшитого полиакриламида, который способен впитывать воду. На основе попутно добываемой воды и PPG готовят суспензию, в результате чего частицы геля набухают, становясь мягкими и эластичными. Суспензию закачивают в нагнетательную скважину, при этом частицы PPG проникают в высокопроницаемые интервалы и блокируют их. Предварительно сшитые гели бывают двух типов: макрогели (известные как preformed particle gels, PPG) и микрогели. Ранее авторами были получены образцы макрогелей, которые к настоящему времени протестированы как лабораторно, так и в опытно-промышленных испытаниях [3,4].

Изученные характеристики геля и международный опыт применения PPG показали, что полученный продукт оптимально использовать на коллекторах с проницаемостью выше 500 мД. Это обусловлено гранулометрическим составом частиц макрогеля (минимальный 80-100 мкм). В среднем для территории исследования среднюю проницаемость более 500 мД имеют порядка 10% нефтяных объектов Волго-Уральской нефтегазоносной провинции. При снижении гранулометрического состава PPG до микрогелей, количество скважин-кандидатов для обработки потенциально может быть увеличено до 70-80% от имеющегося фонда скважин.

На данный момент активно прорабатываются вопросы технологий получения микрогелей. Существует ряд подходов к получению микрогелей, анализ данной проблематике рассмотрен авторами в обзорной публикации [5]. Наиболее перспективным методом получения микрогеелй, на взгляд авторов, является метод синтеза в обратной эмульсии. К настоящему времени подобрана система растворителя-эмульгатора с оптимальным гидрофильным-липофльным балансом, позволяющая получить микрогели со средним размером частиц до 20 мкм. Работы по отработке условий синтеза продолжаются с целью оптимизации условий реакции и обеспечения постоянства гранулометрического состава частиц микрогеля.

Исследования ведутся по гранту Президента РФ для государственной поддержки молодых ученых, № гранта МК-1751.2022.1.3.

Литература

1. Bai B., Zhou J., Yin M. A comprehensive review of polyacrylamide polymer gels for conformance control Petroleum exploration and development.// Materials Science, Engineering Petroleum Exploration and Development. - 2015. - Vol. 42.
2. Zhu D., Bai B., Hou J. Polymer Gel Systems for Water Management in High-Temperature Petroleum Reservoirs: A Chemical Review. // Energy Fuels. – 2017. - №31. – P. 13063-13087.
3. Кетова Ю. А., Бай Б. Тестирование технологии предварительно сшитых частиц полимерного геля для ограничения водопритоков на фильтрационных керновых моделях. / Кетова Ю. А., Бай Б., Хижняк Г. П., Гладких Е. А., Галкин С. В. // Записки горного института. – 2020. – т. 241 – С. 91-96.
4. Ketova Yu., Galkin S., Kolychev I. Evaluation and X-Ray tomography analysis of super-absorbent polymer for water management in high salinity mature reservoirs. // Journal of Petroleum Science and Engineering. - 2021. - №196, article № 107998.
5. Rozhkova Yu. A., Burin D. A., Galkin S. V., Yang H. Review of Microgels for Enhanced Oil Recovery: Properties and Cases of Application. // Gels. – 2022. - № 8, article № 112.

УДК 541.64

ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТИЛАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И СТИРОЛА

Галынская К.С.[1], Серхачева Н.С.[1], Азизов А.С.[1], Минеева К.О.[2], Черникова Е.В.[2], Прокопов Н.И.[1]
[1] МИРЭА - Российский технологический университет, институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
[2] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
E-mail: ksenia.galynskaya@yandex.ru

Ключевые слова: амфифильные блок-сополимеры, полимеризация с обратимой деактивацией цепи, гетерофазная полимеризация, радикальная полимеризация, тритиокарбонаты.

В последнее время в полимерной химии особое внимание уделяют получению амфифильных блок-сополимеров. Благодаря своим свойствам этот тип сополимеров широко применяют в различных областях техники, технологии, биомедицины и.т.д. Например, при получении стабильных эмульсий или суспензий амфифильные блок-сополимеры могут заменить традиционные поверхностноактивные вещества. Среди различных методов синтеза амфифильных блок-сополимеров все чаще используют контролируемую радикальную полимеризацию. Благодаря применимости к широкому диапазону мономеров, универсальности, простоты исполнения, возможности получения готовых полимерных частиц в одну стадию, особое распространение получила гетерофазная полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ) [1]. При проведении эмульсионной ОПЦ-полимеризации вместо традиционных эмульгаторов используют полимерные ОПЦ-агенты, которые не только позволяют осуществлять контроль над ММР, но и участвуют в стабилизации образующихся частиц блок-сополимера. Наращивание нового блока уже при небольших конверсиях мономера приводит к формированию макромолекул блок-сополимера и их самоорганизации в частицы, которые будут служить дальнейшим местом протекания полимеризации.

В настоящей работе изучали эмульсионную ОПЦ-полимеризацию на примере полимеризации н-бутилакрилата (н-БА) в присутствии сополимера акриловой кислоты (АК) и стирола (Ст), содержащего тритиокарбонатную группу внутри цепи, в качестве ОПЦ-агента.

Для получения полимерных ОПЦ-агентов была выбрана сополимеризация АК и Ст (мольное соотно-шение АК:Ст = 95:5) в 1,4-диоксане или N,N-диметилформамиде (ДМФА) в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) (1×10^{-3} моль/л) и дибензилтритиокарбоната (ДБТК) (1×10^{-2} моль/л) [2]. Эмульсионную ОПЦ-полимеризацию н-БА проводили в присутствии персульфата калия (ПК). Полимерный ОПЦ-агент (1×10^{-3} моль/л) и ПК (4×10^{-3} моль/л – 14×10^{-3} моль/л) растворяли в воде (объемное соотношение н-БА:H_2O = 1:10). Реакцию проводили при различных pH (4.5 – 10) водной среды, которое варьировали раствором гидрата аммиака. Полимеризацию проводили в трёхгорлой колбе, с помощью автоматической пипетки вносили 10 % от отмеренного количества *н*-БА, остальной объем вносили через 5 минут. Реакцию осуществляли при 70 ºС при постоянном перемешивании со скоростью 200 об/мин в течение двух часов в атмосфере инертного газа.

Полученные данные свидетельствуют о том, что при низких значениях pH сополимеры АК и Ст не эффективны в качестве стабилизаторов полимерных частиц. Несмотря на это, pH практически не влияло на скорость полимеризации в начале реакции, но при больших значениях pH удавалось достичь большей конверсии мономера. Увеличение pH способствовало уменьшению среднего диаметра частиц, а точнее предотвращало агрегацию. Суспензии с индивидуальными частицами удалось получить только при pH не меньше 10. Видимо, именно при этих значениях происходит ионизация карбоксильных групп АК и отталкивание зарядов, дающее необходимую устойчивость частицам в водной среде. Кроме того, было показано, что состав сополимера значительно влияет на закономерности эмульсионной ОПЦ-полимеризации н-БА, установлено, что с большей скоростью полимеризация протекала при высоких значениях pH в присутствии сополимера АК и Ст, полученного в ДМФА.

Литература

1. Wang X.G., Luo Y.W., Li B.G., Zhu S.P. Ab initio batch emulsion RAFT polymerization of styrene mediated by poly(acrylic acid-bstyrene) trithicicarbonate // Macromolecules. – 2009. – V. 42. - №. – 17. – P. 6414–6421.
2. Chernikova E.V., Zaitsev S.D., Plutalova A.V., Mineeva K.O., Zotova O.S., Vishnevetsky D.V. Control over the relative reactivities of monomers in RAFT copolymerization of styrene and acrylic acid // RSC Adv. – 2018. – V. 8. – P. 14300-14310.

УДК 547.592.661.7+678.02+547.313.2

СИНТЕЗ 2-МОНО- И 2,2′ –МЕТИЛЕНБИС-4-МЕТИЛЦИКЛОПЕНТИЛФЕНОЛОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ЭФФЕКТИВНОСТИ В СЕЛЕКТИВНОЙ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Гасымова Ф.И., Расулов Ч.К., Агамалиев З.З., Алиева Р.В., Хамиев М.Д., Нагиева М.В.
Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана
E-mail: fatimahuseynova89@gmail.com

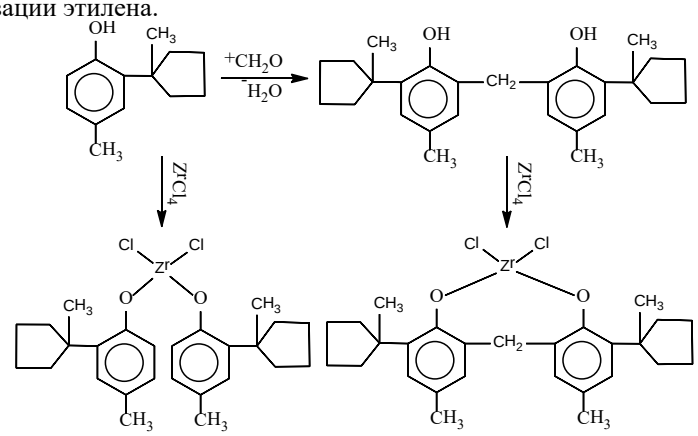
Ключевые слова: *n*-крезола, 1-метилциклопентен, катализатор, циклоалкилирования, α-олефин.

Алкилфенольные химические соединения широко применяются в различных отраслях промышленности: полимерной, резинотехнической, косметической и пищевой [1-3]. Поскольку большинство фенольных соединений не токсичны, они находят применение в производстве медицинского оборудования, пищевых упаковок, а также прордуктов питания и кормов.

Представленная работа посвящена исследования реакции циклоалкилирования *n*-крезола 1-метилциклопентеном в присутствии катализатора Цеолит-Y, пропитанного ортофосфорной кислотой на непрерывнодействующей установке и испытание их в качестве лигандов к каталитическим прекурсорам в процессе олигомеризации этилена.

Изучено влияние кинетических параметров (температуры реакции, мольное соотношение исходных компонентов, объемной скорости) на выход и селективность 2(1-метилциклопентил)-4-метилфенола. В результате исследования реакции циклоалкилирования *n*-крезола найдены оптимальные условия: температура-110^{0}С, мольное соотношение *n*-крезола к метилциклопентену 1:1, объемная скорость-0.5 ч$^{-1}$. При найденных условиях выход 2(1-метилциклопентил)-4-метилфенола составляет 68.3% от теории на взятый *n*-крезол, а селективность 92.5% по целевому продукту.

Проведены исследования по синтезу новых би-фенолятных и хелатобразующих бис(фенолятных) лигандов и изучена эффективности полученных на их основе комплексов циркония в реакции селективной олигомеризации этилена.



Проведенные исследования были направлены на поиск каталитических систем, ведущих селективную олигомеризацию этилена с наилучшими производительностью и выходами узкой фракции α-олефинов C_6-C_{10}.

Активность указанной каталитической системы составляет 2482.0 г продукта на 1 г Zr в час. В присутствии изученных каталитических систем на основе би-монофенолятхлоридциркониевых прекурсоров выход фракции линейных α-олефинов C_6-C_{10} изменяется в интервале от 45 до 66.2% мас., а выход октена-1 в интервале от 20 до 30% мас.

Использование прекурсора с более стерически затрудненным лигандом 2,2′-метиленбис[4-метил-6(1-метилциклопентил)-фенолят]$ZrCl_2$ способствует увеличению выхода фракции олигомеров C_6-C_{10} до 76.3% мас. от превращенного этилена и активности катализатора до 5532.0 г продукта на 1 г Zr в час. При этом значительно уменьшается выход димерной фракции этилена- бутена-1 и составляет 12.8% мас.

Литература

1. Агамалиев З.З., Аббасов В.М., Расулов Ч.К. и др. Синтез пространственно-затрудненных метилциклоалкилфенолов и некоторые особенности реакции аминометилирования их аминоэтилнонилимидазолином // Изв. вузов. Химия и хим.технология. – 2019. – Т. 62. – № 2. – С. 17-24.
2. Zorikova U.T., Khidirova N.K., Koroleva A.A. et al. Alkylation by polyprenols of ortho- and para- cresols: synthesis of isomeric polyprenylcresols // Chemistry of natural compounds. – 2020. –Vol. 56, – № 1. – P. 39-43.
3. Зиятдинова Г.К., Будников К.К. Природные фенольные антиоксиданты // Успехи химии. –2015. – Т. 84. – № 8. – С. 1258-1276.

УДК 678.686.3

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ И МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

Гатауллина Р.М., Зимин К.С., Шайымова Ю.Р., Солодов А.Н., Димиев А.М., Амиров Р.Р.
Химический институт им. А.М. Бутлерова, КФУ
E-mail: ramigataullina1999@gmail.com

Ключевые слова: эпоксидные смолы, оксид графена, наночастицы оксидов железа, анизотропные полимерные композиционные материалы.

1D и 2D углеродные наноматериалы имеют большие перспективы для инноваций в области материаловедения, что связано с их уникальными прочностными, тепло-, электропроводящими свойствами. Однако для того, чтобы свойства отдельных наноструктур были реализованы в свойствах макроскопического материала, необходимо ориентировать их в его объеме. Ведь только благодаря выравниванию множества листов графена, оксида графена (GO) или одностенных углеродных нанотрубок в одном направлении оптические, тепло-, электропроводящие свойства этих наноструктур могут быть расширены до целого материала. Поэтому ориентационный контроль и сборка наноматериалов являются неотъемлемыми условиями получения новых материалов с уникальными свойствами. Контроль над сборкой и ориентацией частиц наноструктурированного наполнителя в полимерной основе является ключом к созданию функциональных композитных материалов с заданными свойствами. Ориентирования 1D и 2D наноматериалов можно достичь тремя методами: механически, с помощью электрических или магнитных полей. Для получения массивных изделий наиболее употребим подход с использованием магнитного поля. Поэтому зачастую именно его используют для получения анизотропных нанокомпозитов. Использование магнитного поля накладывает ограничения на выбор наноматериалов. Они должны иметь высокую магнитную восприимчивость, чтобы реагировать на относительно слабое магнитное поле (коммерчески доступные постоянные магниты с полем <200 мТ). К примеру, листы графена можно ориентировать с помощью магнитных полей ~200 мТ, что связано с его высокими диамагнитными свойствами. Но сложность диспергирования и эксфолиирования его в растворителе/полимерной матрице затрудняет его использование. Оксид графена, лишенный этого недостатка, стал более популярным для получения композиционных материалов. Однако на сегодняшний день все еще недостаточно работ, направленных на получения анизотропных композиционных материалов на основе GO. Это связано с тем, что в отличие от графена, GO не проявляет высоких диамагнитных свойств, что не позволяет его использовать в чистом виде для получения анизотропных композитов. Наиболее простая стратегия для получения магнитночувствительного GO состоит в том, чтобы усилить магнитное свойство GO путем легирования ферро-, ферримагнитных или суперпарамагнитных наночастицами (IONPs).

В докладе описано приготовление стабильных дисперсий наноструктурированных листов GO-IONPs в смешанном растворителе. Полученные листы GO-IONPs моментально ориентируются под действием внешнего магнитного поля. Эта ориентация проявляется в ярко выраженных оптических эффектах, таких как двойное лучепреломление и поворот плоскости поляризации поляризованного света. При обычном освещении тонкий слой раствора, расположенного перед магнитом, создает яркую картину, показывающую конфигурацию силовых линий магнитного поля. Это свойство предлагает прямое решение вопроса визуализации силовых линий магнитного поля.

В дальнейшем листы GO-IONPs вводили в полимеры двух типов: УФ-отверждаемую смолу и амино-отверждаемую эпоксидную смолу. В обоих типах смол успешно осуществлена ориентация листов GO-IONPs во внешнем магнитном поле. Листы GO-IONPs ориентировались перпендикулярно линиям магнитного поля, и эта ориентация сохраняется после отверждения, что позволяет получать анизотропные твердые полимерные композиты. Образцы проявляют дихроизм в комбинационном рассеянии и различие в светопропускании в видимой и ближней ИК областях спектра. Для демонстрационных целей изготовлен многосегментный образец анизотропной твердой эпоксидной смолы/GO-IONPs, где чешуйки GO-IONPs в разных сегментах ориентированы под разными углами к большой поверхности образца. Различные сегменты успешно демонстрируют различия в пропускании и рассеянии света. Это проявляется в виде избирательного белизны участка поверхности образца в зависимости от источника света и положения наблюдателя по отношению к анализируемой поверхности образца. Разработанный метод открывает пути получения твердых материалов, пленок и покрытий, обладающих управляемым пропусканием поляризованного света и специфическим внешним видом поверхности при различных углах обзора.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке РНФ (грант 22-23-00348)

УДК 678.073:661.852.3/.7

НОВЫЙ ВЫСОКОСТАБИЛЬНЫЙ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫЙ КОМПОЗИТ С ПЕРОВСКИТНЫМИ КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ МЕТОДОМ FDM

Гатауллина Р.М., Зимин К.С., Шайымова Ю.Р., Солодов А.Н., Димиев А.М., Амиров Р.Р.
Химический институт им. А.М. Бутлерова, КФУ
E-mail: ramigataullina1999@gmail.com

Ключевые слова: 3D-печать, перовскитные квантовые точки, полипропилен, люминесценция.

На сегодняшний день развитие методов 3D-печати на основе экструзии направлено на поиск новых материалов. Одним из таких материалов являются полимеры, содержащие металлогалогенидные перовскитные квантовые точки (MHP-QD). Это связано с высоким квантовым выходом фотолюминесценции (более 90%), узкой полосой излучения (менее 50 нм) и перестраиваемой спектры излучения MHP-QD во всем видимом спектре [1]. Возможность создавать оптоэлектронные устройства на системах 3D-печати и MHP-QD открывает возможности для проектирования дисплеев, светодиодов с преобразованием цвета, солнечных концентраторов, поляризаторов и лазеров. Полимерные композиты с MHP-QD продемонстрировали большой потенциал для ЖК-дисплеев с задней подсветкой с цветовой гаммой, достигающей 152% коммерческого ЖК-дисплея, а также высокоэффективных белых светодиодов. Однако их потенциальной реализации препятствует недостаточная устойчивость перовскитов, особенно к влаге и высоким температурам. Это создает серьезные проблемы для их широкомасштабного применения [2].

В работе представлены новые полимерные композиты на основе полипропилена с MHP-QD. Полипропилен (PP) был выбран в качестве основной матрицы из-за его неполярной природы, близкой растворителям, обычно используемым для производства MHP-QD, его минимального поглощения и излучения в видимом спектре, простоты обработки материала и общей совместимости с системами 3D-печати методом послойного наплавления. В то же время PP является крупнотоннажным продуктом в мировом масштабе, лидером по экологически безопасному производству, переработке и устойчивости. Кроме того, он обладает отличными термическими и механическими свойствами, а также высокой химической и влагостойкостью. Методом экструзии были получены композиты PP/MHP-QD, образцы которых в зависимости от состава MHP-QD обладают люминесценцией в разных диапазонах длин волн видимого диапазона и имеют высокие показатели квантового выхода люминесценции (> 60%). Кроме того, благодаря инкапсуляции MHP-QD в PP эти композиты обладают высокой устойчивостью на воздухе, водостойкостью и высокой термостойкостью. Люминесцентные свойства композитов не ухудшались даже после пребывания в воде в течение 30 дней. Высокая термо-, кислородо- и влагостойкость позволяет использовать их в качестве материала для 3D-печати методом послойного наплавления (рисунок 1).

Рисунок 1. Эмблема Казанского федерального университета, напечатанная методом послойного наплавления с использованием двух композитов PP/MHP-QD

Благодарность
Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

Литература

1. Chen, D. Luminescent perovskite quantum dots: synthesis, microstructures, optical properties and applications / D. Chen, X. Chen //Journal of Materials Chemistry C. – 2019. – Vol. 7. – No. 6. – P. 1413-1446.
2. Dey, A. State of the art and prospects for halide perovskite nanocrystals / A/ Dey et al. //ACS nano. – 2021. – Vol. 15. – No. 7. – P. 10775-10981.

УДК 547.592.661.7

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 2-ГИДРОКСИ-3[3(4)-МЕТИЛЦИКЛОГЕКСЕН-3-ИЛ-ИЗОПРОПИЛ]-5-МЕТИЛАЦЕТОФЕНОНОВ

Гейдарли Г.З., Нагиева М.В., Агамалиев З.З., Расулов Ч.К.
Институт нефтехимических процессов им.акад. Ю.Г.Мамедалиева НАН Азербайжана
e-mail: heyderligunay6@gmail.com

Ключевые слова: *n*-крезол, циклодимеры изопрена, катализатор, ал-килирование, 2[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил]-4-метилфенол, уксусная кислота, нанокаталитическая система, ацилирование.

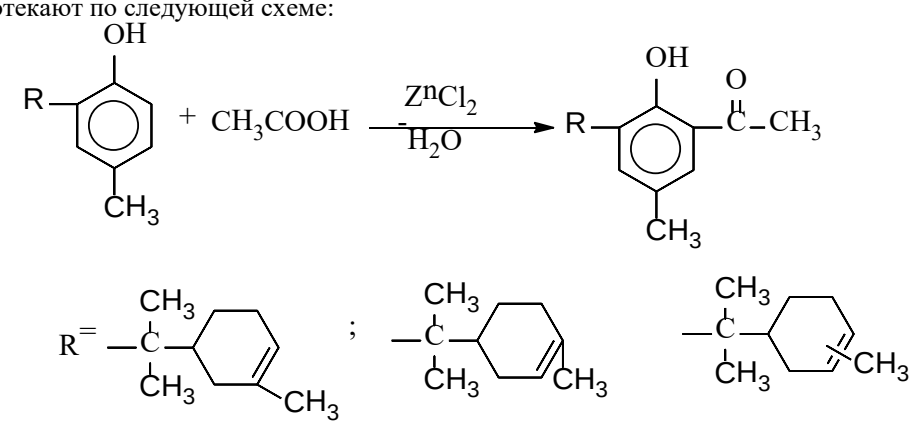
Алкилфенольные химические добавки успешно применяются в различных отраслях промышленности. Их используют в качестве исходных соединений для получения эффективных антиоксидантов, пластификаторов, присадок, термо-, фотостабилизаторов и тд. для полимерных материалов, синтетических каучуков, масел и топлив[1-2].

Целью представленной работы является исследование реакций алкилирования *n*-крезола с дипреном, дипентеном и их смесью в присутствии катализатора КУ-23, а также синтез на их основе 2-гидрокси-3(метилциклогексенил-изопропил)-5-метилацетофенонов в присутствии нано-структурированного $ZnCl_2$ и испытание их в качестве стабилизатора полиэтилена высокого давления.

Синтез 2-гидрокси-3[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил]-5-метилацетофенонов (ЦАФ) осуществляли в две стадии.

I стадия. Алкилирование *n*-крезола циклодимерами изопрена. С целью получения 2-циклоалкил-4-метилфенолов, нами осуществлены исследования реакции *n*-крезола с дипреном (ДП), дипентеном (ДПТ) и их смесью (ЦДИ) в присутствии КУ-23. Для процесса алкилирования *n*-крезола с циклодимерами изопрена в присутствии катализатора КУ-23 найдены оптимальные условия. Было выявлено, что при температуре реакции 130-140°С, времени 5-6ч, мольном соотношении исходных компонентов 1:1, количестве катализатора 12%, выход целевых продуктов по взятому *n*-крезолу равен 66.7-70.8%, а селективность — 87.9-91.3% по целевому продукту. Ректификацей алкилата были выделены целевые продукты, установлены их физико-химические показатели методами ^{1}Н ЯМР и ИК спектроскопией подтверждены структурные строения продуктов реакций.

II стадия – ацилирование 2-циклоалкил-4-метилфенолов уксусной кислотой (УК).
Реакции протекают по следующей схеме:



Найдены оптимальные условия получения 2-гидрокси-3(3-метилциклогексен-3-ил-изопропил)-5-метилацетофенона: температура реакции - 140 °С, продолжительность реакции - 30-40 минут, мольное соотношение ЦАФ к УК 1:2 моль/моль. Выход целевого продукта в этих условиях составил-68.4% от теории на взятый ЦАФ.

Были изучены также реакции ацилирования ЦАФ на основе дипентена и циклодимера изопрена в присутствии наноструктурированного $ZnCl_2$, найдены оптимальные условия, при которых выход целевых продуктов составил: 65.6 – 67.0% на взятый алкилкрезол.

2-Гидрокси-3[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил]-5-метилацетофеноны испытаны в качестве стабилизатора к полиэтилену высокого давления; испытания дали положительные результаты.

Литература

1. Zokirova U.T., Khidirova N.K., Koroleva A.A. Alkylation by polyprenols of ortho- and para-cresols: synthesis of isomeric polyprenylcresols // Chemistry of Natural Compounds. - 2000. - V. 56. - № 1. - P. 39-43.
2. Jiang T.S., Cheng J.L., Liu W.P., Fu L., Zhou X., Zhao Q., Yin H. Sulfuric acid functional zirconium (or aluminum) incorporated mesoporous MCM-48 solid acid catalysts for alkylation of phenol with tert-butyl alcohol // J. solid state chem. - 2014. - V. 218. - P. 71-80.

УДК 541.64

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА И УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИБРИДНЫХ КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА НА ИХ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Герасенкова А.И.[1], Бакеева И.В.[1], Лозинский В.И.[2]
[1] МИРЭА - Российский технологический университет,
институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
[2] Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
E-mail: gerasenkova.a.i@mail.ru

Ключевые слова: криогели, криотропное гелеобразование, макропористые гели, поливиниловый спирт, тетраметоксисилан.

Криогели или криотропные гели (от греческого «криос» – мороз, лед), представляют собой полимерные гели, образующиеся при умеренно отрицательных температурах. Криотропное гелеобразование это сложный многостадийным процесс, однако на структуру, а, следовательно, и на свойства криогеля, можно влиять рядом факторов: химической природой и характеристиками исходных веществ, условиями проведения процесса (температурой и продолжительностью выдерживания в замороженном состоянии, скоростью оттаивания, количеством циклов замораживания/оттаивания), наличием частиц наполнителя или растворимых добавок, стадией дополнительной обработки криогеля. Направленное регулирование этих факторов позволяет получить криогели с усиленными физико-механическими свойствами.

Объектами данного исследования являлись криогели на основе поливинилового спирта (ПВС), обладающие воспроизводимыми характеристиками. Целью работы было получение новых органо-неорганических (гибридных) криогелей, сформированных из раствора ПВС в диметилсульфоксиде (ДМСО) с добавлением тетраметоксисилана (ТМОС), путем сочетания криотропного гелеобразования с последующей обработкой образовавшегося криогеля водой. Такая двухстадийная схема процесса обеспечивала протекание золь-гель реакций ТМОС и образование различных кремнесодержащих продуктов этих реакций (в частности, и SiO_2) в матрице криогеля ПВС.

Изучены зависимости физико-механических характеристик гибридных криогелей (ПВС-SiO_2) от концентрации ТМОС в исходной смеси, температуры выдерживания системы в замороженном состоянии, продолжительности стадии обработки. Определяемыми физико-механическими характеристиками этих криогелей были условно-мгновенный модуль сдвига (G_0), характеризующий упругие свойства, и модуль сдвига за 20 минут действия приложенной нагрузки (G_{20}), отражающий пластическое поведение геля.

Установлено, что при данном способе формирования указанных гибридных криогелей образуются макропористые гели, размер пор которых уменьшается с возрастанием концентрации ТМОС в исходном растворе. Применение дополнительной стадии обработки сформированного криогеля водой необходимо не только для активации золь-гель реакции ТМОС, но и для повышения (в 4÷7 раз) жесткости этого криогеля в сравнении с криогелем ПВС без добавок.

Например, при изменении концентрации ТМОС в исходном растворе от 0.068 до 0.356 моль/л значения модулей G_0 и G_{20} гибридного криогеля, полученного из раствора ПВС/ДМСО/ТМОС в среднем в 10 раз превосходили значения соответствующих модулей криогеля ПВС, полученного из раствора ПВС/ДМСО (концентрация ПВС во всех экспериментах равнялась 100 г/л).

Кроме того, повышению жесткости гибридных криогелей также способствовало понижение температуры криогенной обработки. Например, модуль сдвига образцов (концентрация ТМОС 0.365 моль/л), сформированных при -16.6; -21.6 и -26.6 °С, равнялся 49.0, 62.3 и 72.7 кПа, соответственно.

УДК 539.4.015

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА СВЯЗУЮЩЕГО НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ

Герасимова Е.В., Серый П.В., Трошкин С.Н.
НИЦ «Курчатовский институт» -ЦНИИ КМ «Прометей»
E-mail: majique@mail.ru

Ключевые слова: эпоксидные связующие, реактопласты, полимерные композиционные материалы, ПКМ, сферопластик.

В последнее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) все больше находят применение в различных областях мирового хозяйства. Это обусловлено тем, что ПКМ превосходят по своим физико-механическим характеристикам традиционные материалы. Так, например, сферопластик является представителем изотропного ПКМ, состоящий из полимерного связующего дисперсного наполнителя-стеклянных полых микросфер. Благодаря своим свойствам таким как низкая плотность и высокая прочность получил распространение в различных направлениях судостроения, главным из которых является обеспечение плавучести на глубинах более 1000 м.

В НИЦ «Курчатовский институт» - «ЦНИИ КМ «Прометей» разработан широкий спектр полимерных матриц в зависимости от возлагаемых на них задач. Основной задачей является снижение плотности при увеличении удельной прочности т.к. это сказывается на ТТХ глубоководных аппаратов. Одним из путей достижения является изменение состава связующего: типа смолы, отвердителя, модификатора, пластификатора и их взаимного соотношения [1].

В данной работе положено начало изучению влияния состава связующего на физико-механические свойства полимерной матрицы. Для исследования были выбраны эпоксидные смолы, отвердители и модификаторы, широко используемые в полимерных матрицах сферопластика.

Был проведен сравнительный анализ связующих на основе таких эпоксидных смол как: оксилин, ЭД-20, ЭА, KER, ХТ-728, ЭХД.

Оксилин, ЭД-20, и KER являются дифункциональными эпоксидными смолами, содержащим в себе две эпоксидные группы. ЭА является дифункциональной азотсодержащей эпоксидной смолой. ЭХД и ХТ-728 являются высокофункциональными азотсодержащими эпоксидными смолами с четырьмя эпоксидными группами.

В результате исследования было выявлено, что связующие на основе высокофункциональных азотсодержащих смол (ХТ 728, ЭХД) имеют более высокие показатели прочности на сжатие, чем связующие на основе дифункциональных эпоксидных смол, за счет образования более развитой в пространстве структуры полимера при отверждении.

С уменьшением концентрации смолы ХТ-728 в смеси смол прочностные характеристики полимерной матрицы так же снижались, что говорит о влиянии ХТ-728 на сшивку

Результаты экспериментов показывают отсутствие надежних расчетных методик прогнозирования прочности полимерной матрицы. Поэтому, для выбора связующего в полимерную матрицу нужно проводить экспериментальные исследования.

На физико-механические свойства полимерных матриц влияет выбор правильного отвердителя и его соотношение с эпоксидной смолой.

Для анализа были выбраны ароматические отвердители аминного типа: МОЕА, ДЭТДА, ОС-1, ОС-6. Из экспериментальных данных были сделаны выводы, что для каждой эпоксидной смолы наилучшим образом подходит свой конкретный отвердитель.

Так же, рассмотрено влияние соотношения эпоксидной смолы и отвердителя. В экспериментах были взяты разное соотношение ЭД-20 и МОЕА, и при избытке отвердителя до 10% по сравнению со стехиометрической формулой был прирост прочности на сжатие.

Изучена степень влияния различных модификаторов на свойства связующего: при различном составе связующего, один и тот же модификатор имеет разную степень влияния на прочностные характеристики полимерной матрицы. Так же, при добавлении модификаторов удлиняется горизонтальный участок графика напряжение от удлинения. Связующее выдерживает большие механические нагрузки.

Таким образом, было установлено, что состав связующего значительно влияет на физико-механические свойства полимерной матрицы.

Литература

1. Лебедев В.Л., Косульников В.Ю., Серый П.В., Трошкин С.Н., Логунова А.А., Лысенко А.П. Моделирование режимов полимеризации крупногабаритных блоков из сферопластика // Труды Крыловского государственного научного центра. – 2019.-Т.4. - №390. – С. 68-84.

УДК 541.64

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ СТИРОЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ С МЕТАКРИЛОИЛАМИНОГЛЮКОЗОЙ

Глебенкова В.В.[1], Журавская О.Н.[2], Панарин Е.Ф.[2]
[1]Санкт-Перербургский государственный технологический институт (технический университет)
[2] Институт высокомолекулярных соединений РАН
E-mail: glebenkovaviktoria@gmail.com

Ключевые слова: гидрофильные сополимеры, метакрилоиламиноглюкоза, противовирусная активность полистиролсульфоната натрия.

Борьба с вирусными инфекциями требует интенсификации исследования по поиску новых эффективных противовирусных веществ нетоксичных для клеток хозяина. Среди перспективного класса веществ с противовирусной активностью большой интерес представляют высокомолекулярные соединения. Еще в середине прошлого столетия было обнаружено, что некоторые анионные полиэлектролиты обладают противовирусной активностью и способностью индуцировать выработку организмом интерферон. Противовирусную активность проявляют сополимеры малеинового ангидрида, сульфированные полисахариды, двунитчатые полинуклеотиды. Высокая противовирусная активность обнаружена у полистиролсульфоната в отношении ряда патогенных вирусов [1,2]. В связи с этим целесообразно исследовать наличие противовирусной активности у сополимеров стиролсульфоната натрия с различными гидрофильными сополимерами, оценить влияние химического строения сополимеров на биологическую активность и выявить перспективные полимеры.

Целью данного исследования является синтез новых гидрофильных сополимеров стиролсульфоната натрия с винилсахаридом – метакрилоиламиноглюкозой (МАГ), изучение их строения, физико-химических свойств, биологической активности. МАГ синтезировали по известной методике [3,4]. Радикальную сополимеризацию проводили в водном диметилформамиде и в воде, в инертной атмосфере с использованием в качестве инициаторов 2,2-Азобис-изобутиронитрил и 2,2-Азобис(2-метилпропион-амидин) дигидрохлорид. Синтезированы сополимеры с варьируемым составом и молекулярной массой (48-90)x10^3 и (49,9-85,5)x10^4. Строение сополимеров подтверждено данными ЯМР, ИК- и УФ-спектроскопии.

Литература

1. Schandock F., Riber C.F., Rocker A. et al. // Adv. Healthc. Mater. - 2017. Vol. 6. P. 1700748
2. Anderson R.A., Feathergill K., Diao X. et al. // J. of Andrology. - 2000. - Vol. 21, №6. - P. 862-875.
3. Klein J., Herzog D. // Makromol. Chem. - 1987. - Vol. 188, № 6. - P. 1217-1232.
4. Korzhikov V.A., Diederichs S., Nazarova O.V. // J. Appl. Polym. Sci. - 2008. - Vol. 108, №4. - P. 2386-2397

УДК 541.64:539.199

МИЦЕЛЛОБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ С ГИДРОФОБНЫМ И ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫМ БЛОКАМИ

Говорун Е.Н.[1], **Ларин Д.Е.**[2], **Павленко С.А.**[1]
[1] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*
[2] *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН*
E-mail: govorun@polly.phys.msu.ru

Ключевые слова: мицеллы диблок-сополимеров, термочувствительные полимеры, амфифильные макромолекулы.

Термочувствительные полимеры часто характеризуются локально-амфифильной структурой цепи, и их структурирование в растворе контролируется, в частности, поверхностной активностью мономерных звеньев или боковых цепей. В работе теоретически исследуется сконденсированное состояние молекул диблок-сополимера с гидрофобным блоком и амфифильным блоком, содержащим гидрофобные группы в основной цепи и полярные боковые группы (Рис. 1а). В случае сильной несовместимости гидрофобных и полярных групп, которая характеризуется параметром Флори-Хаггинса χ_{HP}, в центре мицелл происходит выделение гидрофобного ядра. Рассчитаны равновесные морфологии и размеры мицелл в сравнении с сополимером с однородно распределенными амфифильными звеньями [1]. На Рис. 2 представлены морфологические диаграммы для одиночной макромолекулы в переменных доля амфифильных звеньев - длина цепи. Молекулы диблок-сополимера образуют сферические или сплюснутые частицы с ядром из гидрофобного блока или гранулированные мицеллы, состоящие из сферических или близких к сферическим частиц.

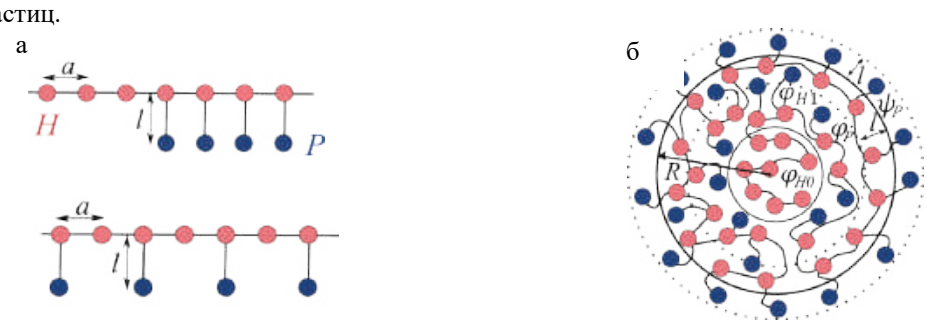


Рисунок 1. Строение сополимеров с гидрофобным и амфифильным блоками и с равномерным распределением амфифильных звеньев (а) и строение глобулы с гидрофобным ядром (б).

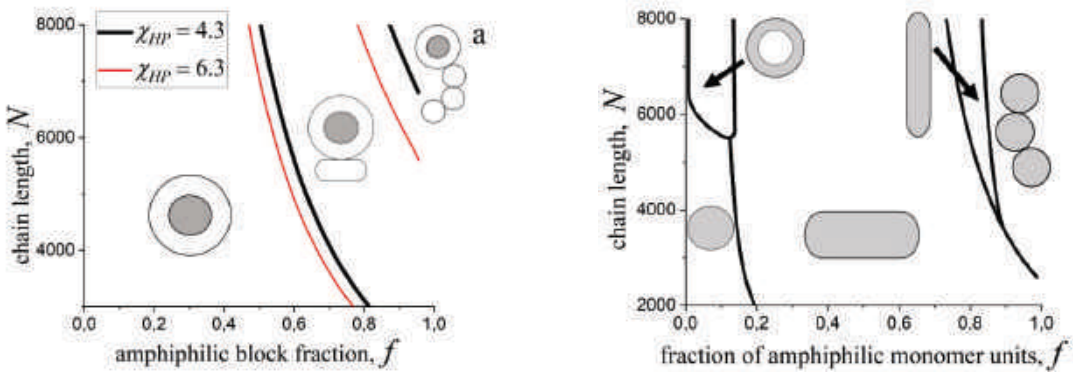


Рисунок 2. Морфологические диаграммы одиночной молекулы диблок-сополимера в зависимости от доли амфифильных звеньев *f* и длины основной цепи *N* [2].

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект 19-03-00988.

Литература

1. Larin D.E., Glagoleva A.A., Govorun E.N., Vasilevskaya V.V. Morphological diagram of amphiphilic *H-graft-P* macromolecules in poor solvent: Theory and computer experiment // Polymer. – 2018. – Vol. 146. – P. 230-241.
2. Pavlenko S.A., Larin D.E., Govorun E.N. Self-assembly of hydrophobic–amphiphilic diblock copolymers in solution // J. Phys.: Condens. Matter. – 2022. – Vol. 34. – 125001.

УДК 546.93:546.97:577.114:615.281.9

МЕХАНИЧЕСКИЕ, АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ И АНТИПРОЛИФЕРАТИВНЫЕ СВОЙСТВА ИРИДИЙ- И РОДИЙСОДЕРЖАЩИХ ХИТОЗАНОВЫХ ПЛЁНОК

Годзишевская А.А., Курасова М.Н., Критченков А.С.
Российский университет дружбы народов
E-mail: kovalevskaya2804@mail.ru

Ключевые слова: хитозановые плёнки, родий, иридий, механические свойства, антибактериальная активность, антипролиферативная активность.

Хитозан – природный нетоксичный и биосовместимый с тканями живых организмов полисахарид, обладающий антимикробной активностью. Изготовление плёнок является одним из перспективных направлений в химии хитозана, и можно отметить, что нарастает интерес к этой области науки. Плёнки обладают большим спектром свойств, в зависимости от их структуры и состава. Включение в состав плёнки ионов, а также наночастиц металлов приводит к увеличению антибактериальной и антипролиферативной активности [1,2].

Механические свойства плёнок оценивались относительно двух параметров: предел кратковременной прочности σ_b и относительная деформация пленки до разрыва ε_b. Для родийсодержащих и иридийсодержаших образцов оба показателя линейно падают при увеличении концентрации металла в плёнке, что может быть связано с уменьшением концентрации полимера (хитозана) в указанных образцах. Более того хотелось бы отметить, что иридийсодержащие образцы, за исключением BX3GlyIr 0,2:1, характеризуются более высокими механическими свойствами, чем родийсодержащие образцы. Таким образом можно сделать вывод о том, что природа металлоцентра влияет на механические свойства плёнок.

Таблица 1. Механические свойства плёнок

Шифр	σ_b, MPa	ε_b, %
BX3GlyRh 0,1:1	38.36±1.35	37.12±1.11
BX3GlyRh 0,2:1	33.23±1.16	31.10±1.01
BX3GlyRh 0,5:1	26.61±1.03	25.14±1.07
BX3GlyRh 1:1	20.70±1.10	21.22±1.01
BX3GlyIr 0,1:1	45.21±1.55	44.73±1.13
BX3GlyIr 0,2:1	24.17±1.14	24.03±1.17
BX3GlyIr 0,5:1	36.52±1.21	34.39±1.35
BX3GlyIr 1:1	28.43±1.22	28.11±1.12

Зафиксировано, что плёнки содержащие родий (III) и иридий (IV) проявляют антибактериальную активность. При повышении концентрации металла антибактериальная активность закономерно возрастает. Однако диаметр ингибирования плёнок на основе иридия (IV) примерно в 1,2 (Staphylococcus aureus) и в 1,3 (Escherichia coli, кроме концентрации 0,01:1) раза больше, чем у образцов соответствующих плёнок на основе родия(III). Этот факт позволяется сделать вывод о том, что иридиевые плёнки обладают большей антибактериальной активностью, чем соответствующие родиевые плёнки.

Антипролиферативная активность металлосодержащих плёнок выраженно зависит от концентрации металла и примерно одинакова как в случае родия (III), так и в случае иридия (IV). Образцы с наиболее высокой концентрацией металла проявляют максимальную антипролиферативную активность, которая по мере уменьшения концентрации металла снижается. Антипролиферативная активность исследуемых образцов обусловлена содержанием родия (III) и иридия (IV) и практически не зависит от природы металлоцентра.

Литература

1. Guilin Guana, Linan Zhangb, Antibacterial properties and mechanism of biopolymer-based films functionalized by CuO/ZnO nanoparticles against Escherichia coli and Staphylococcus aureus Journal of Hazardous Materials 402 (2021) 123542
2. Y.Wang, Zhang, Zhang, & Li, Characterisation and cooperative antimicrobial properties of chitosan/nano-ZnO composite nanofibrous membranes Food Chemistry 2012, Pages 419-427

УДК 543.55

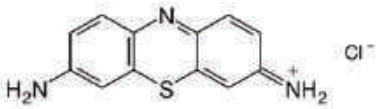
НОВЫЕ ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗОВАННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИТИОНИНА ИЗ СРЕДЫ ГЛУБОКОГО ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

Гойда А.И.
Казанский (Приволжский) федеральный университет
E-mail: a.goida@mail.ru

Ключевые слова: электрополимеризация, электрохимические сенсоры, вольтамперометрия, политионин, глубокие эвтектические растворители.

Для обеспечения конкурентоспособности электрохимических методов анализа необходим постоянный поиск новых модифицирующих покрытий сенсоров и биосенсоров для определения широкого круга аналитов с разнообразными свойствами и жесткими требованиями к минимальным определяемым концентрациям. В настоящее время исследования в области электрохимических сенсоров уделяют широкое внимание к использованию электрополимеризации для получения новых редокс-активных материалов и гибридных покрытий, демонстрирующих улучшенные аналитические и операционные характеристики при определении аналитов в интересах медицины, экологии и фармакологии. Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) – это смеси органических компонентов, обладающие низкой температурой плавления, применяемые в химическом анализе как растворители, экстрагенты, диспергатор наноматериалов. Они позволяют получать проводящие и электроактивные полимеры, включая их композиции с наноматериалами, для электроосаждения сплавов металлов, создания суперконденсаторов и химических источников тока, сорбции и хранения газов, доставки лекарств. К достоинствам ГЭР относят их высокую солюбилизирующую способность, низкую токсичность, потенциальную совместимость с традиционными протоколами электрополимеризации и электроанализа, способность к биоразложению. Как растворители ГЭР являются химически «настраиваемыми»: варьируя компоненты ГЭР и их соотношение, можно получать смеси с разными физико-химическими свойствами согласно цели их применения.

В данной работе была впервые изучена электрополимеризация тионин хлорида (1) – красителя фенотиазинового ряда – из среды ГЭР на основе глюкозы, воды и моногидрата лимонной кислоты.



(1)

Компоненты ГЭР смешивали в молярном соотношении 1:5:1 (глюкоза : вода : моногидрат лимонной кислоты) и далее подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 мин. Концентрация тионина в среде для электрополимеризации составляла 0.12 М. На рабочую поверхность печатного графитового электрода на поликарбонатной основе капельно наносили 100 мкл ГЭР, содержащего мономер тионина. Для выбора рабочих условий проведения электрополимеризации варьировали концентрацию мономера, режим электрополимеризации, скорость и число циклов сканирования потенциала (для потенциодинамического режима). После электрополимеризации электрод переносили в водный буферный раствор и далее регистрировали циклические вольтамперограммы. Для сравнения использовали стандартную методику электрополимеризации тионина из водной среды. По сравнению с ней пики окисления-восстановления красителя на вольтамперных кривых покрытий, полученных в ГЭР, были лучше разрешены. Наблюдались две пары пиков, отнесенные к мономерной и полимерной формам тионина. Абсолютные значения токов пика покрытия из ГЭР были ниже по сравнению с сигналами, полученными из водной среды. При многократном циклировании пики политионина, полученного из ГЭР, стабилизировались к 7 циклу. Были определены электрохимические характеристики политионина, синтезированного из водной среды и ГЭР. Наклоны зависимостей потенциалов редокс-пиков от pH для мономерной и полимерной форм тионина из среды ГЭР были близки к нернстовскому наклону 59 мВ, что свидетельствует о равном числе протонов и электронов, участвующих в электрохимической реакции. Более высокий наклон для политионина из водной среды (79 мВ) связан, по-видимому, с неравновесным состоянием полимерного покрытия. По зависимости токов пика от скорости сканирования потенциала в билогарифмических координатах для электродов, покрытых политионином из ГЭР, установлен сорбционный характер лимитирующей стадии электродной реакции для катодных пиков (тангенс наклона зависимости близок к 1.0) и смешанный диффузионно-сорбционный (наклон между 0.5 и 1.0) для анодных пиков. Аналогичная зависимость для политионина, синтезированного из водной среды, свидетельствовала о смешанном диффузионно-адсорбционном контроле. Покрытия политионина из ГЭР обладают хорошими перспективами применения в составе электрохимических сенсоров, ДНК-сенсоров, в том числе с использованием полимерных покрытий с молекулярными отпечатками.

УДК 667.6

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ОТВЕРЖДЕНИЯ АЛКИДНО-СИЛОКСАНОВОГО ОЛИГОМЕРА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ ПОКРЫТИЙ

Голубев А.А.[1], Федякова Н.В.[1], Курбатов В.Г.[2]
[1] Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
[2] Институт проблем химической физики РАН
E-mail: golubev.a.a@muctr.ru

Ключевые слова: алкидные олигомеры, полиорганосилоксановые олигомеры, покрытия, физико-механические свойства, отверждение.

Модификация алкидных олигомеров кремнийорганическими соединениями позволяет получать покрытия с повышенными защитными и физико-механическими свойствами, а также стойкие к резкому перепаду температур в области от -50 до 50°С [1]. Однако, свойства получаемого покрытия зависят ряда факторов таких, как способ модифицирования, режим отверждения, структура и соотношение исходных олигомеров. Ввиду этого актуальным является исследование влияния способа модифицирования, алкидного олигомера, структуры исходных олигомеров, а также режима отверждения на физико-механические и эксплуатационные свойства покрытий.

В работе были использованы алкидные олигомеры с различной жирностью (40 и 60 %) и кислотным числом (20, 40, 60 мгКОН/г). Модификация алкидных олигомеров проводилась полиорганосилоксановым олигомером на основе фенилтрихлорсилана, модифицированного бутанолом). Модификация алкидного олигомера выполнялась физическим методом, путем смешения растворов алкидного и полиорганосилоксанового олигомера. По второму способу модификации проводилась сополиконденсация алкидного олигомера с полиорганосилоксаном. Соотношение между алкидным и полиорганосилоксановым олигомером составляло 1:1 по массе. Отверждение олигомеров осуществлялось при 25°С в течение 7 суток, при 80°С в течение 2 часов, при 140°С – 1 час, при 200°С – 30 мин. Отверждение алкидно-силоксановых лаков осуществлялось как в присутствии сиккатива (октоат кобальта и октоат марганца; количество сиккатива рассчитывалось исходя из жирности), а также в его отсутствии.

Исследованы физико-механические свойства покрытий, получаемых двумя разными способами. В случае смешения растворов алкидного и полиорганосилоксанового олигомера высокие эксплуатационные свойства покрытий на их основе достигается при температуре отверждения выше 140°С. Полученные алкидно-силоксановые покрытия имеют повышенную твердость относительно исходного алкидного покрытия.

Покрытия на основе алкидно-силоксанового олигомера, полученного сополиконденсацией двух пленкообразующих веществ обладают более высокими физико-механическими свойствами, чем в случае физического смешения. Полученный алкидно-силоксановый олигомер способен отверждаться при комнатной температуре за счет реакции окислительной полимеризации по двойным связям в жирнокислотных остатках алкидного олигомера. Присутствие сиккатива влияет на скорость отверждения и физико-механические свойства покрытий в случае невысоких температур сушки. При температуре отверждения выше 140°С влияние сиккатива нет, либо оно незначительное.

Изучено влияние жирности алкидного олигомера на процесс синтеза и свойства получаемых покрытий при модифицировании полиорганосилоксаном. Жирность алкида влияет на вязкость системы при проведении сополиконденсации. Вязкость при использовании жирного алкидного олигомера нарастает медленнее, что может быть связано с меньшей концентрацией реакционноспособных групп. При этом Длинная цепь жирной кислоты оказывает пластифицирующее действие, и вязкость при модификации жирных алкидов нарастает дольше. Модифицированные жирные алкидные олигомеры обладают повышенной способностью к высыханию на воздухе, повышенным блеском покрытий, но более низкой твердостью относительно алкида средней жирности. Более низкая относительная твердость для продуктов модификации жирных алкидных олигомеров, обусловлена большим содержанием подвижных жирнокислотных остатков в молекуле и как следствие более высокой эластичностью. Покрытия на основе алкидно-силоксанового олигомера с жирностью 40% имеют высокие значения твердости, обладают стойкостью к тепловому воздействию и УФ-излучению.

Определено влияние кислотного числа исходной алкидной смолы на свойства получаемых алкидно-силоксановых покрытий. Алкидно-силоксановые покрытия, полученные на основе алкидов с высоким кислотным числом, обладают повышенной твердостью. Однако, такие покрытия имеют более низкую стойкость к действию повышенных температур и УФ-излучению.

Литература

1. Murillo, E.A. Synthesis and characterization of hyperbranched alkyd resins based on tall oil fatty acids / E.A. Murillo, P.P. Vallejo, B.L. Lopez // Progress in Organic Coatings. – 2020. – Vol. 69, iss. 3. – P. 235-240.

УДК 544.777

ФИЗИЧЕСКОЕ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Голубков С.С.[1,2], Третьяков И. В.[2], Полежаев А.В.[1,2], Морозова С.М.[2]
[1] *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несменяова РАН*
[2] *Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана*
E-mail: GolSerg97@yandex.ru

Ключевые слова: полимерные наночастицы, коллоидное гелеобразование.

Экструзионная 3D-печать является простой и масштабируемой технологией для получения объектов сложной геометрии с заданным распределением компонентов по объёму [1]. Однако, для материалов, которые могут быть использованы в качестве чернил для экструзионной 3D печати, существуют определенные реологические требования – наличие тиксотропных свойств. Гели, основанные на физическом взаимодействии между наночастицами, перспективны в качестве основы для чернил. Данная работа направлена на изучение особенностей формирования физических гелей на основе наночастиц различной формы и природы.

В качестве отрицательно заряженных частиц были использованы коммерчески доступная водная дисперсия нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) и синтезированный нами латекс на основе 1H,1H,5H-октафторпентил метакрилата (Флу). В качестве положительно заряженных частиц использовали водный раствор N1,N1,N1,N5,N5,N5-гексаэтилпентан-1,5-диаммоний дибромида (ИЖ) и синтезированный латекс на основе этилметакрилата (ЭтМА). Размер частиц составил 66 нм для ЭтМА и 39 нм для Флу. Дзета потенциал для ЭтМА был равен 47 мВ., а для Флу составил -77 мВ.

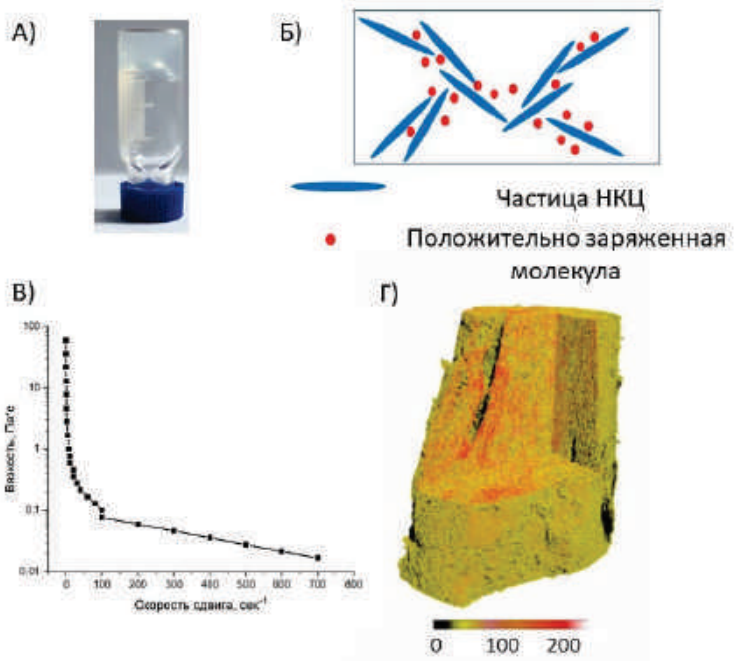


Рисунок 1. А) Филп-тест геля на основе НКЦ и диаммонийной соли. Б) Принципиальная схема коллоидного гелеобразования НКЦ и диаммонийной соли. В) Реологические свойства полученного геля. Г) Нанотомографическое изображение данного геля, высушенного с помощью лиофильной сушки

Комбинируя в различных соотношениях положительно и отрицательно заряженные были построены диаграммы состояния для 4х систем: 1) НКЦ-ИЖ, 2) НКЦ-Флу, 3) Флу-ИЖ и 4) Флу-ЭтМА. Формирование геля при определенном соотношении компонентов определялось методом флип-теста)рис. 1а,б). Тиксотропное поведение было подтверждено реологическими исследованиями (рис. 1в). Так для системы НКЦ-ИЖ было показано, что при сдвиге 0,01 1/с вязкость составляла 700 Па*с, а при сдвиге 100 1/с – 0,09 Па*с. Особенности строения различных гелей, в том числе пористость и фрактальная размерность, были исследованы на основе данных нанотомографического анализа (рис. 1г).

Благодарность
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-79-20113) и с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ.

УДК 678

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА НА АДГЕЗИЮ МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕР

Гончаренко Д.В., Ядыкин В.К., Ларионова Т.В., Бобрынина Е.В.
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
E-mail: honcharenkodmitry@gmail.com

Ключевые слова: адгезия, лазерная обработка поверхности, металл-полимерный слоистый композиционный материал, термоэластопласт.

Композиты со структурой металл-полимер уже давно зарекомендовали себя как незаменимый материал во многих областях человеческой жизни. Например, использование биосовместимых полимеров в связке с металлом позволяет создавать прочные импланты, за счет металлической основы и высокой степенью остеоинтеграции за счет покрытия полимером [1]. Но чаще используются металл-полимерные слоистые композиционные материалы (МПС), состоящие из чередующихся слоев металла и полимера, использующихся в качестве конструкционного материла, самым известным примером которого является часть фюзеляжа Airbus A380 из GLARE [2]. Такая структура обеспечивает значительное снижение скорости роста трещин. При зарождении трещины в одном из слоев на границе раздела, ее рост замедляется, и этот эффект продолжается до появления трещины в следующем слое. По схожему механизму МПС рассеивают вибрационные колебания, благодаря чему могут занять значительное место на рынке демпфирующих материалов. Для этого, в качестве полимеров рационально использовать эластомеры, позволяющие значительно повысить эффективность гашения вибраций.
Наибольший вклад в фактические свойства слоистого композита вносят две основные составляющие: свойства его отдельных компонентов и адгезия между ними. С увеличением адгезии энергия необходимая для зарождения трещины на границе металл-полимер увеличивается, что позволяет увеличить как прочность, так и трещиностойкость материала. В качестве модификации поверхности зачастую используется повышение шероховатости, для чего могут использоваться самые разные подходы: химическое травление, электрохимические травление, пескоструйная обработка, абразивная обработка и т.д. Сейчас появляются работы, исследующие возможность повышения адгезии с помощью лазерной обработки металла [3].

Образцы были изготовлены из 2 пластин алюминиевого сплава Д16АМ толщиной 0.5 мм соединённых между собой пленкой термопластичного полиуретана (ООО «НПФ «Витур»), толщиной 0,1 мм, методом горячего прессования. Образцы представляли собой соединенные внахлест полоски шириной 10 мм, и длиной 10 мм. Поверхность нахлеста была обработана ИК лазером. Обработка проводилась со скоростью 1 м/с, при частоте 30 кГц, мощности 10 Вт и проценте заполнения по площади от 10, до 100 %. Механические испытания на сдвиговую прочность проводились на разрывной машине Zwick//Roell Z050 с постоянной скоростью деформации 1 мм/мин.

В результате, было установлено, что в пределах заполнения от 10 до 100 % прочность быстро возрастает до значения в 50 %, после чего кривая выходит на насыщение. При этом, прочность без обработки составила 0,05 МПа, а при 10 %, выросла до 2.2 МПа. С увеличением заполнения до 50 % прочность достигла 4,5 МПа. Изучение поверхности с помощью СЭМ показало, что места засветки лазерным лучом представляют собой кратер с застывшим потоком и каплями металла, по краям от эпицентра. Такая структура значительно увеличивает шероховатость, что и приводит к росту адгезии. При значениях заполнения поверхности ниже 50 %, остаются участки необработанного алюминия, после 50 % значительного изменения шероховатости не происходит, и как следствие, прироста адгезии не наблюдается.

Благодарности
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90080 и гранта Президента Российской Федерации МК-1579.2022.4

Литература

1. A. Trauth, Interface characterization of hybrid biocompatible fiber-metal laminates after laser-based surface treatment / A. Trauth, C. Lohr, B. Lallinger, K.A. Weidenmann // Composite Structures. – 2022. – Vol. 281.
2. E. Hombergsmeier. Development of advanced laminates for aircraft structures. Proceedings of 25th International Congress of the Aeronautical Sciences. 3-8 September, Hamburg, Germany, 2006.
3. Nassier.A. Nassir, Experimental and numerical characterization of titanium-based fibre metal laminates / Nassier.A. Nassir, R.S. Birch, W.J. Cantwell, D. Rico Sierra, S.P. Edwardson, G. Dearden, Z.W. Guan // Composite Structures. – 2020. – Vol. 245.

УДК 678.7:541.6

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЗОМОРФНЫХ СВОЙСТВ ЦИАНОБИФЕНИЛЬНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С ЦЕНТРАЛЬНЫМ ЗВЕНОМ, СОДЕРЖАЩИМ УРЕТАНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

Горбачев С.А.[1,2], Зуев В.В.[1]
[1] Национальный Университет ИТМО
[2]Военно-медицинская Академия им. С.М. Кирова
E-mail: stas89755@mail.ru

Ключевые слова: уретаны, димеры, олигомеры, линейные, гребнеобразные, звездообразные, click chemistry, водородные связи, смектический мезоморфизм.

В последнее время большой интерес ученых связан с жидкокристаллическими соединениями, которые представляют собой обширный класс новых материалов [1]. Такой интерес к жидкокристаллическим олигомерам связан с возможностью использования таких структур в качестве модельных систем для понимания гораздо более сложноустроенных и трудных для исследования жидкокристаллических (ЖК) полимеров и биологических систем. Многие биологические системы, например мышечные ткани, способны формировать жидкокристаллическое состояние, изучение которых представляет большой интерес.

Для формирования жидкокристаллического состояния необходимо ввести жесткоцепные структурные элементы, одним из таких элементов является цианобифенил. С наличием такого структурного элемента как цианобифенил, связан первоначальный прогресс в развитии коммерческих ЖК материалов. Уретановый фрагмент позволяет ввести в потенциально ЖК соединения фрагмент, обеспечивающий формирование межцепных водородных связей, что позволяет существенно стабилизировать ЖК состояние, обогатить его фазовую природу. Синтез димеров в соответствии с теоретическим рассмотрением Flory, позволяет на индивидуальных соединениях моделировать поведение полимерных и биологических систем [2-3].

В данной исследовании был синтезирован набор ЖК олигомеров, полученных из 1,6-гексаметилендиизоцианата и его двух- или тримеров (уретдиона, биурета или изоцианурата) и гидроксиалкилированных цианобифенилов. Мезоморфные и оптические свойства полученных ЖК олигомеров были исследованы методами ИК, ЯМР спектроскопии и поляризационной оптической микроскопии. На мезоморфные свойства решающее влияние оказала структура центрального ядра (уретана, уретдиона, биурета или изоцианурата). 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 °С), что препятствует формированию стабильной ЖК фазы. В тоже время низкомолекулярные аналоги являются потенциально смектогенными (формируют структуру смектика С), что отличает их от традиционных производных цианобифенилов, которые являются нематогенными.

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, Geoffrey 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 546.881

МЕТАЛЛО-КОМПЛЕКС-ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ ВАНАДИЯ, СВЯЗАННОГО В ПОЛИМЕРЕ ВФК С РАЗЛИЧНЫМИ СОПОЛИМЕРАМИ

Горкуша Г.В.[1,2], **Литосов Г.Э.**[1], **Рузанов Д.О.**[2]
[1] *Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)*
[2] *Институт высокомолекулярных соединений РАН*
E-mail: grigorygor2014@yandex.ru

Ключевые слова: ванадий, антигликемическое действие, ВФК, полимеры.

Металлополимеры являются интенсивно исследуемым классом полимеров. Интерес к ним обусловлен уникальным сочетанием в одной макромолекуле свойств органических и неорганических компонентов, что обеспечивает им широкий спектр разнообразных свойств. [1]. Они являются объектом изучения в медицинской и фармацевтической химии [2]. Найдено, что ванадийорганические комплексы (2-е поколение медицинских препаратов) проявляют большую биоэффективность по сравнению с простыми неорганическими солями ванадия (1-е поколение) как *in vitro,* так и *in vivo.*

В докладе будут представлены результаты работ по синтезу и изучению строения новых нанокомпозитов на основе ванадиевого комплекса $K_4[(VO)_2Citr_2]\cdot 4H_2O$ и водорастворимых сополимеров винилфосфоновой кислоты (ВФК) с азотсодержащими сополимерами.

Разработана методика синтеза получения водорастворимых нанокомпозитов. Результаты ИК-спектроскопии, UV-vis-спектроскопии, XRD и элементного анализа указывают на устойчивый состав, как полимерной матрицы, так и биядерного наноразмерного комплекса ванадия, связанными в композите слабыми ковалентными связями и переменным составом, зависящем от содержащихся ВФ групп в составе полимера, на рис.1 представлен фрагмент возможного типа связывания в композите.

Уникальность объектов в том, что наноразмерные композиты такого типа, связанные с водорастворимыми полимерами способны как совместно выделяться в сухом виде, так и растворяться с медленной диссоциацией при переходе в растворитель с образованием отдельных молекул и ионов. Результаты исследования доказывают предположение, что образование полимерного комплекса с P–O–V-связью может быть устойчивым в водной и физиологической средах, что обеспечит пролонгированное действие биологически активных нанокомпозитов ванадия, проявляющих в том числе антигликемическую активность [3].

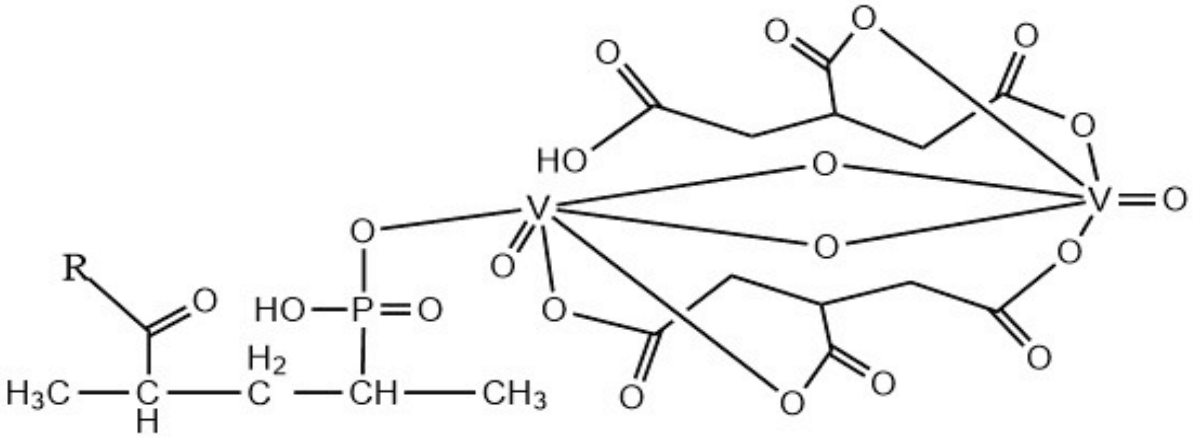


Рисунок 1. Возможный тип связывания в композите

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание 0785.00.X6019).

Литература

1. Помогайло А.А., Джардималиева Г.И. Металлополимерные гибридные нанокомпозиты. // М.: Наука, 2015., 494 с.
2. Miller K.P., Wang L., Benicewicz B.C., Decho A.W. //Chem Soc. Rev. 2015 V. 44 № 21 P. 7787–7807.
3. Г.В. Горкуша, Г.Э. Литосов, Д.О. Рузанов. Комплексы ванадия с углеводами и спиртами. // ЖОХ, 2021, том 91, № 9, с. 1453–1458.

УДК 66.081

ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ МЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА.

Горшкова М.Ю. Ванчугова Л.В., Волкова И.Ф., Григорян Э.С., Валуев Л.И.
Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН
E-mail: mgor@ips.ac.ru

Ключевые слова: гидрогели, полиакриламид (PAAm) / полидиэтилакриламид, альгината натрия, системы доставки лекарственных веществ

В настоящее время полимеры находят широкое применение для создания продуктов биомедицинского назначения, в том числе систем доставки лекарственных веществ (ЛВ). Такие системы обеспечивают снижение побочных эффектов ЛВ, повышение их стабильности и могут придавать ЛВ новые свойства, например усиление избирательности действия, преодоление биологических барьеров. Полимерные гидрогели, набухшие в воде сетчатые структуры, представляют собой один из наиболее распространенных видов носителей. Гидрогели могут быть получены при синтезе полимеров путем создания структур сшитых ковалентными связями, либо за счет образования сеток солевых или водородных связей между цепями полимеров. Ранее нами были получены и исследованы как гели на основе ковалентно-сшитых полиакриламида (PAAm) / полидиэтилакриламида (PDEAAm), так и гели природного полимера - сшитого солевыми связями альгината натрия (Na-Alg) [1-2]. Создание гибридных гидрогелей, сочетающих в одной системе два типа сеток, представляется перспективным подходом, расширяющим возможности изменения свойств системы желаемым образом. В подобных системах могут быть использованы как природные, так и синтетические полимеры. Цель настоящей работы заключалась в получении новых двухкомпонентных гидрогелей на основе сеток ковалентно сшитых (PAAm) / (PDEAAm), полученных в присутствии альгината натрия, с последующим формированием ионной сетки; изучении свойств гибридных гелей и возможности их применения в качестве носителей ЛВ. Структура гелей была изучена методами ИК-Фурье и электронной сканирующей спектроскопии. Показано, что введение альгината натрия в акрилатные гели с последующим его сшиванием ионами металлов приводит к значительному изменению структуры и свойств гидрогелей. Изучено влияние ряда факторов – типа синтетического полимера, соотношения компонентов, плотности сетки как ковалентной, сформированной при синтезе полимеров, так и ионной на свойства системы: степени набухания, емкости по отношению к ЛВ и скорости высвобождения ЛВ в модельные среды (физиологический раствор). В качестве ЛВ был использован лидокаин, обладающий местным обезболевающим, противовоспалительным действием, применяемый в качестве вспомогательного средства при терапии COVID-19 [3].Наличие ионной сетки в смешанных гелях проявлялось по-разному для PAAm и PDEAAm гелей. Так для гелей на основе PAAm, введение Na-Alg привело к некоторому замедлению достаточно быстрого выделения LDC. Наблюдаемое уменьшение скорости выделения ЛВ хорошо согласовалось с данными о степени набухания гелей - чем ниже степень набухания геля, тем медленнее выделялось ЛВ – т.е. скорость определялась диффузией ЛВ из пор геля. В случае гелей на основе DEAAm введение Na-Alg приводило к ускорению выделения LDC, причем скорость выделения зависела от плотности сшивки полисахарида [4].Полученные результаты показывают, что создание гибридных гелей, построенных на сетках разного типа, позволяет регулировать структуру системы в целом, изменяя желаемым образом такие ее свойства как стабильность, степень набухания, регулировать емкость гидрогелей по отношению к ЛВ и скорость его высвобождения.

Благодарность
Авторы выражают благодарность И. М. Шелониной (АО «Институт пластмасс», г. Москва) за измерение ИК-спектров и Арине Заикиной (ООО «Тескан», Санкт-Петербург).

Литература

1. Valuev I. L.. Gorshkova M. Yu., Vanchugova L. V., Valuev L. I. // Polymer Science, Series A – 2019 – 61 – C. 287
2. Gorshkova M. Yu., Volkova I. F., Vanchugova L. V., Valuev I. L., Valuev L. I. // Applied biochemistry and microbiology – 2019 – 55 - C. 371.
3. Finnerty D. T., Buggy D. J. // A novel role for lidocaine in COVID-19 patients? Br. J. Anaesth. - 2020;125(4):e391-e394. doi: 0.1016/j.bja.2020.07.015.
4. Gorshkova M.Y., Vanchugova L.V., Volkova I.F., Obydennova I.V., Valuev I.L. and Valuev L.I. Novel mucoadhesive carriers based on alginate-acrylamide hydrogels for drug delivery // Mendeleev Commun., 2022 – 32 – P.189–191

УДК 544.476:661.183.123.2

ЭНТЕРОСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПЕКТИНОВЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ ДЛЯ ТЕРАПИИ ЗАБОЛЕВАНИЙ ГЕПАТОБИЛИАРНОЙ СИСТЕМЫ

Горшкова Р.М.[2,3], **Слободова Д.А.**[1,2,3], **Рахимов И.Ф.**[4], **Халков Д.Х.**[4], **Новоселов Н.П.**[3]
[1] *ООО «МЕЗОН»*
[2] *НОЦ «Физхимбиофарм» Государственного университета «Дубна»*
[3] *СПбГУПТД*
[4]*Институт химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан*
E-mail: gorshkova.raisa@gmail.com

Ключевые слова: пектиновые вещества, микрогель, олигосахариды, гепатобиллиарная система.

Органы гепатобилиарной системы играют важнейшую роль в организме человека, принимая непосредственное участие в большинстве обменных процессах, включающих усвоение белков, жиров и углеводов, функционирование тонкого кишечника, обезвреживание токсинов. Состояние этой системы влияет не только на здоровье, но и на жизнь человека.

Одним из главных мероприятий при терапии заболеваний гепатобилиарной системы является борьба с интоксикацией. При этом крайне нежелательно использование лекарственных препаратов, поступающих в печень и значительно повышающих метаболическую нагрузку на гепатоциты. Поэтому актуальную задачу представляет поиск и создание препаратов природного происхождения, обладающих сорбционными свойствами по отношению к билирубину. Перспективными веществами, обладающими выраженными энтеросорбционными свойствами, являются пектиновые полисахариды. Сорбционная способность данных веществ зависит от их физико-химических параметров, которые во многом определяются происхождением пектинов. В связи с этим целью настоящей работы явилась оценка сорбционной способности пектиновых полисахаридов по отношению к билирубину.

Изучена сорбционная, гепато- и алкопротекторная активность пектиновых полисахаридов: пектиновых веществ (ПВ) и микрогеля (МГ), полученных при помощи разработанного метода комбинированного фракционирования из вторичной фитомассы: свекловичного жома, альбедо помело и корзинок подсолнечника. Преимущество метода заключается в объединении стадий гидролиз-экстракции растительного сырья и фракционирования раствора-гидролизата, а также сокращении продолжительности контакта пектиновых макромолекул с гидролизующим агентом, что позволяет предотвратить их деградацию и сохранить оптимальные физико-химические параметры и свойства.

В условиях in vitro была исследована сорбционная способность пектиновых полисахаридов, полученных по разработанной технологии, по отношению к билирубину. Было установлено, что максимальной связывающей активностью обладают МГ и ПВ корзинок подсолнечника (МГ-КП и ПВ-КП). На модели экспериментального поражения печени, вызванного введением четырёххлористого углерода, была проведена оценка гепатопротекторного действия пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника. Образцы ПВ-КП и МГ-КП вводили экспериментальным животным в дозах от 10 до 250 мг/кг. Было установлено, что введение пектиновых веществ и микрогеля в дозе 10 мг/кг массы тела не влияет на биохимические показатели в сыворотке крови. Увеличение дозы от 50 до 250 мг/кг привело к дозозависимому уменьшению активности аланинаминотрансферазы (АЛТ) и аспартатаминотрасферазы (АСТ), а также уровня общего и прямого билирубина.

Для оценки профилактического эффекта пектиновых полисахаридов, МГ-КП и ПВ-КП вводили экспериментальным животным на протяжении трёх недель до тетрахлорметановой интоксикации. Установлено, что предварительное введение МГ-КП и ПВ-КП привело к меньшему повреждению печёночной ткани, на что указывала менее выраженная активность АЛТ и АСТ и низкий уровень билирубина.

Таким образом, пектиновые полисахариды корзинки подсолнечника обладают выраженными дозозависимыми гепатопротекторными лечебными эффектами при экспериментальной тетрахлорметановой интоксикации. Наибольшая лечебная эффективность наблюдается после использования полисахаридов в максимальной дозе.

УДК 544.7

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АДАПТАЦИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛОВ В АНАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ДЛЯ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И МЕДИЦИНЫ

Горячева О.А.
Саратовский Государственный Университет им. Н.Г. Чернышевского
E-mail: olga.goryacheva.93@mail.ru

Ключевые слова: поверхностно активные вещества, микроэмульсии, инкапсуляция, гидрофилиизация, нанокристаллы, амфифильные полимеры, квантовые точки.

Полупроводниковые нанокристаллы - квантовые точки (КТ) активно используются в различных отраслях технологии и науки. Электроника и энергетические комплексы, нефтегазовая промышленность применяют КТ из-за высокой стабильности кристалла в совместимости с уникальными оптическими свойствами. Узкие спектры флуорсеценции, высокая интенсивность испускания и вариабельность цвета свечения в комбинации с широкими спектрами поглощения даёт возможность заменить органические красители. Медицинские и аналитические направления требуют от КТ не только уникальных оптических свойств, но и растворения в воде, и способности к конъюгации. Использование различных полимерных материалов для модификации КТ позволяет упростить методики гидрофилизации. Амфифильные полимеры используются для получения инкапсулированных наночастиц для дальнейшей биоконьюгации.

Использование полимерных соединений в качестве поверхностно активных веществ (ПАВ) для создания мицелл в процессе гидрофилизации КТ влияет на структуру оболочек КТ и их коллоидной стабильность. Были рассмотрены несколько факторов, такие как длина и разветвлённость цепи. Так же сравнивали неионогенные ПАВ с АОТ. В процессе силанизации КТ использование АОТ приводило к самозарождению свободных ядер силики и их прикреплению к поверхности КТ, сам АОТ покрывал КТ, что сохраняло высокие флуоресцентные свойства КТ в воде, но покрытие было неравномерным и ζ-потенциал порядка – 15 мВ, то приводило к низкой коллоидной стабильности и последующей агломерации. Неионогенные ПАВ Brij L4, Brij L 93, Brij L 23 и Igepal® CO-520 различались длиной и разветвлённостью цепи. Применение Brij 93 привело к получению самой маленькой оболочки силики, полученной лигандным обменом без присоединения ПАВ к поверхности. Однако, покрытие не было однородным, а силанизированные КТ имеют тенденцию к агломерации и падению флуоресцентных свойств во времени, что говорит об образовании слишком маленькой неравномерной мицеллы. Стабильные силанизированные КТ были полученных с Brij L4 и Brij 23 и Igepal, однако слой силанизирующей оболочки оказался слишком велик при использовании Brij 23 и Igepal. Brij L4 позволил нарастить наиболее равномерную оболочку путём гидролиза и конденсации тетраэтоксисилана и линадного обмена с поверхностью КТ [1, 2].

Инкапсуляция КТ непосредственно в амфифильный полимер позволяет получить КТ в воде размером около 80 нм со стабильными флуоресцентными свойствами и способностью к биоконьюгации. Подобный метод гидрофилизации позволяет переводить в воду и биожидкости не только классические КТ состава CdSe/CdS, но и более неустойчивые нанокристаллы, такие как CuInS2/ZnS. Использование PMAO−Jeffamine M1000 в качестве гидрофильного агента обеспечивает стабильную структуру. Пригодную для использования в биоанализе [3].

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект № 21-73-10046.

Литература:

1. Goryacheva O. A. et al. Silanized luminescent quantum dots for the simultaneous multicolor lateral flow immunoassay of two mycotoxins //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2020. – Т. 12. – №. 22. – С. 24575-24584.
2. Goryacheva O. A. et al. Influence of particle architecture on the photoluminescence properties of silica-coated CdSe core/shell quantum dots //Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2022. – С. 1-13.
3. Speranskaya E. S. et al. Synthesis of hydrophilic CuInS2/ZnS quantum dots with different polymeric shells and study of their cytotoxicity and hemocompatibility //ACS applied materials & interfaces. – 2016. – Т. 8. – №. 12. – С. 7613-7622.

УДК 541.64

ПРИМЕНИМО ЛИ УРАВНЕНИЕ БАРКЕРА ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ?

Гофман И.В., Абалов И.В.
Институт высокомолекулярных соединений РАН
E-mail: gofman@imc.macro.ru

Ключевые слова: уравнение баркера, нанокомпозиты, полиэфирэфиркетон, полифениленсульфид, полиимид, полиамид.

Экспериментально исследована степень выполнения корреляционного соотношения модуля упругости E и линейного коэффициента термического расширения α полимерных материалов, описывае-мого уравнением Баркера [1], применительно к ряду полимер-неорганических композитов. Работы, проводившиеся ранее с целью проверки справедливости уравнения Баркера, показали, что уравнение, действительно, вполне адекватно описывает поведение широкого разнообразия монокомпонентных полимерных материалов в стеклообразном состоянии, причем, как материалов линейной структуры, так и сшитых систем. Представлялось интересным выяснить, насколько успешно прогностический потенциал уравнения Баркера может быть использован для оценки и прогнозирования свойств вновь разрабатываемых композитов на основе ряда термопластов с повышенной теплостойкостью. В качестве таковых использовались полиэфирэфиркетон, полифениленсульфид, термопластичные полиимиды различной структуры и полиамид-66. В ходе экспериментов определены значения E и α как для моно-литных образцов вышеперечисленных матричных полимеров, так и для композитов на их основе, а имен-но для «традиционных» композитных материалов, наполненных угле- и стекловолокном (Plastcom Slova-mid 66 CF 30 TS, Thermocomp RC 008 ESS, Solvay Technil A218V50, Thermocomp LC 008 EXQ и Thermocomp EC 006), и для ряда нанокомпозитов, полученных в результате введения в расплавы тех же полимеров разнообразных наночастиц: углеродных нанотрубок, нановолокон, наноконусов/дисков и гра-фена, оксидов циркония и церия, а также гидросиликатных нанотрубок со структурой галлуазита.

Оценены масштабы вариации каждой из вышеперечисленных характеристик, реализованной при переходе от матричного полимерного материала к композиционным системам различных типов. Показано, что корреляционное соотношение Баркера выполняется для композитов различных типов, сформированных на основе всех матричных термопластов, свойства которых, в свою очередь, могут быть описаны тем же уравнением.

Благодарность
Авторы выражают благодарность сотруднику ИВС РАН Г.В. Ваганову за помощь в приготовлении нанокомпозитных образцов.
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00068).

Литература

1. R. E. Barker Jr. An Approximate Relation Between Elastic Moduli and Thermal Expansivities. J. Appl. Phys. 1963, V. 34, № 1, p. 107-116.

УДК 541(64+515):547.39

АМФИФИЛЬНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ФТОРАКРИЛАТОВ: КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА

Григорьева А.О., Зайцев С.Д.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
E-mail: alexx.grigoreva@gmail.com

Ключевые слова: RAFT полимеризация, сополимеризация, контролируемый синтез, самоорганизация, амфифильные полимеры, мономолекулярные пленки.

Связь науки о полимерах с наукой о материалах требует синтеза различных полимерных структур для получения материалов с новыми свойствами. Эти свойства возникают из-за способности сложных архитектур демонстрировать существенно отличающееся поведение, а также способность к самоорганизации в структуры более высокого порядка [1]. Наиболее часто к самоорганизации склонны сополимеры, в которых в качестве гидрофобного фрагмента выступают фторированные мономерные звенья. Содержание фтора и его распределение вдоль цепи определяют свойства таких материалов [2].

В работе рассмотрено влияние строения фтор(мет)акрилатов на кинетические особенности их RAFT (со)полимеризации, состава, структуры фторсодержащих амфифильных сополимеров, а также pH и ионной силы субфазы на поверхностные свойства мономолекулярных пленок. Исследованы закономерности гомополимеризации 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил-акрилата (ОФПА) и 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилата (ГФИПА) в присутствие дибензилтритиокарбоната (БТК) и 2-циано-2-пропилдодецилтритиокарбоната (ЦПДТ) в качестве агента обратимой передачи цепи. Исследованы молекулярно-массовые характеристики полимеров методом гель-проникающей хроматографии. Структура полученных полимеров подтверждена методом MALDI-TOF MS.

Проведена сополимеризация ОФПА и ГФИПА с акриловой кислотой, трет-бутилакрилатом, N-винилпирролидоном, глицидилметакрилатом в присутствии низкомолекулярного (БТК или ЦПДТ) и высокомолекулярных RAFT агентов. Показаны условия получения статистических и градиентных сополимеров, синтезированы узкодисперсные амфифильные блок-сополимеры ОФПА, ГФИПА и ТФПМА с различной природой гидрофильных фрагментов.

Поведение полученных амфифильных сополимеров различной микроструктуры на границе раздела фаз вода/воздух исследовано путем анализа изотерм Ленгмюра. Описано влияние строения фторированного фрагмента, состава сополимера, pH и ионной силы субфазы на способность к самоорганизации. Получены мономолекулярные пленки методом Ленгмюра-Блоджетт. Наличие надмолекулярных структур подтверждено методом атомно-силовой микроскопии.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (номер проекта 0729-2020-0039).

Литература

1. Barner-Kowollik C. Handbook of RAFT Polymerization / C. Barner-Kowollik. – WILEY-VCH, 2008.
2. Bruno A. Controlled Radical (Co)polymerization of Fluoromonomers. Macromolecules, 2010, 10163–10184.

УДК 547

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА С ПРИРОДНЫМ БИОРАЗЛАГАЕМЫМ КОМПОНЕНТОМ

Григорьева Е.А.[1], Колесникова Н.Н.[1], Попов А.А.[1, 2], Ольхов А.А.[1, 2, 3]
[1] *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН*
[2] *Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова*
[3] *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН*
E-mail: raraavis171009@rambler.ru

Ключевые слова: полиэтилен, порообразующий агент, гидрокарбонат натрия, микрокапсулы, древесная мука, крахмал, биоразложение.

В данной работе предложено создание биоразлагаемых полимерных материалов на основе полиэтилена путём введения природного компонента и придания пористости. Данный подход позволяет обеспечить ускорение разложения материалов в условиях окружающей среды, что является допустимой альтернативой в случае невозможности проведения сбора и вторичной переработки отходов.

Образцы пористых композиционных материалов были получены методом экструзии. В качестве исходных компонентов использовались: матрица — полиэтилен низкой плотности (ПЭ), порообразующий агент — гидрокарбонат натрия (гид) либо микрокапсулы (МК) — полимерные капсулы сферической формы, размером 3-5 мкм, в которые заключён газ изобутан, а также природный компонент — в одном случае древесная мука хвойных и лиственных пород (ДМ), в другом — кукурузный крахмал (кр). Обе природные добавки в виде порошка с фракцией частиц до 100 мкм вводились в композиции в количестве 30 % масс. Гидрокарбонат натрия вводился в количестве 1,5 % масс., микрокапсулы — 6 % масс. Контрольным образцом являлся полиэтилен.

На первом этапе была проведена оценка физических свойств полученных материалов: плотности, пористости и средних диаметров пор. Величина плотности составила 0,76 — 0,37 г/см^3, что ниже величины плотности ПЭ, взятого в качестве контрольного образца (0,92 г/см^3). Результаты оптической микроскопии показали, что поры в структуре материалов закрытые, имеют сферическую форму, равномерно распределены по всему объёму. Во всех образцах преобладали поры диаметром до 0,20 мм.

Для оценки способности к биоразложению с образцами были проведены испытания на определение водопоглощения в течение 52 сут. и изменения прочностных свойств после натурных испытаний в почве открытого грунта, приготовленного в соответствии с ГОСТ 9.060-75 для лабораторных испытаний, в течение 6 мес. Результаты испытаний показаны в таблице 1.

Таблица 1. Результаты определения водопоглощения и изменения прочности образцов

Композиция	Водопоглощение, % (±0,5%)	Прочность исходная, σ, МПа (±0,2МПа)	Прочность, σ, МПа (±0,2МПа) после 6 мес. натурных испытаний	Изменение прочности, %
ПЭ	0,5	7,6	7,4	2,6
ПЭ+1,5%гид	10,1	4,1	3,6	11,5
ПЭ+1,5%гид+30%ДМ	33,5	3,1	2,6	15,8
ПЭ+1,5%гид+30%кр	32,0	2,3	1,7	26,1
ПЭ+5%МК	3,6	2,6	2,1	17,6
ПЭ+6%МК+30%кр	93,7	1,0	0,6	40,6

Образцы пористых композиционных материалов показали увеличенное водопоглощение по сравнению с контрольным образцом. По границам раздела фаз «полимер-наполнитель», а также поглощаемая сообщающимися порами и частицами наполнителя, вода проникает в толщу материала; обеспечиваются благоприятные условия для развития микроорганизмов. За период натурных испытаний у образцов композиционных материалов величина прочности понизилась. Макромолекулы полимера на поверхности, граничащей с порой или частицей наполнителя, более напряжённые, находятся в термодинамически неравновесном состоянии, подвижность их затруднена, связи деформируются. В таком состоянии, при условии воздействия факторов окружающей среды, легче происходит отрыв атома водорода различными акцепторами (кислород, соединения азота), легче происходит разрушение цепи полимера.

Благодарность
Выражаю благодарность в проведении исследования сотрудникам лаборатории физико-химии композиций синтетических и природных полимеров и центра коллективного пользования (ЦКП) «ИБХФ им. Н.М. Эмануэля» РАН и ЦКП «РЭУ им. Г.В. Плеханова».

УДК 541.64

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ И МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР В УСЛОВИЯХ КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Гришин Д.Ф.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского
E-mail: grishin@ichem.unn.ru

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

Контролируемая радикальная полимеризация является одним из наиболее эффективных инструментов направленного синтеза полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками, структурой и свойствами [1, 2]. Особый интерес, проявляемый к данному направлению полимерной химии, в основе которого лежит замена необратимого обрыва цепи на обратимый обрыв или обратимую передачу цепи, обусловлен исключительно широкими возможностями, которые данная методология открывает в плане целенаправленного регулирования молекулярно-массовых характеристик полимеров, их строения и структуры, а также физико-химических свойств [3, 4].

В настоящее время параллельно с активным развитием классических методологий контролируемого синтеза макромолекул: обратимое ингибирование с участием стабильных радикалов и их источников, обратимая передача цепи и перенос атома в присутствии металлокомплексов, особое внимание направлено на исследования в области 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. Предложены оригинальные инициаторы-регуляторы радикальной (со)полимеризации широкого круга виниловых мономеров, позволяющие проводить направленный синтез макромолекулярных структур, в том числе в присутствии кислорода воздуха в энергетически выгодных режимах в условиях как термического, так и фотоинициирования.

Проанализированы возможности контролируемой радикальной полимеризации в плане направленного синтеза ди-, три- и мульти-*блок*-сополимеров на основе широкого круга мономеров, а также других макромолекулярных структур, включая звездообразные полимеры, в том числе с использованием реакций сочетания.

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

Благодарность
Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00150) и при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. Jingjing Liu, Bin Liu. Living cell-mediated *in-situ* polymerization for biomedical applications // Progress in Polymer Science. – 2022. – Vol. 129. – Article number 101545.
2. 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.
3. Corrigan N., Jung K., Moad G., G.J. Hawker, K. Matyjaszewski, C. Boyer Reversible-deactivation radical polymerization (Controlled/living radical polymerization): From discovery to materials design and applications / // Progress in Polymer Science. – 2020. – Vol. 111. Article number 101311.
4. Grishin D.F., Grishin I.D. Mechanisms of Polymerization. Chapter II in monograph: “Polymeric Materials for Clean Water”. Springer. 2019. P. 7-58.

УДК 547.592.661.7

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕНОЛА СТИРОЛЬНОЙ ФРАКЦИЕЙ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА

Гурбанлы У.Р.[1], Гасанов А.А.[1], Расулов Ч.К.[2]
[1] *Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности*
[2] *Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана*
E-mail: gurbanli.ulviyya@mail.ru

Ключевые слова: фенол, ФЖПП, катализатор, арилалкилирование, *п*-арилалкилфенол.

В настоящее время интенсивное развитие промышленности полимерных материалов, используемых в различных отраслях народного хозяйства, способствует увеличению производства различных вспомогательных продуктов, без которых невозможна переработка полимеров в изделия, а также эксплуатация этих изделий [1,2].

В представленной работе приведены результаты исследовании реакции арилалкилирования фенола компонентами фракции 130-190°С продукта пиролиза (ФЖПП) в присутствии катализатора КН-30 и изучение влияния кинетических параметров на выход и селективность целевого продукта. Температуру реакции варьировали в интервале от 80 до 140°С, время реакции от 2 до 8 ч., мольное соотношение фенола к фракции 130-190°С продукта пиролиза от 1:1 до 1:3 моль/моль, количество катализатора от 4 до 5%. Найдены оптимальные условия получения пара-арилалкилфенола: температура 120˚С, продолжительность -5.5 час, мольное соотношение фенола к ФЖПП 1:3, количества катализатора -12% (на взятый фенол). При найденных оптимальных условиях выход *п*-арилалкилфенола на взятый фенол составляет 76.3%, а селективность -94.8% по целевому продукту. Хроматографические исследования ФЖПП до и после реакции арилалкилирования фенола показали, что в основном (91.5%) в реакцию вступают непредельные углеводороды (стирол, α-метилсторол, винилтолуол, инден). При этом, концентрация сторола в ФЖПП после реакции уменьшается от 32.18% до 3.42%, т.е. полученный *п*-арилалкилфенол на 95.0% состоит из *п*- α-метилбензилфенола. Поскольку в составе ФЖПП из непредельных углеводородов в основном содержатся 32.18% стирол. 5.95% α-метилстирол, 7.37% винилтолуол, 4.28% инден, реакция алкилирования протекает с ними.

Из алкилата ректификацией выделены *п*-арилалкилфенол и определены физико-химических показатели.

Таблица 4. Физико-химические характеристики и элементный состав п-арилалкилфенола

Образец	Температура кипения, ^{0}С/1333 Па	Показатель преломления, n_D^{20}	Плотность, г/см^3	Мол. масса	Элементный анализ, %				Функциональный состав, %	
					вычислено		найдено		ОН	
					С	Н	С	Н	вычислено	найдено
п-арилалкилфенол	160-180	1.5675	0.9736	200	84.8	7.1	84.2	6.8	8.6	8.3

На основе *п*-арилалкилфенола и уксусной кислоты синтезирован и испытан в качестве фотостабилизатора полистирола (ПС) 2-гидрокси-5-арилалкилацетофенон. Определены физико-химические показатели синтезированного *п*-арилалкилфенола и 2-гидрокси-5-арилалкилацетофенона.

Предложено использование арилалкилацетофенона в качестве ингибитора, повышающего антиокислительную стабильность ПС, используемого в условиях воздействия как теплового, так и солнечного излучения.

Литература

1. Чукичева И.Ю., Кучин А.В., Спирихин Л.В. Молекулярная тандемная перегруппировка при алкилирования фенола камфеном // Жор. Х, 2008, т. 44, №1, с.69-73.
2. Агаев А.А., Ширинова Х.И., Гараева И.Э. Получение 2,3,6-триметилфенолов алкилированием 2,3-и 2,5-диметилфенолов метанолом //Башкирский химический журнал, 2016, т. 23, №2, с. 8-13.

УДК 544.77

УЛЬТРАТОНКИЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ГИБКИХ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Гусарова Е.А.[1,2], Звягина А.И.[2], Радыгин К.О.[1], Александров А.Е.[2], Аверин А.А.[2], Тамеев А.Р.[2], Калинина М.А.[2]

[1] Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова
[2] Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
E-mail:liisagus@mail.ru

Ключевые слова: композитные покрытия, проводящие полимеры, гибкие фотовольтаические устройства.

В свете современных тенденций развития органической электроники особый интерес представляют ультратонкие композитные материалы на основе оксида графена (ОГ) и органических фотоактивных полимеров. В таких системах ОГ, представляющий собой функционализированный графен, обеспечивает механическую прочность и гибкость материалов, придает им электропроводящие свойства, а также позволяет прививать к поверхности органические соединения различного строения. В свою очередь, свойства органического компонента определяют характеристики и функции материала, что позволяет настраивать оптические, электропроводящие и механические свойства систем. Ультратонкие покрытия на основе ОГ и фотоактивных полимеров могут быть интегрированы в органические солнечные элементы в качестве светочувствительных слоев, транспортирующих электроны или дырки, для создания гибких и оптически прозрачных ячеек.

Главным условием, необходимым для появления принципиально новых свойств у композитного материала, является гибридизация электронных систем ОГ и органической молекулы, которая делает возможным перенос энергии и/или заряда. Для этого необходимо иметь в распоряжении методы, позволяющие получать ультратонкие системы с контролируемой на молекулярном уровне структурой. В данной работе мы предлагаем простой одностадийный метод получения ультратонких композитных материалов на основе оксида графена и полимера 10,12-пентакозадииновой кислоты (ПДК) с помощью вертикального переноса адсорбционных слоев компонентов с межфазной границы воздух/вода. По данным атомно-силовой микроскопии толщина таких покрытий составляет 10 нм. Было показано, что ультратонкие патчи полимера перекрывают дефекты-пустоты между листами оксида графена, снижая контактное сопротивление слоя. Вследствие «залечивания» дефектов, а также эффективного разделения электрон-дырочных пар в композитной системе реализуется резкое нелинейное увеличение электропроводимости по сравнению с индивидуальными компонентами вплоть до 46 См/см. Интеграция композита ПДК/ОГ в солнечную ячейку с архитектурой ITO/ОГ+ПДК/C_{60}/BCP/Al привела к появлению фотовольтаического эффекта[1]. Композит ПДК/ОГ при этом выполняет несколько функций – фотосенсибилизатора, дырочно-транспортного слоя и диода. При этом мы продемонстрировали, высокая механическая прочность такого композита при деформации на изгиб позволяет их собирать на лавсановых подложках для создания гибких и оптически прозрачных полимерных фотовольтаических устройств. Разработанная методика может быть в дальнейшем использована для получения различных многофункциональных композитных материалов с другими органическими фотоактивными полимерами.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-13-00279.

Литература

1. Gusarova E. A. et al. Interfacial self-assembly of ultrathin polydiacetylene/graphene oxide nanocomposites: A new method for synergetic enhancement of surface charge transfer without doping //Colloid and Interface Science Communications. – 2022. – Т. 46. – С. 100575

УДК 54.03, 615.46

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ БИОМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Демина В.А.[1,2], **Седуш Н.Г.**[1,2], **Чвалун С.Н.**[1,2]
[1] *НИЦ «Курчатовский институт»*
[2] *ИСПМ РАН*
E-mail:demina.varvara@yandex.ru

Ключевые слова: полилактид, гидроксиапатит, биоразлагаемые материалы, крепежные изделия для травматологии, композиционные материалы.

Материалы на основе биоразлагаемых полимеров широко применяются в медицине в качестве средств доставки лекарственных препаратов, хирургических шовных материалов, раневых покрытий, кава-фильтров и т.д. В травматологии и ортопедии полимерные композиционные материалы используют для замещения костных дефектов. Крепежные изделия из данных материалов уступают по механическим свойствам своим металлическим аналогам, поэтому их применяют только при лечении небольших переломов, например, при переломах кистей или стоп [1]. Свойства изделий из полимерных композиционных материалов, в частности механические характеристики, зависят от состава композиционного материала, а также способа получения изделий. Целью данной работы является исследование влияния кальцийфосфатных наполнителей на структуру и свойства композиционных материалов на основе полилактида и их комплексное исследование различными методами.

Была разработана методика получения композиционных материалов на основе сополимеров лактида и фосфатов кальция, обеспечивающая равномерное распределение наполнителя на субмикронном уровне. Комплексно изучено влияние наполнителя на механические свойства и на надмолекулярную структуру. Показано, что максимальная прочность на изгиб (141 МПа) достигается при введении 5 вес.% гидроксиапатита, а модуль упругости при 20 вес.% (6,3 ГПа). Для ненаполненного полилактида эти значения составляют 102 МПа и 3,8 ГПа соответственно. Установлено, что увеличение механических характеристик обусловлено не только введением жесткого наполнителя, но и увеличением степени кристалличности полимерной матрицы [2]. Методом широкоуглового рентгеноструктурного анализа была изучена надмолекулярная структура изделий из полилактида, наполненных гидроксиапатитом. Так степень кристалличности по краям изделия увеличивается при увеличении содержания наполнителя, однако середина изделия остается аморфной даже при степени наполнения в 20 вес.%.

Эволюция структуры и упругих свойств полимеров и сополимеров лактида была изучена с использованием метода акустической микроскопии [3]. Уменьшение молекулярной массы полилактида при деградации сопровождается формированием пустот в объеме. Для образцов PLCL наблюдается увеличение скорости звука при деградации, что связано с увеличением кристалличности от полностью аморфного образца до ~ 50% на 8-й неделе деградации. При этом данные широкоугловой рентгеновской дифракции свидетельствуют о том, что в сополимере кристаллизуются только звенья L-лактида.

При использовании биоразлагаемых имплантатов в травматологии и ортопедии особое значение имеет граница между имплантатом и костью. С помощью микротомографии показано, что пины из композита поли(L-лактида) с гидроксиапатитом даже при степени наполнения 20 вес.% хорошо детектируются в кости, а граница между имплантатом и костью отчетливо видна. Испытания изделий *in vivo* показали, что биоразлагаемые имплантаты всех групп обладают выраженной биосовместимостью.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке госзадания НИЦ «Курчатовский институт».

Литература

1. Демина В.А., Седуш Н.Г., Гончаров Е.Н., Крашенинников С.В., Крупнин А.Е., Гончаров Н.Г., Чвалун С.Н. Биоразлагаемые наноструктурированные композиты для хирургии и регенеративной медицины // Российские нанотехнологии. – 2021. – Т. 16. – № 1. – С. 4-22.
2. Demina V.A., Krasheninnikov S.V., Buzin A.I., Kamyshinsky R.A., Sadovskaya N.V., Goncharov E.N., Zhukova N.A., Khvostov M.V., Pavlova A.V., Tolstikova T.G., Sedush N.G., Chvalun S.N. Biodegradable poly(L-lactide)/calcium phosphate composites with improved properties for orthopedics: Effect of filler and polymer crystallinity // Materials Science & Engineering C. – 2020. – V. 112. – P. 110813-1-8.
3. Morokov E.S., Demina V.A., Sedush N.G., Kalinin K.T., Khramtsova E.A., Dmitryakov P.V., Bakirov A.V., Grigoriev T.E., Levin V.M., Chvalun S.N. Noninvasive high-frequency acoustic microscopy for 3D visualization of microstructure and estimation of elastic properties during hydrolytic degradation of lactide and ε-caprolactone polymers // Acta Biomaterialia. – 2020. – V. 109. – P. 61-72.

УДК 621.793

ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

Джуринский Д.В., Шорников П.Г., Даутов С.С., Ахатов И.Ш.
Сколковский институт науки и технологий
E-mail:d.dzhurinskiy@skoltech.ru

Ключевые слова: металлизация, электродуговое напыление, метал-углепластиковый гибрид.

В настоящее время, армированные волокном (fiber-reinforced plastics, FRP) и армированные углеродным волокном композиты (carbon fiber-reinforced plastics, CFRP), используются для широкого спектра передовых технических конструкций [1]. Благодаря уникальному соотношению жесткости к массе, армированные волокнами полимерные композиционные материалы зарекомендовали себя в аэрокосмической и автомобильной промышленности для снижения веса изделий [2-4]. Тем не менее для достижения широкого спектра применения таких материалов в промышленности необходимо дальнейшее усовершенствование эксплуатационных характеристик и свойств этих композитов. Например, для целей улучшения свойств, как тепло- и электропроводность (в т.ч. защита от статического электричества), работоспособность при повышенных температурах, на поверхность композитов могут наносится металлические покрытия. Одним из таких технологических подходов, для обеспечения указанных целей, является применение технологий газотермического напыления покрытий. Среди разнообразия процессов нанесения газотермических покрытий, метод электродугового напыления представляется наиболее эффективным с точки зрения нанесения покрытий на различные материалы с изменением свойств поверхности [5]. К основному преимуществу данного метода можно отнести возможность обеспечения невысокой температуры поверхности наносимого изделия в процессе напыления.

В настоящей работе с целью защиты композитов, армированных углеродным волокном от высокотемпературного окисления проводилась модификация поверхности за счёт нанесения металлических покрытий методом электродугового напыления. В частности, были нанесены композиции металлов Al, Zn15Al, и Al5Si на материал подложек, изготовленных из CFRP при разработанных и оптимизированных режимах нанесения покрытий. Результаты исследований показали низкую адгезионную прочность сцепления металлических покрытий с полимерными поверхностями, при этом отмечено что полученные покрытия обладают низкой пористостью, высокой сплошностью и равномерностью за счёт использования промышленного робота с шестью степенями свободы. Отсутствие сквозной пористости покрытия обеспечивает инкапсуляцию композиционного материала от взаимодействия с кислородом воздуха приводящую к деградации свойств связующего эпоксидной матрицы при воздействии высоких температур. С целью улучшения показателей прочности сцепления покрытия, поверхность композиционных материалов дополнительно подвергалась специальной обработке для развития поверхности и увеличения шероховатости за счёт применения технологических операций нанесения «жертвенной» ткани на поверхность композита. Результаты измерения прочности сцепления покрытия с подложкой показали увеличение адгезионной прочности образцов, примерно на 250 % по сравнению с эталонными образцами, при испытаниях на отрыв по ГОСТ 9.304-87. При этом прочность адгезии покрытия Zn15Al достигает 400 грамм/мм^2. Результаты настоящей работы показывают прямую зависимость увеличения прочности сцепления покрытия за счёт структурирования поверхности подложки и с целью образования «механического замка» (mechanical interlocking). Для дальнейшего увеличения адгезионной прочности сцепления предлагается использование лазерной гравировки поверхности композита.

Литература

1. H. Schürmann, Konstruieren Mit Faser-Kunststoff-Verbunden; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2007.
2. D.Qian, L.Bao, M.Takatera, *et al.*, Fiber-reinforced polymer composite materials with high specific strength and excellent solid particle erosion resistance. Wear 2010, 268, 637–642.
3. M.Martins, R.Gomes, L.Pina, *et al.*, Highly Conductive Carbon Fiber-Reinforced Polymer Composite Electronic Box: Out-of-Autoclave Manufacturing for Space Applications. Fibers 2018, 6, 92.
4. Q.Zhao, K.Zhang, S. Zhu, H.Xu, *et al.*, Review on the Electrical Resistance/Conductivity of Carbon Fiber Reinforced Polymer. Appl. Sci. 2019, 9, 2390.
5. Газотермическое напыление, под.ред. Балдаева Л.Х., 2-е изд. – М.: ООО «Старая Басманная», 2015 - 540 с.

УДК 678.01: 536.495′ 539.3 + 678.664′669

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ДМА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СОПОЛИМЕРЕ ПОЛИИМИД/ПОЛИ(УРЕТАН-ИМИД) С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ИМИДНЫХ БЛОКОВ

Диденко А.Л.[1], Смирнова В. Е.[1], Иванов А.Г.[1], Ваганов Г.В.[1], Анохина Т.С.[2], Борисов И.Л.[2], Попова Е.Н.[1], Кузнецов Д.А.[1], Иванькова Е. М.[1], Волков А.В.[2], Кудрявцев В. В. [1]

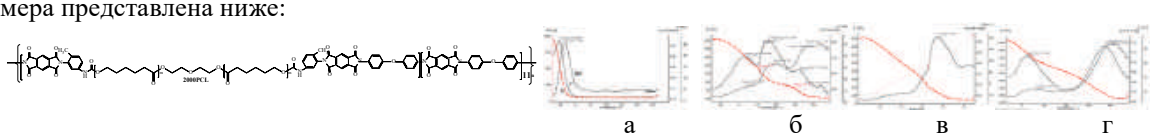
[1] *Институт высокомолекулярных соединений РАН*

[2] *Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН*

E-mail: vanilin72@yandex.ru

Ключевые слова: сополи(уретан-имид)(СПУИ), полиимид, динамический механический анализ (ДМА).

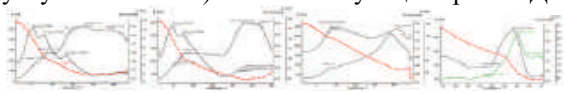
Статистические сополимеры полиимидов с поли(уретан-имидами) в последнее время привлекают внимание исследователей как полимерные объекты, благодаря управляемой термической и химической деструкции которых можно варьировать макроскопические свойства технически важных полиимидов. В настоящем сообщении прослежено изменение динамических механических свойств сополимера (оксидифенилен)пиромеллитимида (ПМ) с СПУИ, содержащим звенья полиимида ПМ и поликапролактона (Mn 2000). Синтез СПУИ проводили в условиях [1]. Сополимер содержал 90% (мол) звеньев (оксидифенилен)пиромеллитимида и соответственно 10% (мол) звеньев бис(уретан)капролактона. Структура сополимера представлена ниже:



а б в г

Рисунок 1. ДМА. а - родоначальный сополи(уретанимид);
б-г - сополимер полиимид/поли(уретан-имид): прогрет до 170°С(б), 300°С (в), 350° С (г).

Температура стеклования родоначального мультиблочного (сегментного) сополи(уретан-имида) Tg=-33,4°С, что соответствует расстеклованию гибких поликапролактоновых блоков сополимера (рис.1а). Кривые ДМА (рис.1б) соответствуют полиимид/сополи(уретан-имидному) образцу, ароматическая фаза которого содержит характерные для имидных преполимеров незациклизованные амидокислотные звенья. При прогреве образцов до 300 и 350°С происходит практически полная имидизация. В соответствии с этим кривые ДМА (рис.1б-г) отражают процессы формирования жесткой имидной фазы, на кривых ДМА обнаруживается смещенное в область пололжительных температур плавление алифатической фазы, частично совмещенной с имидным блоком. В цели работы входило проследить за изменениями ДМА свойств исследуемой полиимид/сополи(уретан-имидной) системы в условиях, предполагающих гидролитическое ращепление алифатической (поликапролактонной) фазы (выдерживание в соляной и уксусной кислоте). Соответствующие кривые ДМА приведены на рис.2.



а б в г

Рис.2. ДМА образцов: а- гидролизиз полиимид/поли(уретан-имида), прогретого при 170°С (24 ч), б-гидролизиз полиимид/поли(уретан-имида), прогретого при 300°С (24 ч гидролиза), в- гидролизиз полиимид/поли(уретан-имида), прогретого при 300°С (48 ч гидролиза), г-гидролиз полиимида ПМ в течение 48ч (приведен для сравнения).

Образец 2а демонстрирует смещение температур стеклования гибкой фазы в ходе гидролиза. Интерес представляют кривые ДМА, отражающие результаты гидолиза в течение 24 и 48 ч полиимид/сополи(уретан-имидного) образца, имидизованного при 300°С. В случае образца, подвергнувшемуся гидролизу в течение 24 ч (рис. 2б), на кривых ДМА проявляются в области отрицательных температур (-9°С для Е" и -3°С для tg δ) пики и перегибы, отвечающие за смещенную Tg алифатической фазы, сохраняются пики при 52°С (для tg δ) и 46°С (для Е"), отвечающие за плавление кристаллической алифатической фазы, и при 356°С проявляется стеклование ароматической фазы и “сшивка” при 441°С. После гидролиза 48 ч (рис.2в) на кривых ДМА наблюдаются слабые перегибы, отвечающие за плавление кристаллической фазы (62°С для tg δ и 57°С для Е"), и широкий пик 411°С стеклования, совмещенный с “сшивкой” полипиромеллитимида.Таким образом в результате 48ч гидролиза синтезированной полимерной системы уретановые звенья из нее практически удаляются.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (Проект № 22-19-00831).

Литература

1. Диденко А. Л., Кудрвяцев В. В., и др. Сополи(уретан-имиды) на основе поли(диэтиленгликоль)адипинатдиола и их композиции с термопластичным полиимидом: синтез и свойства //Russian Chemical Bulletin. – 2020.- Т. –69(2). – С. 369–377.

УДК 691.175

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ УГЛЕПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОСТОЙКИХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Диденко А.Л., Ваганов Г.В. Иванькова Е.М., Попова Е.Н., Елоховский В.Ю., Юдин В.Е.
Институт высокомолекулярных соединений РАН
Email: vanilin72@yandex.ru:

Ключевые слова: частично-кристаллический полиимид, выцсокотермостойкие термопласты, углепластик, теплостойкость, межслоевая вязкость разрушения.

Одним из приоритетных направлений современного материаловедения является разработка новых высокотермостойких полимерных матриц и улучшение характеристик существующих. Особую привлекательность представляют композиты на основе термопластичных термостойких полимеров и армирующих углеродных волокнах. Такие полимеры обладают высокой термической и термостойкостью, отличными диэлектрическими свойствами, высокими механическими характеристиками, проявляют высокую химическую и радиационную стойкость. Наиболее привлекательным среди термостойких полимеров является частично-кристаллические полиимиды. Характерной особенностью данных полиимидов является их способность кристаллизоваться из расплава тем самым позволяет значительно увеличить износостойкость, реальную область рабочих температур, по сравнению с аморфными аналогами [1,2].

В представленной работе были получены и проведены сравнительные исследованы свойств углепластиков на основе ряда термостойких термопластичных полимеров: 1) частично-кристаллический полиимид (Р-ОДФО)ФИ (поли-{[4,4'-бис(4''-N-фенокси)дифенил]имид 1,3-бис (3′,4-дикарбоксифенокси)бензол}) синтезированный в ИВС РАН [3]; 2) Аморфный полуэфиримид Ultem-1000 (SABIC Innovative Plastics); 3) Частично-кристаллический поэфирэфиркетон PEEK (Victrex USA Inc.). В качестве армирующего наполнителя для получения углепластика были использованы углеродные волокна типа ЭЛУР П-0,08 в виде ленты шириной 200 мм с линейной плотностью 15 г/м.

Углепластики были получены методом электростатического распыления порошковых композиции на однонаправленную углеродную ленту Элур П 0,08 с последующим каландрированием и получение препрегов. Далее подготовленные таким образом препреги укладывали в 36 слоев и формовали при давлении и температуре 360°С для получения углепластиков.

Исследования термомеханических характеристик углепластиков показало, что температура стеклования кристаллизованного углепластика (Р-ОДФО)ФИ составляет около 220°С. При температуре выше 330°С наблюдается снижение модуля упругости, что коррелирует с температурой плавления (Р-ОДФО)ФИ (Тпл ~ 320°С). Тогда как для углепластика на основе Ultem 1000 наблюдается резкое снижение модуля сразу после температуры стеклования (Tg ~ 226). В случае углепластика на основе закристаллизованного PEEK температура стеклования составляет ≈ 160°С, тогда как резкое снижение модуля наблюдается при температуре 330°С за счет плавления полимера (Тпл ~ 345°С). Таким образом из всех исследованных термостойких полимеров наивысшей теплостойкостью обладают углепластики на основе кристаллизуемых (Р-ОДФО)ФИ и PEEK. Одновременно с этим наибольшее значение межслоевой вязкости разрушения наблюдается для углепластика на основе частично-кристаллического поилимидного связующего (Р-ОДФО)ФИ и составляет ≈1800 Дж/м^2. Остальные механические свойства углепластиков близки. Прочность на изгиб всех образцов находился в пределах 1200 МПа. Модуль изгиба составлял ≈ 80 ГПа.

Благодарность
Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-20117, https://rscf.ru/project/22-23-20117/ и гранта Санкт-Петербургского научного фонда в соответствии с соглашением от 13.04.2022 г. № 9/2022.

Литература

1. M.I.Bessonov, M.M.Koton, V.V.Kudryavtsev, L.A.Laius // Polyimides-Thermally Stable Polymers, Plenum, New York ,1987.
2. V.E. Yudin, A.Y. Feldman, V.M. Svetlichnyi e.a. Crystallization of R-BARB type polyimide modified by carbon nano-particles//Composites Science and Technology. 2007,V.67, P. 789-794.
3. Частично кристаллическое плавкое полиимидное связующее и композиция для его получения: пат № 2279452 РФ. Заяв. 2004121771/04 от 15.07.2004; опубл. 10.01.2006.

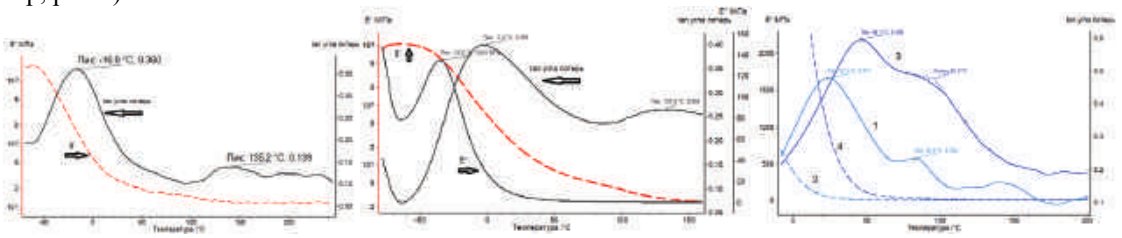
УДК 678.01: 536.495′ 539.3 + 678.664′669

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАВКИХ СОПОЛИ(УРЕТАН-ИМИДОВ) ИЗ ОБРАЗОВАННЫХ ИМИ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ

Диденко А.Л., Иванов А.Г., Смирнова В.Е. , Ваганов Г.В., Попова Е.Н.,Кузнецов Д.А., Мягкова Л.А., Светличный В.М., Юдин В.Е., Кудрявцев В.В.
Институт высокомолекулярных соединений РАН
E-mail: vanilin72@yamdex.ru:

Ключевые слова: сополи(уретан-имид), пленки, молдинги, дифференциальная сканирующая калориметрия(ДСК), динамический механический анализ(ДМА), теплостойкий эластомер, термоэластопласт.

При формовании из растворов и расплавов мультиблочных (сегментных) сополи(уретан-имидов) получены самонесущие пленки и толстостенные молдинги (лопатки). Исходные сополи(уретан-имиды) получали на основе алифатических полиэфиров: поли(пропиленгликоля), поли(диэтиленгликольадипината) и поликапролактона, диангидрида 1,3-бис(3',4-дикарбоксифенокси)бензола и ароматических диаминов: 4,4'-бис-(4"-аминофенокси)бифенила и 1,4-бис(4'-аминофенокси)дифенилсульфона. Образцы пленок и молдингов, с доказанной структурой, исследованы методами ДСК и механического анализа в статических и динамических (ДМА) условиях эксперимента. Различия в свойствах пленок и молдингов обусловлены возрастанием доли ароматических блоков вследствие микродекструкции полимерных цепей и усилением межфазных взаимодействий полиэфирных и уретанимидных микрофаз (блоков) в полимерных системах при переработке полимеров из расплава методом литья под давлением. Сравнительное исследование динамических механических свойств образцов пленок и молдингов указывает на некоторое ослабление эластических свойств полимерных систем в случае молдингов по сравнению с пленками (например, рис.1).



а б в

Рисунок 1. Кривые ДМА сополи(уретан-имида) в форме пленки (а) и молдинга (б), для образцов сополи(уретан-имида) (Р-ТДИ-2000-ТДИ-Р)(СОД), (в) температурные зависимости для образцов сополи(уретан-имида) (Р-ТДИ-2000-ТДИ-Р)(СОД) в форме пленки: tgδ (кривая1) и E′ (кривая 2) и в форме молдинга: tgδ (кривая 3) и E′ (кривая 4).

На представленных на рис.1 кривых в случае молдингов наблюдается повышение температур переходов стеклования алифатической и смешанной фаз в плюсовую область и увеличение тангенса механических потерь. Полимерная система является более жесткой. При сопоставлении деформационно-прочностных свойств молдингов и пленок следует иметь ввиду, что наряду с многими другими факторами в пленках при формовании имеет место плоскостная ориентация полимерных цепей, тогда как в случае молдингов (пластиков) такая ориентация отсутствует. Исследованные в работе сополи(уретан-имиды) относятся к числу технологичных термоэластопластов. Из проведенного исследования следует, что процессы микродекструкции, имеющие место при переработки сополи(уретан-имидов) в условиях температурных и сдвиговых нагрузок, следствия которых, выявляются в экспериментах с пленками и молдингами с использованием методов ИК-спектроскопии, ДСК и ДМА, необходимо учитывать. Однако упомянутые процессы не являются критическими для проявления исследованными сополи(уретан-имидами) свойств термоэластопластов. Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2020-794). (We acknowledge funding from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Agreement No. 075-15-2020-794))

Литература

1. Зонненшайн М. Ф., Полиуретаны. Состав, свойства, производство, применение// пер. с англю яз. СПб. ЦОП «Профессия». – 2018. – С.576.
2. Холден Г., Крихедьдорф Х.Р., Куирк Р.П., Термоэластопласты//СПб. ЦОП «Профессия» – 2011 – С.720// Перевод с англ. 3-го изд. (Thermoplastic Elastomers) под ред. Смирнова Л.Б.
3. Didenko A., Kuznetcov D., Smirnova V., Vaganov G., Ivanov A., Yudin V., Kudryavtsev V. //Nano Hybrids and Composites. –2022. –V34. –P. 23-28. https://doi.org/10.4028/p-rcjpez

УДК 543.054:544.723:54.062

КОМПОЗИТНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ, ПОСЛОЙНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫМИ АМИНАМИ И ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ

Дидух-Шадрина С.Л., Оробьёва А.С., ЛосевВ.Н.
Сибирский федеральный университет
E-mail: semdid@mail.ru

Ключевые слова: композитные сорбенты, полимерные амины, сорбция металлов.

Контроль за содержанием ионов цветных и тяжелых металлов в природных объектах, техногенных и сточных водах является одной из важнейших задач. Для создания сорбционных высокоселективных композитных материалов предложен подход послойного модифицирования неорганических оксидов (кремния, алюминия, циркония, титана) полимерными аминами и комплексообразующими органическими реагентами. Каждый слой, нанесенный на поверхность неорганического оксида, сохраняет свои функциональные свойства.

Для нанесения первичного органического слоя на поверхности неорганических оксидов использованы полимерные амины, содержащие высокоосновные гуанидиновые и группы четвертичных аммониевых оснований различного строения с различной длиной полимерной цепи. Методом капиллярного электрофореза установлено, что на поверхности неорганических оксидов наиболее прочно закрепляются высокомолекулярные олигомеры полиаминов, которые при закреплении вытесняют с поверхности неорганических оксидов олигомеры с низкой и средней молекулярной массой. Прочность закрепления связана с образованием многоцентровых связей аминогрупп полиаминов с поверхностными группами неорганических оксидов. В данном случае поверхность неорганических оксидов может рассматривать как макромолекула (надмолекула) с большим количеством гидроксильных групп. Введение в исходный раствор полиаминов электролитов (фосфата или сульфата натрия 0,5-10 мМ) улучшает их сорбционное извлечение неорганическими оксидами. Закрепление полимерных аминов на поверхности неорганических оксидов, имеющих в своем составе четвертичный азот, осуществляется преимущественно за счет электростатического взаимодействия, а закрепление полиаминов с гуанидиновыми группами происходит в более широком диапазоне кислотности растворов и обусловлено как электростатическими взаимодействиями, так и образованием водородных связей. При модифицировании неорганических оксидов с узкими порами (менее 15 нм) происходит значительное уменьшение их удельной площади за счет перекрывания узких пор макромолекулами полиаминов. Закрепление полиаминов характеризуется высокой прочностью, так они не десорбируются с поверхности неорганических оксидов в 6 М HCl.

Закрепление полиаминов придает поверхности неорганических оксидов положительный заряд, что обеспечивает возможность их участия в анионообменных процессах извлечения отрицательно заряженных соединений, в частности, сульфо- и/или карбоксипроизводных органических реагентов. Поэтому в качестве второго органического слоя композитных материалов выбраны сульфо- и карбоксипроизводные органических реагентов, селективных по отношению к определенным элементам.

Сорбционная емкость неорганических оксидов, модифицированных полиаминами, по органическим реагентам зависит от количества анионообменных центров на поверхности аминированных неорганических оксидов, размеров молекулы реагента и числа кислотных групп в ее составе и изменяется в диапазоне от 30 до 170 мкмоль/г. Закрепление органических реагентов на поверхности неорганических оксидов происходит за счет электростатического взаимодействия. Устойчивость закрепления органических реагентов в слабокислых и высокосолевых растворах увеличивается с увеличением числа кислотных групп в составе органического реагента и размера молекулы.

Синтезированные композитные материалы извлекают из водных растворов ионы цветных и тяжелых металлов в диапазоне pH 2-8. Диапазон pH количественного извлечения ионов металлов расширяется с увеличением константы устойчивости иона металла с комплексообразующим органическим реагентом. Показано, что на поверхности данных сорбционных материалов образуются координационно-насыщенные комплексные соединения. Малые времена установления сорбционного равновесия (5-10 мин) позволяют использовать динамический режим концентрирования, обеспечивающий возможность пропускания больших объемов растворов через относительно небольшую массу сорбента с высокими скоростями потока раствора.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 20-43-240006.

УДК 678

СТРУКТУРНО-ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ГЕТЕРОГЕННОСТЬ ФТОРИРОВАННЫХ СВМПЭ-КОМПОЗИТОВ

Таранец И.П.[1], Рудакова А.В.[1], Рытиков Г.О.[1], Доронин Ф.А.[1], Назаров В.Г.[1], Новокшонова Л.А.[2]
[1] *Московский политехнический университет*
[2] *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова*
E-mail: anna.vladislavovna.rudakova@gmail.com

Ключевые слова: фторирование, СВМПЭ, композиты, поверхность, структурирование.

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) и композиты на его основе, структурированные мелкодисперсными наполнителями различной химической природы и конфигурации, используют как в передовых областях медицины – эндопротезировании в качестве составных частей искусственных суставов [1]), так и в машиностроении в роли конструкционных деталей с повышенным ресурсом работоспособности [2]), что обусловлено наличием у СВМПЭ-композитов уникального комплекса свойств (от механических до триботехнических и др.).

Вместе с тем отмечают [3], что структурные преобразования СВМПЭ-композитов в результате объемной модификации сопровождаются ухудшением функциональных (в т.ч. поверхностных) свойств исходной полимерной матрицы, поскольку наличие на поверхности полимера наполнителей, ингредиентов и катализаторов существенно искажает его первоначальную текстуру и химический состав. В связи с чем настоящая работа посвящена компенсации подобного рода негативных эффектов путем последовательной объёмной (шунгитом, эксфолиированным графитом или монтмориллонитом) и поверхностной (методом газофазного фторирования и оксифторирования) модификации СВМПЭ и исследованию синергетических эффектов, наблюдаемых при комбинированной модификации полимерных композитов.

Прецизионными методами анализа выявлен структурно-функциональный синергетический эффект, наблюдаемый при комбинированной модификации СВМПЭ-композитов, состоящий в увеличении шероховатости поверхности композитов, обусловленной как различием в кинетике реакций ее аморфных и кристаллических участков, так и химической трансформацией поверхностных и приповерхностных слоёв в результате газофазного фторирования. В зависимости от варьирования состава компонентов газовой смеси и продолжительности модификации сформирован на поверхностях СВМПЭ-композитов органично интегрированный фтор- и кислородсодержащий слой, близкий по своей структуре к фторполимерам, обеспечивающий возможность управления свободной поверхностной энергией формируемых композитов (в пределах от 26 до 55 мДж/м^2) и, как следствие, их коэффициентом трения (снижение до 30%), износостойкостью (повышение в 2-4 раза) в парах «композит-металл» и «композит-лакокрасочное покрытие».

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание «Структура и свойства полимерных материалов, полученных с применением системы методов химически, термически и/или механически индуцированной поверхностной и объемной модификации», номер темы FZRR-2020-0024, мнемокод 0699-2020-0024)

Литература

1. Senatov F.S. Comparative analysis of structure and mechanical properties of porous PEEK and UHMWPE biomimetic scaffolds / F.S. Senatov, A.V. Chubrik, A.V. Maksimkin, E.A. Kolesnikov, A.I.Salimon // Mater. Lett. – 2019. – Vol. 239. – P. 63–66.
2. Liu Zhipeng. Mechanism of boron carbide particles improving the wear resistance of UHMWPE: Structure-property relationship / Liu Zhipeng, Du Yue, Ma Haixia [et.all]// Polymer. — 2022. — № 245. — P. 124733.
3. Liu, Y. Wear performances and wear mechanism study of bulk UHMWPE composites with nacre and CNT fillers and PFPE overcoat / Liu Y., Sinha S.K // Wear. – 2013. – Vol. 300. – № 1–2. – P. 44–54.

УДК 678

ЭЛАСТОМЕРЫ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ ПЛАНАРНЫМ ФТОРСОДЕРЖАЩИМ СЛОЕМ

Таранец И.П., Рудакова А.В., Рытиков Г.О., Доронин Ф.А., Назаров В.Г.
Московский политехнический университет
E-mail: f.a.doronin@mospolytech.ru

Ключевые слова: эластомеры, биостойкость, фторирование, морфология.

В автомобильном, аэрокосмическом и других видах машиностроения изделия из эластомеров на основе синтетических каучуков: сальники, манжеты, ремни, уплотнительные кольца и т.д. (далее - РТИ) используют в динамических и стационарных условиях, близких к экстремальным (воздействие агрессивных жидких, газовых сред, микроорганизмов, варьируемые температурные режимы, давление и т.п.), что обусловлено спецификой эксплуатации различных видов специальной техники [1].

Традиционно, для повышения надежности использования изделий из эластомеров прибегают к модификации их рецептуры - наполнению полимерной матрицы различными ингредиентами (светостабилизаторами, антипиренами, фунгицидами и др.), что является достаточно ресурсоемким, многоступенчатым и предельным с точки зрения достижения необходимых свойств подходом. Фторсодержащие полимеры обладают высокой биологической, химической стойкостью и другим набором позитивных свойств [2], обусловленных особенностью химического строения и морфологии, вследствие чего для трансформации функциональных свойств РТИ в настоящей работе рассмотрен перспективный способ формирования на поверхностях эластомеров интегрированного с объемом планарного слоя с характерными толщинами от 50 нм до 2 мкм, подобного по химическому строению фторопластам.

Проведено исследование биостойкости к микроскопическим грибам и микроводорослям исходных и фторированных (в различных технологических режимах) эластомеров на основе бутадиен-нитрильного (БНК) и этилен-пропиленого каучуков (СКЭПТ). Зафиксировано отсутствие у исходных эластомеров стойкости к поражению плесневыми грибами и микроводорослями: микозагрязнение связано с интенсивным заселением поверхностей полимеров колониями микроорганизмов и культивацией продуктов их жизнедеятельности, повлекших существенные изменение морфологии экспериментальных образцов, что свидетельствует об использовании эластомеров микроорганизмами в качестве пищи и среды обитания.

Газофазное фторирование эластомеров в диапазоне от 30 до 180 минут (в зависимости от типа каучука) является достаточном для существенного повышения их биостойкости (развитие микроорганизмов на их поверхности за 29 суток не обнаружено), что обусловлено снижением биоадгезии спор микромицетов и микроводорослей вследствие формирования в результате модификации антиадгезионного фторсодержащего поверхностного слоя, близкого по структуре и свойствам к фторкаучукам. Также было установлено, что поверхностное фторирование эффективно приводит к снижению коэффициента трения как «до» (в ~3.5 раза), так и «после» (в ~2.5 раза) воздействия (биодеструкторов) для эластомеров на основе БНК.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание «Структура и свойства полимерных материалов, полученных с применением системы методов химически, термически и/или механически индуцированной поверхностной и объемной модификации», номер темы FZRR-2020-0024, мнемокод 0699-2020-0024)

Литература

1. Jiri George Drobny. Fluoroelastomers Handbook (Second Edition)//William Andrew Publishing. — 2016. — P. 435-438
2. Belov N.A. Direct Fluorination as Method of Improvement of Operational Properties of Polymeric Materials / Belov N.A., Alentiev A.Y. [et.all]// Polymers. — 2020. — № 12. — P. 1836

УДК 615.281.9

КОНЪЮГАТЫ КОЛИСТИНА С ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Дубашинская Н.В.[1], Бокатый А.Н.[1], Гасилова Е.Р.[1], Добродумов А.В.[1], Дубровский Я.А.[2], Князева Е.С.[3], Нащекина Ю.А.[4], Демьянова Е.В.[3], Скорик Ю.А.[1]

[1] *Институт высокомолекулярных соединений РАН*

[2] *Национальный медицинский исследовательский центр им. В.А. Алмазова*

[3] *Государственный научно-исследовательский институт особо чистых биопрепаратов*

[4] *Институт цитологии РАН*

E-mail: dubashinskaya@gmail.com

Ключевые слова: колистин, гиалуроновая кислота, полимерные системы доставки лекарств.

Глобальный рост резистентности микроорганизмов к современным противомикробным лекарственным средствам приводит к возвращению в медицинскую практику резервных антимикробных препаратов. Катионный пептидный антибиотик колистин (КТ) имеет хорошие перспективы лечения инфекций, вызванных мультирезистентными грамотрицательными бактериями, поскольку микробная устойчивость к нему развивается крайне редко. Однако медицинское применение КТ ограничено его нефро- и нейротоксичностью. Разработка полимерных наносистем доставки различных антибиотиков (наноантибиотиков) является важной задачей для преодоления множественной лекарственной устойчивости микроорганизмов, а также эффективной стратегией для улучшения биофармацевтических свойств лекарственных средств и снижения их системной токсичности. Конъюгирование антибактериальных агентов с природными полисахаридами перспективно для разработки высокоэффективных систем адресной доставки с программируемым высвобождением, повышенной биодоступностью и сниженной цитотоксичностью [1].

Целью данного исследования была разработка эффективных и безопасных полимерных систем доставки КТ на основе гиалуроновой кислоты (ГК). ГК широко используется для создания различных типов полимерных носителей для адресной доставки лекарственных веществ за счет связывания с рецепторами CD44 и стабилин-2, которые экспрессируются в очагах бактериального воспаления и на поверхности иммунокомпетентных клеток Т- и В-лимфоцитов, макрофагов. Мы предлагаем использовать системы доставки на основе ГК для повышения местной биодоступности КТ и снижения его нефро- и нейротоксичности.

КТ конъюгировали с ГК (Mw 180 кДа) методом карбодиимидной активации. Варьируя мольные соотношения реагентов, нами получены конъюгаты КТ-ГК с различной степенью замещения (СЗ 3-10 мол. %) и содержанием КТ 129-377 мкг/мг. Методами светорассеяния показано, что в водной среде конъ-югаты КТ-ГК существуют как в виде отдельных макромолекул (гидродинамический диаметр 30-50 нм), так и агрегатов (300-600 нм); ζ-потенциал – около -20 мВ.

Кинетика высвобождения КТ из конъюгатов в опытах in vitro при pH 7,4 и 5,2 показывает медленное высвобождение антибиотика (1-5% в течении 24 ч) за счет гидролиза амидной связи (в отличие от полиэлектролитных комплексов КТ с ГК с быстрой кинетикой высвобождения [2]). Тем не менее конъюгаты КТ-ГК сохранили антимикробную активность в отношении *Pseudomonas aeruginosa*, которая возрастала с увеличением СЗ и достигала активности КТ при СЗ 8% (минимальная ингибирующая концентрация 1 мкг/мл). Конъюгаты КТ-ГК также демонстрировали 20-50% снижение нефротоксичности КТ в модели клеточной линии почек (HEK 293) и нетоксичность в модели клеточной линии мозга (T 98G). Таким образом, полученные конъюгаты КТ-ГК являются перспективными системами для разработки эффективных наноантибиотиков с улучшенным профилем безопасности.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-20157).

Литература

1. Dubashynskaya, N.V., Skorik, Y.A. Polymyxin delivery systems: Recent advances and challenges / Pharmaceuticals. – 2020. – Vol. 13, No. 5. – Article # 83.
2. Dubashynskaya, N.V., Raik, S.V., Dubrovskii, Y.A., Shcherbakova, E.S., Demyanova, E.V., Shasherina, A.Y., Anufrikov, Y.A., Poshina, D.N., Dobrodumov, A.V., Skorik, Y.A. Hyaluronan/colistin polyelectrolyte complexes: Promising antiinfective drug delivery systems / International Journal of Biological Macromolecules. – Vol. 187. – P. 157-165.

УДК 691-16, 691-17

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАПОЛНИТЕЛЯ И МОДИФИКАТОРА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИТУМА

Никольский В.Г.[1], Горелышева Л.А.[2], Гарманов В.Н.[2], Красоткина И.А.[1], Дударева Т.В.[1]
[1] Федеральный исследовательский центр химической физики им.Н.Н.Семенова РАН
[2] ФАУ «РОСДОРНИИ»
E-mail: yanadva@mail.ru

Ключевые слова: битум, асфальтовое вяжущее, АПДДР, обобщенные кривые, LAS тест.

Основным компонентом, обеспечивающим эксплуатационные характеристики дорожного покрытия, является асфальтовое вяжущее (АВ) – композит, состоящий из битума и наполнителя [1], а в случае, если битум подвергается модификации – тройная смесь, или модифицированное асфальтовое вяжущее (МАВ).

Исследовано влияние наполнителя – минерального порошка (МП) и модификатора – активного порошка дискретно девулканизованной резины (АПДДР), получаемого методом высокотемпературного сдвигового измельчения резины утилизированных шин [2], на реологические свойства нефтяного дорожного битума БНД 70/100, а также свойства МАВ состава битум : МП (1:1) и (2:1) с добавлением 12,5% АПДДР по отношению к весу битума. Исследования были выполнены на образцах, подвергнутых термоокислительному (технологическому, RTFO) старению. Температурный диапазон испытаний охватывал область температур, ответственных за формирование одного из основных дефектов дорожного покрытия – сетки усталостных трещин.

Реологические испытания выполняли на реометрах динамического сдвига «MCR Smart Pave 101» и «MCR 702e» («Anton Paar») с использованием измерительной системы с параллельной геометрией пластин диаметром 8 мм; измерительный зазор во время испытаний составлял 2 мм. Модифицированный битум (МВ), АВ и МАВ готовили, смешивая МП и АПДДР с предварительно разогретым битумом в течение 3 минут при температуре 160°С и скорости вращения мешалки 600 об/мин. При приготовлении МАВ АПДДР вводили в битум после МП.

Диапазон линейной вязкоупругости (LVE-диапазон) определяли при температурах 0, 7, 16 и 25°С при угловой частоте (ω) 10 рад/с. Для каждой температуры использовали новый образец. Для получения обобщенных кривых (Master Curve) выполняли частотную развертку в диапазоне частот от 100 до 0,1 рад/с при деформации (γ) 0,05% при температурах от 30 до –10 °С с шагом 10°С. Использовали один образец, который термостатировали после достижения заданной температуры испытаний в течение 10 минут. Обобщенные кривые получали с использованием программного обеспечения RheoCompas. В качестве опорной в методе температурно-временной суперпозиции была использована температура +10°С. Усталостные испытания (LAS test) выполняли при температуре 16°С при частоте 0,1 Гц в осцилляционном режиме в диапазоне деформаций от 0,1 до 30% с шагом 1% (всего 3100 циклов).

Показано, что в интервале температур от 0 до 25°С наполнитель существенно уменьшает LVE-диапазон битума, а эффект модификации выражается в снижении чувствительности битума и АВ к изменению температуры. Исследование частотных зависимостей при деформации 0,05% в интервале температур от −10 до 30°С показало, что модифицированные образцы демонстрируют повышенную жесткость при малых частотах и меньшую жесткость при высоких, по сравнению с немодифицированными образцами. Для модифицированных образцов на графиках зависимости комплексного модуля (G*) от фазового угла (δ) отмечена характерная для резино-битумных и полимер-битумных вяжущих область плато, что может быть интерпретировано, как наличие трехмерной сетки в модифицированных образцах. Этот вывод подтверждают результаты LAS test, показывающие, что даже в циклических испытаниях за пределами LVE-диапазона сохраняется эффект модификации, приводящий к повышению усталостной долговечности как битума, так и АВ.

Благодарность
Работа выполнена за счет средств, выделенных ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания, тема 122040400099-5.

Литература

1. Underwood B.S., Kim Y.R. Microstructural investigation of asphalt concrete for performing multiscale experimental studies // Int. J. Pavement Eng. – 2013. – Vol.14. – P. 498-516. DOI: 10.1080/10298436.2012.746689
2. Berlin A. A., Nikolskiy V. G., et al. Rubber and rubber-polymer modifiers of asphalt concrete mixtures produced by method of high-temperature shear grinding. Part 3. Evaluation of modification efficiency. // Polymer Science, Ser. D. – 2022. – Vol.15, No.1. – P.71–78. DOI: 10.1134/S199542122201004X

УДК 678.742

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТРАНС-ПОЛИНОРБОРНЕНА И СТЕКЛЯННОГО ВОЛОКНА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ, ДИНАМИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИНЫ ДЛЯ ПРОКЛАДОК РЕЛЬСОВЫХ СКРЕПЛЕНИЙ

Егоров Е.Н.[1], Ушмарин Н.Ф.[2], Сандалов С.И.[2], Саломатина Е.В.[3], Матюнин А.Н.[1]
[1] Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова
[2] Чебоксарское производственное объединение им. В.И. Чапаева
[3] Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
E-mail: enegorov@mail.ru

Ключевые слова: каучуки, резина, *транс*-полинорборнен, стеклянное волокно, физико-механические, динамические и диэлектрические свойства, прокладки рельсовых скреплений.

В настоящее время одной из актуальных проблем современного железнодорожного транспорта является понижение вибрации, которая передается в окружающую среду в виде механического шума. Для решения этой проблемы применяются резиновые прокладки рельсовых скреплений, которые прокладки изготавливаются с использованием функциональных ингредиентов направленного действия, позволяющие повысить вибродемпфирующие (шумо- и вибропоглощающие) свойства резины. Для улучшения этих свойств резин используется *транс*-полинорборнен (ТПНБ). К вибропоглощающим полимерным материалам также относятся композиции, содержащие волокнистые наполнители. Одними из таких наполнителей являются стеклянные волокна (СВ). В связи с этим целью работы являлось исследование ТПНБ и СВ на физико-механические, эксплуатационные, динамические и диэлектрические свойства резины на основе комбинации изопренового СКИ-3, бутадиен-метилстирольного СКМС-30АРК и бутадиен-нитрильного NBR 6280 каучуков с серной вулканизующей системой.

ТПНБ марки Norsorex NS представлял собой мелкозернистый порошок белого цвета с размером частиц 300-400 мкм. Для улучшения совместимости ТПНБ с эластомерной матрицей была разработана каучукоподобная композиция ТПНБ с маслом индустриальным И-12А и дибутилсебацинатом (композиция КС) при массовом соотношении 1:1:0,5. Первый вариант резиновой смеси не содержал КС, а второй – пятый варианты смеси готовились с использованием 15,0; 30,0; 45,0 и 60,0 мас. ч. 100,0 мас. ч. каучуков. Резиновая смесь готовилась на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 при температуре валков 60-70 °С в течение 20 мин. Физико-механические и эксплуатационные (изменение массы после суточной экспозиции в масле индустриальном И-20А, стандартной нефтяной жидкости СЖР-3 и воде при температуре 23 °С) свойства вулканизатов исследовались согласно действующим в резиновой промышленности стандартам. Динамические параметры (модуль упругости и тангенс угла механических потерь) вулканизатов, характеризующие шумо- и вибропоглощающие свойства вулканизатов, исследовались на динамическом механическом анализаторе Metravib VHF 104 при степени деформации 0,01% в режиме растяжения-сжатия, температуре 30 °С и частоте 1000 Гц. Удельное объемное электрическое сопротивление (ρ_V) вулканизатов определяли на тераомметре Е6-13А при напряжении 100 В в интервале температур от 20 до 60 °С. Результаты исследований физико-механических свойств показывают, что при увеличении содержания композиции КС, а, следовательно, и ТПНБ, в резиновой смеси наблюдается уменьшение прочностных характеристик, твердости, сопротивления раздиру и возрастанию относительного удлинения при разрыве и относительной остаточной деформации сжатия (ОДС) вулканизатов. Возрастание содержания КС в резиновой смеси приводит к уменьшению изменений массы после воздействия масла И-20А, СЖР-3 и воды. Исследования диэлектрических свойств свидетельствуют, что увеличение содержания ТПНБ в резиновой смеси способствует повышению ρ_V. Показано, что с возрастанием температуры значения ρ_V вулканизатов уменьшаются вследствие увеличения подвижности свободных зарядов под влиянием флуктуации теплового движения. В дальнейшем с целью изучения влияния СВ в количестве от 3,0 до 15,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучуков на физико-механические, эксплуатационные, динамические и диэлектрические показатели использовали резиновую смесь, содержащую 45,0 мас. ч. КС на 100,0 мас. ч. каучуков и обладающую удовлетворительными упруго-прочностными характеристиками. Установлено, что введение СВ от 3,0 до 9,0 мас. ч. в резиновую смесь приводит к увеличению прочностных показателей, твердости и сопротивления раздиру. Установлено, что возрастание содержания СВ в резиновой смеси способствует уменьшению изменений массы после выдержки в вышеуказанных агрессивных средах. Наибольшим значением $tg\delta$ обладает вулканизат, включающий 9,0 мас. ч. СВ, следовательно, характеризуется лучшими вибропоглощающими свойствами.

Таким образом, резина, включающая 45,0 мас. ч. композицию КС и 9,0 мас. ч. СВ на 100,0 мас. ч. каучуков, обладает стабильными упруго-прочностными показателями, хорошими эксплуатационными и вибропоглощающими и диэлектрическими свойствами и может быть использована в качестве основы для изготовления прокладок рельсовых скреплений железнодорожного пути.

УДК 677.494.742.3

ПЕРЕРАБОТКА ОКРАШЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Елохин И.В., Михайловская А.П., Maniecki T.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
E-mail: ivaneloxin@gmail.com

Ключевые слова: полипропилен, гидрокрекинг, переработка, катализатора, четвертичные аммониевые соли.

Согласно данным компании Greenpeace в мире производится более 300 млн. т пластика в течение года [1], при этом перерабатывается лишь 9 % отходов. Остальная часть сжигается, выбрасывается в мировой океан, либо остается на полигонах, что наносит вред окружающей среде. Следует отметить, что спрос на полипропилен постоянно растет. Благодаря высокой прочности, легкости и небольшой стоимости полипропилен используют во многих отраслях: в пищевой промышленности, машиностроении, медицине, электронике. Из него изготавливают огромное количество материалов: пленки, контейнеры, одноразовая посуда, трубы и т.д. Полипропилен широко применяется и для производства волокнистых материалов, таких как ковровые покрытия, термобелье, спортивный трикотаж, медицинские маски и салфетки, покрывные нетканые материалы. Так, за последние несколько лет производство полипропилена выросло в 4 раза. В Российской Федерации объем выпуска полипропилена в 2020 г. вырос на 36 % по сравнению с 2019 г. [2]. В связи с вышеперечисленным, возникает необходимость в переработке полипропиленовых отходов. На наш взгляд одним из способов переработки полипропилена, в том числе и волокнистых материалов, является гидрокрекинг, в результате которого не только углеродная цепь расщепляется на мономеры, но и происходит насыщение водородом непредельных и ароматических углеводородов. Поскольку процесс проходит в среде водорода образование полициклических углеводородов (перена, бензпирена, овалена) минимально. В отличие от пиролиза, когда происходит только расщепление углеродного скелета и помимо высших парафинов образуются газообразные алканы и ароматические углеводороды, гидрокрекинг исключает эти недостатки. В работе [3] представлены результаты идентификации продуктов гидрокрекинга полипропиленовой пленки, модифицированной амфифильными органическими соединениями. Изучая влияние анионных детергентов на структуру полимера, было обнаружено, что модифицированный полипропилен в результате гидрокрекинга образует смесь, состоящую на 55 % из высших парафинов, 35 % из которых приходится на алканы, повышающие цетановое число дизельного топлива.

Цель работы – получение катализаторов на основе кобальта и никеля и изучение их каталитической активности в процессе гидрокрекинга полипропиленовых волокнистых материалов. Наиболее распространенными катализаторами являются соединения Ni-Co-Fe и Mo-W-U на носителе из оксида кремния. В данной работе получали катализаторы методом осаждения из нитратов никеля и кобальта с помощью нитрата алюминия (смесь веществ уже с подложкой), а в качестве модификатора использовали паравольфрамат аммония, который увеличивает активность катализатора. Катализаторы получали по следующей схеме: осаждение – фильтрация – прокаливание – обработка модификатором – испарение – прокаливание – восстановление. В процессе осаждения нитратов никеля и кобальта образовывались частички твердой фазы, а затем рост кристаллов при одновременном осаждении. Прокаливание проводили в муфельной печи при 400 °С. Разделив пополам полученные катализаторы, обработали разным количеством раствора паравольфромата аммония (5 и 10 %, соответственно), после чего подвергли восстановлению в потоке водорода при 500 °С в течение 2 ч.

Полученные катализаторы предполагается использовать в переработке полимерных волокнистых материалов на основе полипропилена с помощью гидрокрекинга.

Литература

1. Отчет Greenpeace о пластиковом загрязнении берегов водных объектов в России / под ред. И. Скипор. [Электронный ресурс]. 2020 – 43 с. Режим доступа: http://greenpeace.ru (дата обращения: 17.03.2022).
2. Сперанская О., Понизова О., Цитцер О., Гурский Я. Пластик и пластиковые отходы в России: ситуация, проблемы и рекомендации // ТБО - обращение с отходами. Российский рынок пластика и пластиковых отходов. 2021 – 92 с.
3. Михайловская А.П., Климова А., Пивоварова Е., Maniecki T., Ciesielski R., Киселев А.М. Влияние анионных детергентов на структуру полипропиленового материала // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1: Естественные и технические науки, 2019 – № 2 – С. 64-69.

УДК 678.686.66.083

КЛЕЙ-ГЕРМЕТИК ДЛЯ ГИДРОКОСТЮМОВ

Елчуева А.Д.[1], Табачков А.А.[2], Резниченко Д.С.[2]
[1] МИРЭА –Российский технологический университет
[2] Научно-исследовательский институт эластомерных материалов и изделий
E-mail: elchueva@mirea.ru

Ключевые слова: однокомпонентный полиуретановый клей-герметик, герметизация гидрокостюма, синтез форполимера, простой полиэфир, катализатор отверждения.

Гидрокостюм – это незаменимая вещь для плавания под водой, обеспечивающая телу сохранение тепла и защищающая его от различного рода повреждений. Гидрокостюм является спецодеждой для любителей подводной охоты, серфинга, дайвинга и другой деятельности, связанной с исследованием морских и речных глубин. Главное его предназначение – обеспечение тепла, защита от травм, снижение влияния водной среды на человеческий организм.

Гидрокостюм бывает двух видов: мокрый и сухой. Сухие гидрокостюмы вообще не пропускают воду внутрь костюма. Данный эффект достигается за счёт использования уплотняющих манжет (обтюрации) на руках и шее и водогазонепроницаемых застёжек «молния». Гидрокостюм состоит из комбинезона или из герметично соединяемых между собой куртки и брюк. Также в комплект входят водонепроницаемые перчатки и боты.

Таким образом, залог комфортного дайвинга – герметичность гидрокостюма.

Для герметизации швов, перчаток и ботов, приклеивания обтюраторов и молнии к гидрокостюму используется однокомпонентный полиуретановый клей-герметик Aquasure (американское торговое название Aquaseal). Время отверждения данного клея-герметика составляет 8-12 ч. Для ускорения процесса отверждения до 2 ч может использоваться катализатор Cotol 240, как очиститель и ускоритель застывания клея-герметика.

Разработан однокомпонентный полиуретановый клей-герметик с использованием отечественного аналога – простого полиэфира Лапрол 2102 по ТУ 2226-411-05761784-95 или Лапрол 3003 по ТУ 2226-022-10488057-95 в качестве гидроксилсодержащего компонента при синтезе форполимера (таблица 1) [1-2].

Таблица 1. Свойства синтезированного форполимера

№ п/п	Наименование показателя	Значение показателя
1	Внешний вид	Медоподобная жидкость без мезханических включений от прозрачного до желтого цвета
2	Вязкость по Брукфильду при 20^0 С, mPa*c	14 000 – 16 000
3	Содержание изоцианатных групп, %	10 – 12
4	Срок хранения в герметично закрытой таре, не менее, мес	6

Рассмотрена возможность замены импортного катализатора на отечественный аналог с использованием смеси металлоорганического соединения с третичным амином.

Отвержденный клей-герметик не оказывает раздражающего действия на кожу и не проникает через неповрежденную поверхность кожи.

Благодарность
Авторы выражают благодарность за плодотворное сотрудничество техническому директору ООО «Гидромеханика» Правдивец А.А. по испытанию опытных образцов клея-герметика.

Литература

1. Патент 2073053 Российская Федерация, МПК6 С 09 D 175/08. Композиция для покрытий / Елчуева А.Д., Табачков А.А., Лаврова В.Г., Еганов В.Ф., Губайдуллин Л.Ю.; заявитель и патентообладатель Татарский технологический научный центр кгту при Кабинете Министров Республики Татарстан – №93034943/04; заявл. 15.07.93; опубл. 10.02.97, Бюл. № 4 – 10 с.
2. Патент 2078779 Российская Федерация, МПК6 С 08 L 71/02. С 08 К 13/02. Полимерная композиция / Елчуева А.Д., Табачков А.А., Лаврова В.Г., Лиакумович А.Г.; заявитель и патентообладатель Татарский технологический научный центр кгту при Кабинете Министров Республики Татарстан – №94011368/04; заявл. 31.03.94 ; опубл. 10.05.97, Бюл. № 6 – 12 с.

УДК 541.64:539.2

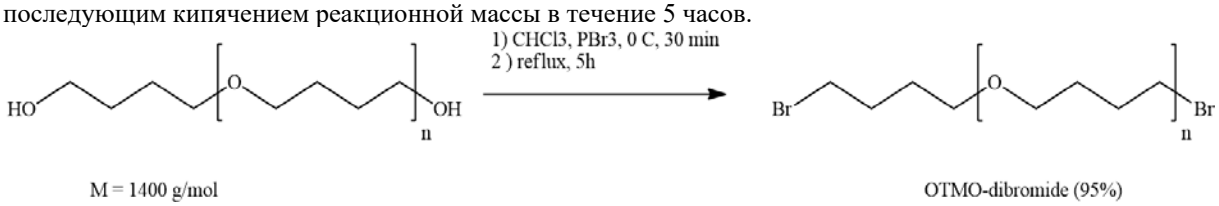
СИНТЕЗ ОЛИГОЭФИРДИАМИНА – ОТВЕРДИТЕЛЯ ЭПОКСУРЕТАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ С РЕГУЛИРУЕМОЙ КРИСТАЛЛИЧНОСТЬЮ

Слободинюк А.И., Ельчищева Н.В., Слободинюк Д.Г., Кисельков Д.М., Стрельников В.Н.
Институт технической химии УрО РАН – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН
E-mail: env-1981@mail.ru

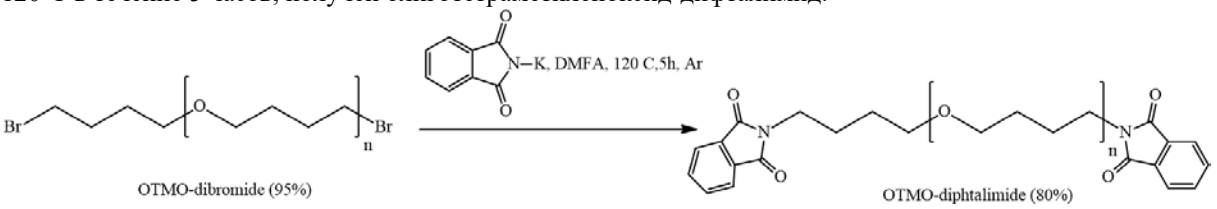
Ключевые слова: аминирование, полифурит, отвердитель, эпоксиуретановый олигомер, олиготетраметиленоксиддиол.

Управляемая кристаллизация полимеров позволяет регулировать их конечные деформационно-прочностные свойства. Использование исходных линейных соединений позволяет исключить стерические затруднения полимерной цепи, что дает предпосылки для появления кристаллизации. Так, перспективным является использование в качестве отвердителей эпоксиуретановых олимеров аминов на основе олиготетраметиленоксида. У них, в отличие от аминов на основе олигопропиленоксида (торговая марка Jeffaminne), отсутствует метильная группа в цепи, что должно положительным образом сказываться на способности кристаллизоваться. В данной работе впервые разработан метод синтеза олиготетраметиленоксиддиамина.

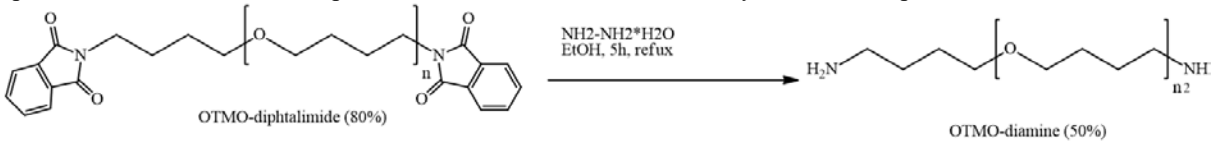
Нуклеофильное замещение гидрокисльных групп полифурита на атомы галогена, проводили путем прикапывания трибромидом фосфора к полифуриту при охлаждении в среде абсолютного хлороформа, с последующим кипячением реакционной массы в течение 5 часов.



Взаимодействием олиготетраметиленоксид-дибромида с фталимидом калия в среде ДМФА при 120°С в течение 5 часов, получен олиготетраметиленоксид-дифталимид.



На последней стадии взаимодействием олиготетраметиленоксид-дифталимид с гидразингидратом в среде абсолютного этанола при кипячении в течение 5 часов получен олиготетраметиленоксид-диамин.



Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках научного проекта № 20-43-596010.

Литература

1. Zhou C., Truong V. X., Qu Y., Lithgow T., Fu G., Forsythe J. S. // J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. – 2016. – Vol. 54. – P. 656-667.
2. Yan J., Marina P. F., Blencowe A. // Polymers. – 2021. – Vol. 13, No. 11. – 1403 p.
3. Slobodinyuk. A., Kiselkov D., Slobodinyuk D. // Zeitschrift für Naturforschung B. – 2021. – Vol. 76. – No. 9. – P. 511-515.
4. Izadi M., Mardani H., Roghani-Mamaqani H., Salami-Kalajahi M., Khezri K. // Hyperbranched Poly (amidoamine)-Grafted Graphene Oxide as a Multifunctional Curing Agent for Epoxy -Terminated Polyurethane Composites // ChemistrySelect. – 2021. – Vol. 6. − No.11. – P. 2692-2699.

УДК 691.175.664

УПРАВЛЕНИЕ ГИДРОФОБНОСТЬЮ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА

Еськова М.А.[1,2], Полежаев А.В.[1,2], Алешин Д.Ю.[1], Платонова Е.О.[2], Морозова С.М.[2]
[1] *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН*
[2] *Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана*
E-mail: marinaeskovskaya@gmail.com

Ключевые слова: реакция Дильса-Альдера, полимерные щетки, ионные полиуретаны.

Благодаря разнообразию своих свойств умные материалы широко используются как сенсоры, антибактериальные покрытия в медицине, катализаторы, а также гидрофобные покрытия в стекольной и тканевой промышленностях. Введение динамических связей (например, путем реакции Дильса-Альдера (ДА)) в структуру полимера открывает новые пути контроля его функциональности. Это открывает возможности самовосстановления, перерабатываемости материала, а также стимул-чувствительности.

Интерес представляет создание полимерных щеток (ПЩ), степень сшивки и длина боковой цепи которых может быть изменена под влиянием внешнего стимула. Однако к настоящему моменту описаны лишь несколько примеров динамических ПЩ, а в синтезе некоторых из них используются дорогие предшественники. В настоящей работе предлагается новый подход, состоящий в использовании фуран-содержащих полиуретанов (ПУ), способных обратимо реагировать с малеимидами по реакции ДА.

В качестве основной цепи нами были выбраны ионные ПУ, т.к. широкие пределы варьирования их мономеров позволяют контролировать растворимость и механические свойства получаемых материалов. С другой стороны, введение N-(фтор)алкил малеимидов путем реакции ДА позволяет контролировать степень частоты боковых цепей, а также предоставляет обратимость.

Нами была разработана синтетическая схема кватернизации ПУ, содержащих третичный амин, путем введения фуранового фрагмента, с одной стороны. С другой стороны, предложена схема синтеза ионного мономера для дальнейшей полимеризации. Кроме того, была разработана схема синтеза производных малеимида для дальнейшего введения в качестве боковой цепи. Дальнейший контроль степени модификации может быть реализован путем прямой (20 - 40 °C) – обратной (80 – 150 °C) реакций ДА. Было показано, что введение фторированных фрагментов в структуру полимера открывает способ контроля контактного угла смачивания водой для пленок на их основе. Процесс обратимый, поэтому становится возможным изменять смачиваемость получаемого покрытия с гидрофильной до гидрофобной.

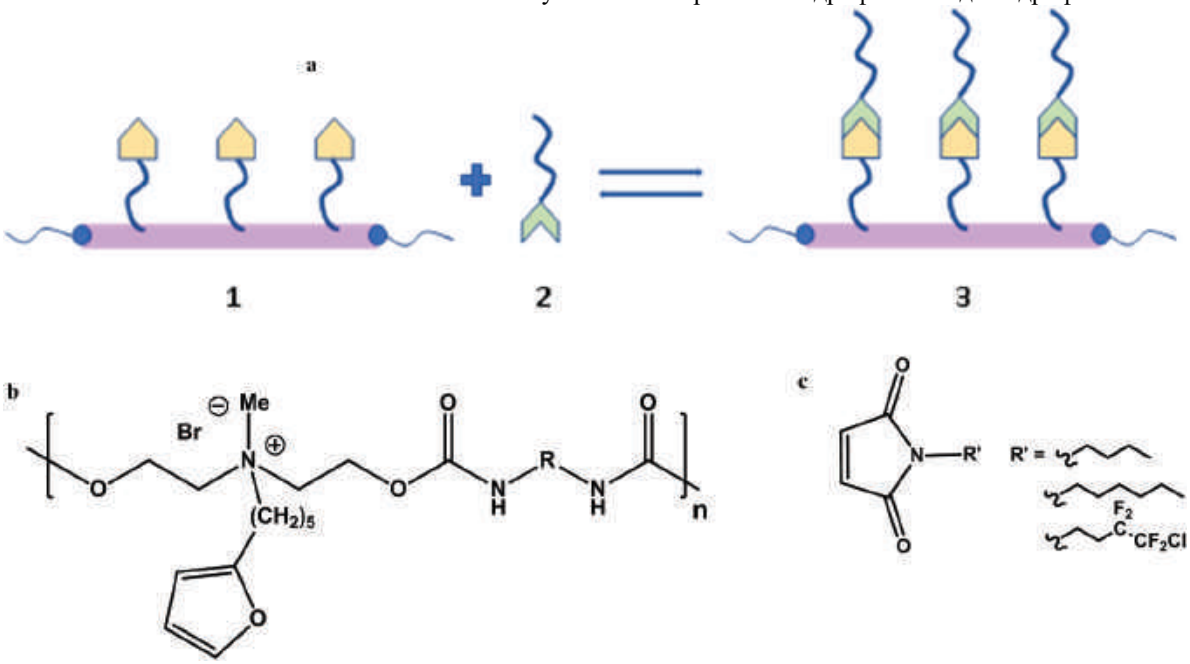


Рисунок 1. (a) схема формирования ПЩ (1 – фуран-содержащий ПУ, 2 – малеимид, 3 – ПЩ); (b) химические структуры фуран-содержащего ПУ и малеимида

Благодарность
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-79-20113) и с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ.

УДК 677.014.2, 616.77

ТРУБЧАТЫЕ ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИКАПРОЛАКТОНА ДЛЯ СОСУДИСТОЙ ХИРУРГИИ

Завражных Н.А.[1], Добровольская И.П.[1,2], Иванькова Е.М.[1,2], Попов Г.И.[3], Юкина Г.Ю.[3], Юдин В.Е.[1,2]

[1] *Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого*
[2] *Институт высокомолекулярных соединений РАН*
[3] *Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет им. акад. И.П.Павлова*
E-mail: zavrazhnykhna96@gmail.com

Ключевые слова: полилактид, нановолокна, электроформование, механические свойства, *in vivo*.

Наиболее распространенными заболеваниями населения экономически развитых стран являются нарушения сердечно-сосудистой системы. «Золотым» стандартом реконструкции сосудов является коронарное шунтирование, но оно не всегда возможно из-за отсутствия здорового участка аутотрансплантанта. К сожалению, до сих пор остается актуальной проблема замены сосудов малого диаметра (менее 6 мм). С развитием тканевой инженерии появилась возможность получения тканеинженерных препаратов, по свойствам, максимально приближенным к нативным органам. Одним из основных требований к матрице является скорость его резорбции и скорость замещения нативной тканью. Также матрица должна быть биосовместимой, прочной, сохранять целостность при действии динамических нагрузок и не иметь токсического действия полимера и продуктов резорбции. Эти параметры зависят как от свойств полимера, так и от структуры матриц [1]. Широкое применение в медицине нашли материалы на основе биорезорбируемых полимеров, например, полилактида (ПЛА) и поликапролатона (ПКЛ). В работах [2,3] показано успешное использование пористых материалов на основе ПЛА для регенерации сосудов. В экспериментах *in vivo* наблюдали замещение матричного материала на основе нановолокон ПЛА тканями сосудов, включая эндотелий, соединительную ткань, капилляры, нервы. Однако авторы отметили тромбообразование и аневризмы через 18 месяцев.

Пористые материалы получали из биоразлагаемых полимеров на основе поли-L-лактида PL10 и поли-ε-капролактона PC12 фирмы Corbion PURAC (Нидерланды). В качестве растворителя использовался хлороформ. Пористые материалы из нановолокон получали методом электроформования на установке «Nanon-01A» (Япония). Для определения отсутствия образования тромбов и аневризм проводилось экспериментальное исследование *in vivo* на самцах крыс породы Wistar (питомник «Рапполово» РАМН, г. Санкт-Петербург). Полимерную матрицу длиной 10±1 мм имплантировали в брюшную аорту крысы. Методом электроформования получены трубчатые образцы из ПЛА, ПКЛ и ПЛА+ПКЛ. Матрицы на основе ПЛА, подвергались термической обработке при температуре 80 ºС в течение часа, в результате чего наблюдалась частичная кристаллизация полимера, уменьшение толщины стенки и увеличение механических характеристик по сравнению с аморфными образцами [2].

При исследовании механических свойств, на диаграмме нагрузка-деформация наблюдался линейный участок, свидетельствующий о переориентации волокон. На основе полученных данных был сделан вывод о величине упругой деформации, что является важным параметром для сосудистых имплантатов. Трубка из ПЛА и ПЛА+ПКЛ обладают необходимой прочностью, достаточной эластичностью, позволяющий проводить хирургические манипуляции без его хрупкого разрушения. Эти свойства обусловлены, помимо укладки волокон, надмолекулярной структурой микроволокон. Механические характеристики данных матриц сравнимы с показателями нативных тканей. Экспериментальное исследование в условиях *in vivo* показало, что через 18 месяцев отсутствует образование тромбов и аневризм у матрицы на основе нановолокон из ПЛА+ПКЛ. При этом происходит образование неоинтимы в виде эндотелиального слоя, стенка матрицы заселена фибробластами и коллагеновыми волокнами. Следовательно, комбинированная матрица на основе ПЛА и ПКЛ обладает оптимальными характеристиками для искусственного трансплантата.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 19-73-30003).

Литература

1. Dobrovolskaya I.P., Yudin V.E., Popryadukhin P.V., Ivan'kova E.M. Polymer Scaffolds for Tissue Engineering. Saint-Petersburg: Media papir, 2018.
2. Popryadukhin P.V., Popov G.I., Dobrovolskaya I.P., Yudin V.E., Vavilov V.N., Yukina G.Yu., Ivan'kova E.M., Lebedeva I.O. Vascular prostheses based on nanofibers from aliphatic copolyamide. J. Cardiovasc. Eng. and Technology. 2016. V.7. №1. PP. 78-86.
3. Добровольская И.П., Попрядухин П.В., Юдин В.Е. Трубчатый имплантат для органов человека и способ его изготовления. Патент РФ № 2568848. Опубликован в журнале «Изобретения. Полезные модели». 20.11.2015 (№32)

УДК 541.64

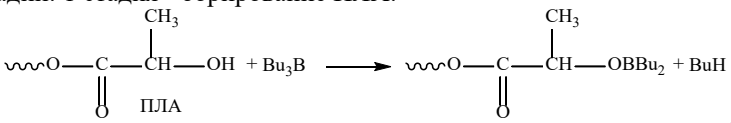
ТРИБУТИЛБОРАН В СИНТЕЗЕ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИЛАКТИДА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Загребина Т.А., Сустаева К.С., Кузнецова Ю.Л.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
E-mail: qojay1999@gmail.com

Ключевые слова: полилактид, полиметилметакрилат, трибутилборан, контролируемая радикальная полимеризация.

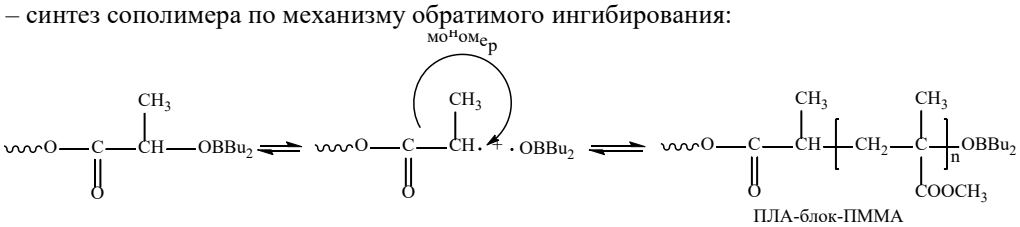
Полилактид (ПЛА) – перспективный биоразлагаемый полимер, который не ограничен только лишь медицинским применением, но и способен решить общественно острую проблему утилизации отходов. Наряду с этим у ПЛА есть свои недостатки, такие как плохая пластичность, низкая ударная прочность и жесткость, что ограничивает его использование. Одним из способов решения таких проблем является создание различных сополимеров полилактида.

Синтез блок-сополимеров ПЛА и полиметилметакрилата (ПММА) проводили в присутствии трибутилборана (ТББ), полагая, что полимеризация метилметакрилата (ММА) в присутствии ПЛА и ТББ при 80°С проходит в две стадии: 1 стадия - борирование ПЛА:



,

2 стадия – синтес сополимера по механизму обратимого ингибирования:



Конверсия за 1 час составляет ~5%. Далее процент конверсии практически не меняется, а затем резко возрастает через 5 - 6 часов. Предельная конверсия 90 %. Молекулярная масса образующихся сополимеров увеличивается по сравнению молекулярной массой ПЛА. ММР сдвигается в область больших молекулярных масс с увеличением глубины превращения. Такая эволюция ММР характерна для контролируемой радикальной полимеризации и может служить одним из доказательств данного процесса (рис. 1). Сополимеры являются макроинициаторами (МИ) и возобновляют полимеризацию при добавлении новой порции мономера (рис. 2).

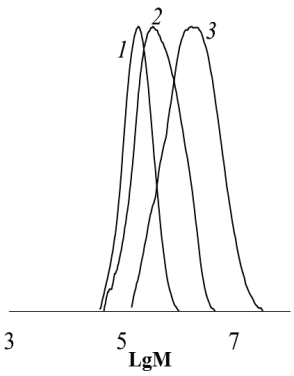


Рисунок 1. Кривые ММР исходного ПЛА (1) и синтезированных сополимеров ПММА и ПЛА в присутствии ТББ при массовом соотношении ПЛА : ММА : ТББ = 10 : 200 : 1 при 80°С за 4 часа (2) и 6 часов (3)

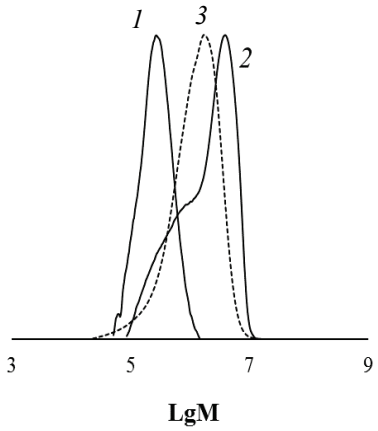


Рисунок 2. Кривые ММР МИ (1), пост-полимера (2) и гомополимера ПММА, полученного при термо-полимеризации при 80°С (3).

УДК 544.77.023.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА МЕТОДОМ ШТОБЕРА НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА КРЕМНИЯ НА ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Замятина Е.А.[1], Аникина В.А.[1], Шевелёва М.П.[2], Попова Н.Р.[1]

[1] Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН
[2] Институт биологического приборостроения РАН
E-mail: sonyoru162@gmail.com

Ключевые слова: синтез наноматериалов, кремниевые наночастицы, полидисперсность, пористость, дзета-потенциал.

Пористые наночастицы диоксида кремния (НДК) зарекомендовали себя как перспективные и широко используемые наноносители для систем доставки терапевтических агентов, поскольку они имеют высокое отношение поверхности к объёму, обеспечивая возможность широкой функционализации поверхности при сохранении высокой пористости, что позволяет добиться высокой степени загрузки наноносителя. Одним из наиболее распространенных методов синтеза НДК является метод Штобера, который позволяет получать монодисперсные наночастицы в размере от 50 до 2000 нм и регулировать размеры пор. Данный метод основан на процессе гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС), катализируемого гидроксидом аммония (NH_4OH) в водно-спиртовом растворе. Метод Штобера дает возможности варьировать физико-химические характеристики наноструктур в соответствии с их использованием в системах адресной доставки лекарств. Актуальной задачей биомедицины представляется анализ влияния изменения параметров синтеза методом Штобера на физико-химические характеристики синтезированных НДК.

В данной работе был проведен синтез НДК с изменением параметров концентрации ТЭОС, NH_4OH и скорости перемешивания реакционного раствора.

Нами были синтезированы различные варианты наночастиц при скоростях перемешивания реакционного раствора при 300, 500, 750 и 900 об/мин. Показано, что при увеличении скорости перемешивания происходит уменьшение размеров наночастиц с 244 до 100 нм, при этом индекс полидисперсности снижается от 1 до 0,2 соответственно. Показано, что при низкой скорости перемешивания были образованы наночастицы овальной формы, в то время как при 500, 700 и 900 об/мин наночастицы обладали сферической формой. Следовательно, скорость перемешивания в 500 об/мин является пороговым значением, ниже которого синтез наночастиц правильной овальной формы не представляется возможным.

Важным параметром для определения стабильности суспензии наночастиц является дзета-потенциал. Значение дзета-потенциала +30 или -30 мВ рассматривается как характерное значение, при котором наночастицы являются электростатически стабильными. Полученные нами наночастицы имеют значение дзета-потенциала от -32 до -63 мВ, что указывает на то, что после синтеза суспензии не подвергаются агрегации и являются стабильными.

Кроме того, мы показали, что изменение концентрации прекурсоров существенно влияет на размер НДК при синтезе. В диапазоне концентраций ТЭОС от 0,5М до 1,2М происходит значительное увеличение размера НДК в диапазоне от 100 до 800 нм. Согласно литературным данным, при увеличении концентрации ТЭОС происходит повышение количества гидролизованных мономеров кремниевой кислоты, что в конечном счете сказывается на увеличении размеров наночастиц. При концентрациях ТЭОС, близким к 1,2М, происходит увеличение полидисперсности наночастиц. В диапазоне концентраций NH_4OH от 0,2 до 1,2М также происходило увеличение размера наночастиц от 120 нм до 425 нм. При более высоких концентрациях NH_4OH образуются частично или полностью гидролизованные силанольные мономеры, что повышает степень полимеризации и увеличивает размеры наночастиц.

На агрегативную устойчивость наночастиц можно повлиять посредством использования NaOH и полимеров, таких как полиэтиленгликоль (PEG) и поливинилпирролидон (PVP). Показано, что при концентрациях NaOH – 1М, PVP – 10мг/мл и PEG – 36 мг/мл, данные вещества оказывают свойства стабилизационных агентов, препятствуя образованию агрегатов и увеличению дзета-потенциала наночастиц.

Таким образом, при постановке синтеза методом Штобера необходимо планировать и контролировать параметры синтеза для достижения наилучших параметров размера и полидисперсности наносистем для их применения в биомедицине.

Литература

1. Manzano M., Vallet-Regí M. Mesoporous Silica Nanoparticles for Drug Delivery //Advanced Functional Materials. – 2020. – Т. 30. – №. 2. – С. 1902634.
2. Beltrán-Osuna Á. A. et al. A study of some fundamental physicochemical variables on the morphology of mesoporous silica nanoparticles MCM-41 type //Journal of Nanoparticle Research. – 2017. – Т. 19. – С. 381.
3. Ren G. et al. The combined method to synthesis silica nanoparticle by Stöber process //Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2020. – Т. 96. – С. 108-120.

УДК 541.6:661.74

СМЕШАНОЛИГАНДНЫЕ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕ МОНОМЕРЫ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ПОЛИПИРИДИНОВЫХ ЛИГАНДОВ

Зарубина А.О.[1], Жинжило В.А.[1], Джардималиева Г.И.[2]
[1] *Южный федеральный университет*
[2] *Институт проблем химической физики РАН*
E-mail: karginova@sfedu.ru

Ключевые слова: металлосодержащие мономеры, серебро, термолиз, фронтальная полимеризация, структура «ядро-оболочка»

Перспективным одностадийным методом конструирования функциональных металлосо-держащих полимеров является подход, основанный на (со)полимеризации и превращениях метал-лосодержащих мономеров (МСМ), которые представляют собой комплексы металлов, содержащие кратные связи, способные вступать в реакции (со)полимеризации. Несомненным преимуществом МСМ является возможность одностадийного получения полимерных комплексов металлов, в которых каждый координационный фрагмент содержит ион металла в заданной пространственной конфигурации. Наиболее подробные исследования МСМ проведены на примере непредельных карбоксилатов металлов, простейшими представителями которых являются акрилаты металлов [1]. Кроме того, карбоксилатные комплексы обладают чрезвычайно богатым химическим составом, в основном благодаря различным способам координации, проявляемым карбоксилатными группами, и их интересной пространственной архитектуре. Одним из перспективных направлений изучения МСМ является синтез МСМ на основе смешанных лигандов, включающих ненасыщенную карбоновую кислоту и хелатирующие азотсо-держащие лиганды: 2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин, терпиридин и другие. Однако детальное изучение кинетики сопряженного термолиза и полимеризации таких соединений до сих пор не проводилось. Следует особо подчеркнуть, что сопряженный термолиз МСМ приводит к формированию металлополимерных нанокомпозитов, состоящих из ядра металлических, оксидных или карбидных наночастиц и стабилизирующей азот-допированной полимерной оболочки [2].

Целью данной работы являлся синтез новых серебросодержащих мономеров на основе непредельных карбоновых кислот и хелатирующих полипиридиновых лигандов, исследование их строения, термических свойств и возможности полимеризации во фронтальном режиме.

Серебросодержащие мономеры синтезированы одностадийным методом взаимодействием нитрата серебра, ненасыщенной карбоновой (акриловая, коричная, малеиновая, итаконовая, фумаровая, транс,транс-муконовая, пропаргиловая, ацетилендикарбоновая, 4-пентиновая) кислоты и полипиридинового лиганда (2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин, 4'-фенил-терпиридин). Изучение термических свойств полученных МСМ показало, что их термолиз протекает в три стадии: дегидратация, термическая полимеризация и декарбоксилирование образующегося металлополимера. Конечным продуктом термолиза МСМ являются металлополимерные нанокомпозиты со структурой «ядро-оболочка», в которой металлическое ядро окружено бескислородной азот-допированной полимерной оболочкой.

В настоящей работе впервые установлено, что синтезированные смешаннолигандные серебросодержащие мономеры подвергаются полимеризации во фронтальном режиме при определенных температурах. В условиях распространения стационарного фронта реакции фронтальная полимеризация протекает в небольшом диапазоне температур, характерном для каждого отдельного МСМ. Инициирование фронтальной полимеризации осуществлялось введением кратковременного (~15 с) теплового возмущения («зажигания») на дно таблетки МСМ. При этом происходит изменение цвета МСМ, а также появление и рост зоны плавления, связанной с фазовыми переходами первого рода. Найдены оптимальные температурные условия для процессов фронтальной полимеризации исследуемых МСМ. Продукты фронтальной полимеризации были изучены методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и РФА.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 22-13-00260.

Литература

1. Uflyand I.E., Dzhardimalieva G.I. Nanomaterials preparation by thermolysis of metal chelates. – Cham, Springer, 2018. – 458 p.
2. Dzhardimalieva G.I., Uflyand I.E. Conjugated Thermolysis of Metal-Containing Monomers: Toward Core–Shell Nanostructured Advanced Materials // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. – 2020. – V. 30. – No 1. – P. 88–110.

УДК 691.175

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОРФИРИНПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ МЕЗО-АРИЛПОРФИРИНА И ПОЛИЛАКТИДА

Захаров М.С.[1], Тертышная Ю.В.[1, 2], Абушахманова З.Р.[2]
[1] Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН
[2] Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова
E-mail: Imbaposon@yandex.ru

Ключевые слова: полилактид, тетрафенилпорфирин, полимерный композит, антибактериальный свойства

Синтез новых полимерных биологически активных соединений и получение полимерных материалов биомедицинского назначения является активно развивающейся областью. Порфирин-полимеры также находятся в фокусе большого числа исследователей. Изучаются различные способы иммобилизации в полимерную матрицу, биоактивность, возможность применения в фотодинамической терапии.

Данная работа направленна на создание, исследование структуры и антибактериальных свойств композитов на основе полилактида с добавлением *мезо*-арилпорфирина с алкильными заместителями ТФП-4ОС6. Полученные материалы могут найти применение в качестве антибактериальных покрытий или материала медико-биологического назначения.

Полилактид (ПЛА) – термопластичный полиэфир, синтезируемый методом полимеризации молочной кислоты, которую получают из возобновляемых источников растительного сырья (кукурузы, пшеницы, сахарной свеклы). Ввиду своей биосовместимости и биодеструкции полилактид широко применяется в медицине: для производства хирургических нитей и штифтов, в системах доставки лекарств.

В данной работе были получены композиции ТФП-4ОС6 с полилактидом, где количество ТФП-4ОС6 в приготовленных композитах составило: 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 масс.%. Изучены оптические, теплофизические свойства, проведены рентгенодифракционный анализ (РДА) и антибактериальный тест.

Исходя из экспериментальных данных, можно заключить:

1. Методом оптической микроскопии и с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) показано равномерное распределение ТФП-4ОС6 в матрице ПЛА с эффектом плеяд.
2. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) установлено влияние ТФП4ОС6 на теплофизические характеристики матрицы ПЛА.
3. Методом термогравиметрического анализа обнаружено, что добавление ТФП4ОС6 в матрицу полилактида не влияет на ход процесса, но влияет на начальную температуру начала деструкции, она смещается в область более низких температур на 5-6 °С, по сравнению с чистым ПЛА (таблица 1).
4. Методом РДА установлено, что порфирин не влияет на α (альфа) форму кристаллических образований ПЛА.
5. Антибактериальный тест показал, что порфирин ТФП4ОС6 проявляется антибактериальную активность по отношению к культурам микроорганизмов: кишечной палочки и стафилококка. Максимальная антибактериальная активность проявляется при концентрации 0.4-0.5 масс.%.

Таблица 1. Температуры начала и максимума деструкции

Образец	Тн.д. °С	Тмах.°С
ПЛА	325,8	363,4
ПЛА-ТФП4ОС$_6$ (0,2)	320,6	363,1
ПЛА-ТФП4ОС$_6$ (0,3)	319,7	363,7
ПЛА-ТФП4ОС$_6$ (0,4)	320,5	364,4
ПЛА-ТФП4ОС$_6$ (0,5)	319,0	362,6

Литература

1. Тертышная Ю.В., Захаров М.С, .Жданова К.А., Брагина Н.А. Спектральные характеристики и морфология композиционного материала на основе полилактида и алкоксизамещенных мезо-ариалпорфиринов // Высокомолекулярные соединения серия Б. – 2021. – Т. 63. – № 6. – С. 521-530.
2. Тертышная Ю.В., Лобанов А.В., Хватов А.В. Морфология и антибактериальные свойства композитов на основе полилактида и комплекса марганца(III) с тетрафенилпорфирином // Химическая Физика. – 2020. – Т. 39. – № 11. – С. 52-57.

УДК 544.032.4: 544.032.72: 544.032.76: 541.64

ВОДОРАСТВОРИМЫЙ ИМИДАЗОЛСОДЕРЖАЩИЙ ПОЛИМЕР, ПРОЯВЛЯЮЩИЙ ТЕРМО- И PH-ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ В ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ: СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ, ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, САМООРГАНИЗАЦИЯ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

Захарова Н.В.[1], Зелинский С.Н.[2], Стрелова М.С.[2], Даниловцева Е.Н.[2], Анненков В.В.[2]
[1] Институт высокомолекулярных соединений РАН
[2] Лимнологический институт СО РАН
E-mail: Na_Zar@inbox.ru

Ключевые слова: имидазолсодержащий полимер, 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. Высокий положительный заряд полимерной цепи обусловливает высокую токсичность аминосодержащих полимеров и в этой связи представляют интерес системы с менее осно́вными имидазольными группами. С целью создания в дальнейшем термо-и pH-лабильных покрытий для клеточных технологий синтезирован стимул-чувствительный имидазолсодержащий полимер на основе 1-N-имидазол-пропил-акриламида (ИПАА), имидазольные группы в котором удалены от основной цепи посредством триметиленового спейсера (Рисунок 1). Структура полимера подтверждена методами ИК и ЯМР спектроскопии.

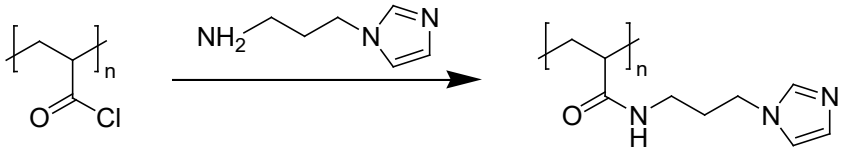


Рисунок 1. Схема синтеза поли-ИПАА

Методами молекулярной гидродинамики и оптики, вискозиметрии и рефрактометрии определена молекулярная масса M_w, гидродинамический радиус R_h, второй вириальный коэффициент A_2 и характеристическая вязкость $[\eta]$ поли-ИПАА в водно-солевом растворе. Молекулярная масса поли-ИПАА составляет 30 кДа.

Методами светорассеяния, турбидиметрии и потенциометрического изучены водные и буферные растворы имидазолсодержащего полимера в интервале концентраций от 0.0003 до 0.01 г/см^3 и pH от 6.2 до 7.4 при температурах 13-60°C. Установлены температуры фазового расслоения. Обнаруженная способность имидазолсодержащего полимера к образованию и разрушению ассоциатов в водно-солевых растворах при pH 6.6 - 7.4 и температурах 29-48 ^{o}C указывает на их перспективность для конструирования сложных систем биомедицинского назначения. Поли-ИПАА обладает большей основностью, чем поливинилимидазол и большей буферной ёмкостью в нейтральной области, что важно для создания средств транспорта генов и для иммобилизации клеток. Методом гель-электрофореза показана способность нового полимера образовывать комплексы с олигонуклеотидами при физиологических значениях pH.

Благодарность
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-24-00474).

УДК 541.64

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОИМИДОВ

Лебедева Г.К., Седельникова Ю.В., Устьянцева С.Н., Захарова Н.В., Гофман И.В., Власова Е.Н., Губанова Г.Н., Кононова С.В.

Институт высокомолекулярных соединений РАН

E-mail: svetlanavkononova@gmail.com

Ключевые слова: полиамидоимиды, сополиамидоимиды, поликонденсация, гидрофильно-липофильный баланс.

Синтезированы и исследованы новые полиамидоимиды и сополиамидоимиды, потенциально обладающие необходимыми свойствами для создания пленок (покрытий) мембранного назначения.

На основе дихлорангидрид (2-(4-карбоксифенил)-1,3-диоксоизоиндолин-5-карбоновой кислоты и смеси 3,3'-дигидрокси-4,4'-диаминодифенилметана с ароматическими диаминами двух типов синтезированы сополимеры, отличающихся степенью гидрофильности. Изменение гидрофильно-липофильного баланса было обеспечено наличием гидроксильных и карбоксильных функциональных групп в повторяющемся в звене сополимера. Введение объемного -SO_2- фрагмента приводит не только к изменению гидрофильности полимера, но и к существенному увеличению свободного объёма и подвижности полужесткой макроцепи.

Сополиамидоимиды получены по ранее разработанной в ИВС методике низкотемпературной поликонденсации дихлорангидрида (2-(4-карбоксифенил)-1,3-диоксоизоиндолин-5-карбоновой кислоты и смеси диаминов: 3,3'-дигидрокси-4,4'-диаминодифенилметана с 4,4-диаминодифенилсульфоном (первая серия ПАИ-SO_2, рис. 1) и 3,3'-дигидрокси-4,4'-диаминодифенилметана с 3,5-диаминобензойной кислотой (первая серия ПАИ-СООН, рис. 1)

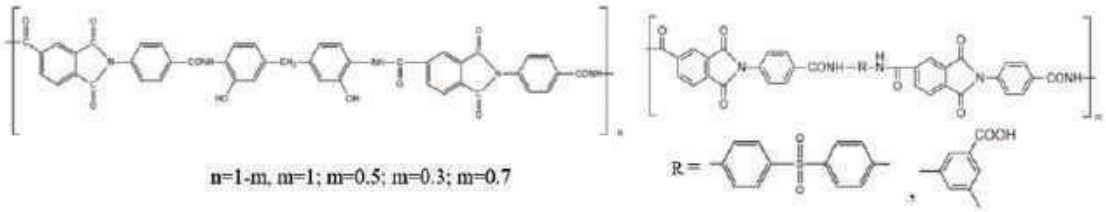


Рисунок 1. ПАИ-SO_2 (4,4-диаминодифенилсульфон), ПАИ-СООН (3,5-диаминодибензойная кислота)

Методами молекулярной гидродинамики и оптики, вискозиметрии и рефрактометрии определены молекулярные массы M_w (M_w – от 38 до 122 кДа), гидродинамические радиусы R_h (R_h – от 3.9 до 7.5 нм), вторые вириальные коэффициенты A_2, характеристические вязкости [η] и инкременты показателей преломления dn/dc (со)полимеров в растворах N-метил-пирролидона (N-МП) и N-МП + метанол при 21.0°С. Асимметрия светорассеяния в указанных растворах отсутствовала, поэтому значение M_w получали по методу Дебая.

Химическое строение полученных полимеров было подтверждено данными ИК и ЯМР 13С спектроскопии. В спектре ЯМР ^{13}С наблюдаются сигналы атомов в диапазоне 164 – 167 м.д. характерные для атома углерода карбонильной группы (>С=О): амидной связи в виде синглетов и дуплетов имидного цикла соответственно. В ИК спектре образцов ПАИ в виде имеются характерные для имидов полосы поглощения 1780 см$^{-1}$ и 1720 см$^{-1}$, а также полосы 3290 см$^{-1}$, 1647 см$^{-1}$ и 1530 см$^{-1}$, характеризующие амидную группу. Методом ИК-спектроскопии было показано, что введение ОН- и СООН- групп в макромолекулы приводит к усилению межмолекулярного взаимодействия и образованию водородных связей (сдвиг полосы в области 3400 см$^{-1}$).

Методом совмещенного термического анализа (ТГА-ДТА) изучена термостойкость и процессы циклизации исходных гомополимеров и гидроксилсодержащих полиамидоимидов в зависимости от мольмассы и используемого растворителя.

Литература

1. Lebedeva G., Kononova S., Kruchinina E., Vlasova E., Gofman I., Bol'shakov M., Romashkova K. Novel hydroxyl-containing and thermo-dehydrocyclizable polycondensation polymers for multifunctional materials: Synthesis, properties, applicationAppl. / J. Appl. Polym. Sci. – 2022. – Vol. 139, No. 16. – pp.51978. https://doi.org/10.1002/app.51978

УДК 691.175.2

РАСЧЕТ ПОЛЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НАПРЯЖЕНИЙ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ ВОКРУГ ЧАСТИЦ, ДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ В ДНПКМ И ФОРМИРОВАНИЕ МОДЕЛИ ПЕРЕКРЫТИЯ ЛОКАЛЬНЫХ ПОЛЕЙ НАПРЯЖЕНИЙ СОСЕДНИХ ЧАСТИЦ, В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ОБОБЩЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ СТРУКТУРЫ

Зверев А.Е., Пыхтин А.А.
МИРЭА - Российский технологический университет
E-mail: nanocntpolimer@gmail.com

Ключевые слова: поля напряжений, концентрация напряжений, ДНПКМ, обобщенные параметры структуры, дисперсные частицы

Дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы (ДНПКМ) представляют собой гетерогенные гетерофазные монолитные структуры. Разрушение любых материалов определяется наличием начальных дефектов в структуре, зарождением субмиротрещин и кинетикой роста трещин в объеме гетерогенной гетерофазной монолитной системы [1] под действием внешних напряжений.

Формирование микротрещин начинается с развития субмикротрещины (100-250 A^{o}), присутствующих в материалах, затем макротрещине при их слиянии, образуя магистральную трещину, которая и приводит к разрушению монолитного материала. Упрочнение полимерной матрицы существенно зависит от формы и размера частиц [1]. Известно, что с увеличением отношения размеров частицы l/d прочность ДНПКМ возрастает и для коротких волокон с l/d > 10 упрочнение зависит от критической длины (lкр) волокна в полимерной матрице и отношения l/lкр [2]. Волокно с увеличением длины (l > lкр) воспринимает на себя напряжения сравнимые с его собственной прочностью (σf).

Для дисперсных твердых частиц с l/d < 10 упрочнение ДНПКМ достигается, только начиная с определенного диаметра (dкр), что связано с концентрацией напряжений вокруг частицы, адгезионным взаимодействием на границе раздела фаз, возникновением зон пластичности и перераспределением напряжений в матрице при разном содержании дисперсной фазы.

Частица твердого наполнителя является своего рода зародышем для формирования трещины и концентратором напряжений, размеры которой зависят от ее диаметра. Несомненно, для частиц большого диаметра формируется зона концентрации напряжений больших размеров, которая приводит к образованию макротрещин, магистральной трещины и разрушению ДНПКМ. В этом случае прочность полимерной матрицы снижается при всех концентрациях дисперсных частиц. В связи с этим максимальное упрочнение полимерной (металлической, керамической) матрицы достигается только при использовании частиц небольшого диаметра (0,1-3 мкм) [3]. Распределение полей напряжений и рост трещин в ДНПКМ зависит от типа (РС, ННС, СНС И ВНС) и обобщенных параметров дисперсной структуры, согласно классификации по структурному принципу [3].

Установлено, что для в средненаполненных системах (СНС-1 и СНС-2) для значения обобщенного параметра θ менее 0,6 происходит образование ромбовидных областей концентраций напряжений. При этом чем меньше параметр θ, тем более вытянутыми становятся ромбовидные области и происходит охрупчивание материала. Учитывая, наличие граничного слоя у дисперсных частиц диаметром от 0,1 до 3 мкм можно выдвинуть предположение, что разрушение ДНПКМ связано с образованием ромбовидных областей концентрации напряжений. В свою очередь ромбовидные области концентрации напряжений могут приводить к образованию ромбовидных трещин в материале, приводящие к разрушению ДНПКМ.

В результате работы предложена модель распределения напряжений в ДНПКМ, в соответствии с которой оптимальными параметрами структуры для получения композитов с максимальной прочностью является система СНС-1, значение обобщенного параметра θ менее 0,6 и диаметр частиц наполнителя от 0,1 до 3 мкм.

Литература

1. Харламова К.И. Структура и параметры дисперсной фазы для дисперснонаполненных полимерных композитных материалов с максимальными прочностными характеристиками // Современные материалы и технологии. – 2020. – С. 111-113.
2. Смотрова С.А., Смотров А.В., Симонов-Емельянов И.Д. Полимерные композиционные материалы на основе высокопрочных и высокомодульных волокон для высоконагруженных конструкций летательных аппаратов //Конструкции из композиционных материалов. – 2016. – №. 1. – С. 41-50.
3. Пыхтин А.А., Симонов-Емельянов И.Д. Технологические свойства нанодисперсий на основе эпоксидного олигомера марки DER-330 и белой сажи марки БС-50 //Тонкие химические технологии. – 2016. – Т. 11. – №. 4. – С. 63-68.

УДК 628.3364:577.15

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ КИСЛОРОДНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Кяюхкё Я.[1], Зеленцов М.Д.[2], Липин В.А.[2]
[1] *Университет прикладных наук Юго-Восточной Финляндии*
[2] *Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна*
E-mail: vadim.lipin@km.ru

Ключевые слова: делигнификация, отбелка, кислород, целлюлоза, лигнин.

В соответствии с ключевыми для целлюлозно-бумажной промышленности целями необходимо минимизировать использование в отбелке химических реагентов, которые приводят к сбросу в окружающую среду трудноутилизируемых отходов. В этой связи делигнификация молекулярным кислородом остается наиболее привлекательным решением. Кислородная делигнификация может осуществляться комплексно или в сочетании со щелочной обработкой, озонированием, ферментацией, обработкой оксидом хлора (IV) и др, однако выбор той или иной технологии кислородной делигнификации зависит от экономических и экологических требований. Этот вид делигнификации является экологически чистым, нетоксичным и чрезвычайно эффективным методом удаления лигнина и монолигнолов, что делает этот метод особенно выгодным для древесной целлюлозы и наиболее желательным методом для стран, имеющих собственные значительные запасы хвойной и лиственной древесины. Недостатками кислородной делигнификации являются снижение выхода и степени полимеризации целлюлозы. Стремятся к максимальной эффективности кислородной отбелки без существенной потери физико-механических свойств выпускаемой бумаги и картона. Имеет место общая тенденция ускорения поглощения кислорода и, следовательно, увеличение скорости делигнификации при повышении температуры, давления, концентрации гидроксида натрия или времени обработки. Тем не менее, есть некоторый разумный предел [1-4].

Целью данной работы являлось поиск оптимальных параметров отбелки на кислородной стадии (температуры, концентрации подаваемых кислорода и щёлока, давления и т.д.). В ходе данной работы ставилась задача найти такие параметры, чтобы число Каппа после отбелки, как количественная характеристика степени делигнификации, находилось в диапазоне от 25 до 30 ед., поскольку при численных значениях этого числа более 30 ед. не обеспечивается адгезия и сцепка волокон, а при менее 25 - приводит к потере прочности и твёрдости бумаги.

Было выявлено, что оптимальными условиями являются температура 90 °C при времени обработки кислородом 90 ми. При более низкой температуре и/или времени обработки делигнификация может быть недостаточно эффективной (массовая доля лигнина может превышать 8%, число Каппа составляет более 32), а при более высоких температурах и/или времени обработки получается бумага, не обладающая необходимой прочностью на разрыв и плотностью. Оптимальными концентрациями щёлока является 0,09 Н, кислорода – 0,14 Н. При этом крайне важно подавать чистый молекулярный кислород равномерно по всему объёму небелёной массы, в противном случае эффективность отбелки может снизиться в разы. Уменьшение и увеличение давления по сравнению с атмосферным или незначительно его превосходящим даёт нестабильные результаты, которые не превосходят аналогичные при атмосферном давлении, поэтому нецелесообразно достигать давления, отличного от 1,0-1,2 МПа. Также важен контроль и регулирование параметров на всём протяжении отбелки. Удалось достичь числа Каппа 28 за счёт перерегулирования входных параметров каждые 30 секунд.

Было также установлено, что для получения заданных параметров качества, равномерной отбелки по всему объёму массы и максимальной эффективности молекулярный кислород должен подаваться в мелкодисперсном виде пузырьками диаметром не более нескольких миллиметров.

Литература

1. Van Heiningen A., Krothapalli D., Genco J., Justason A. A chemical reactor analysis of industrial oxygen delignification // Pulp and Paper Technical Association of Canada. – 2003.- No. 12. – P. 333–335.
2. Bajpai P. Environmentally Benign Approaches for Pulp Bleaching. - Elsevier B.V, Waltham, MA, USA, 2012. – 395 p.
3. Yang R. Oxygen Delignification Chemistry and Its Impact on Pulp Fibers / R. Yang, L. Lucia, A. Ragauskas, H. Jameel // Journal of Wood Chemistry and Technology. – 2003. – Vol. 23, No. 2. – P. 13–29.
4. Ji Y., Vänskä E., Van Heiningen A. New kinetics and mechanisms of oxygen delignification observed in a continuous stirred tank reactor // Holzforschung. – 2009. – Vol. 63, No. 3. – P. 264-271.

УДК 54.057, 541.64

НОВЫЕ КАРБОРАНОВЫЕ КЛАСТЕРЫ РУТЕНИЯ В КАТАЛИЗЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПО МЕХАНИЗМУ ATRP

Зимина А.М., Князева Н.А., Гришин И.Д.
Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского
E-mail: chem.asya.415@gmail.com

Ключевые слова: контролируемая радикальная полимеризация, ATRP, рутенакарбораны.

Важным направлением современной синтетической химии полимеров является контролируемая радикальная полимеризация (КРП). Развитие методов КРП, сделало возможным получение новых полимеров и материалов на их основе с заданными свойствами и характеристиками. В настоящий момент известно множество методов КРП, среди которых особое место занимает полимеризация, протекающая по механизму с переносом атома (ATRP) [1-2], основанная на обратимом переносе галогена между растущей полимерной цепью и комплексом металла.

В ходе исследования был синтезирован широкий спектр соединений Ru (II) – Ru (III) с хелатными дифосфиновыми лигандами различного строения, в том числе содержащих заместители в нижнем ярусе карборанового лиганда. Методом циклической вольтамперометрии показано, что соединения характеризуются обратимым окислительно-восстановительным переходом Ru (II) – Ru (III), что создает благоприятные предпосылки для их применения в катализе полимеризационных процессов по механизму с переносом атома.

Установлено, что синтезированные комплексы рутения могут выступать в качестве катализаторов процесса при введении в систему в малых количествах. Полимеризация протекает в контролируемом режиме, характеризуется кинетической зависимостью первого порядка, свидетельствующей о постоянстве числа активных центров. Молекулярная масса образцов линейно возрастает с ростом конверсии в четком соответствии с теоретически рассчитанными значениями, а коэффициенты полидисперсности плавно снижаются. Необходимо отметить, что наилучшая степень контроля и скорость процесса наблюдались при использовании катализаторов на основе метилзамещенных комплексов, что коррелирует с присущими им низкими значениями окислительно-восстановительных потенциалов.

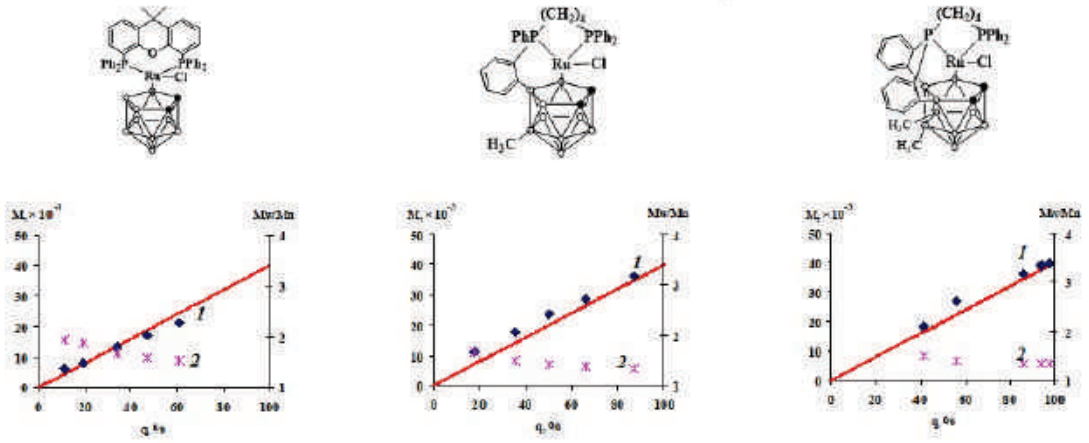


Рисунок 1. Зависимости: 1 – среднечисловой молекулярной массы; 2 – коэффициента полидисперсности от степени превращения метилметакрилата (ММА) при соотношении [ММА]:[CCl4]:[комплекс]:[i-PrNH2] = 10000:25:1:40. Прямая линия – теоретически рассчитанное значение молекулярной массы

Благодарность
При поддержке Программы стратегического академического лидерства "Приоритет 2030" Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

Литература

1. Гришин И.Д., Князева Н.А., Пенкаль А.М. Новые карборановые комплексы рутения (II) и (III) с дифосфиновыми лигандами и их применение в радикальной полимеризации // Известия академии наук. Серия химическая. - 2020. -V. 8. - P. 1520 - 1529.
2. Grishin I.D., Zimina A.M., Anufriev S.A., Knyazeva N.A., Piskunov A.V., Dolgushin F.M., Sivaev I.B. Synthesis and catalytic properties of novel ruthenacarboranes based on nido-[5-Me-7,8-$C_2B_9H_{10}]^{2-}$ and nido-[5-Me-7,8-$C_2B_9H_{10}]^{2-}$ and nido-[5,6-Me_2-7,8-$C_2B_9H_9]^{2-}$ dicarbollide ligands // Catalysts. -2021.-V.11.-P. 1409-1426.

УДК 677.027.5

ПОЛИМЕРНОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ КАМУФЛЯЖА С ЭФФЕКТОМ ИК-РЕМИССИИ

Зимнуров А.Р., Гришин Р.А., Козлова О.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет
E-mail: ovk-56@mail.ru

Ключевые слова: полимерное покрытие, текстильные рисунки, ИК-ремиссия, пигменты, маскировка.

Важным инструментом военной тактики и залогом ведения успешных боевых действий является скрытность и хорошая маскировка. Назначение специальной ткани с камуфлирующей окраской – замаскировать, скрыть объект как в видимой, так и в ИК-области путем разбивки его силуэта на пятна различной формы и окраски. Сама ИК-ремиссия представляет собой свойство текстильного материала (ТМ) отражать инфракрасные лучи.

Целью настоящей работы являлась разработка рецептур полимерного покрытия для текстильных рисунков для выявления оптимальных концентраций ахроматического пигмента, способствующих получению эффекта ИК-ремиссии.

Объектами исследования явились пигменты и акриловые сополимеры отечественного производства, а также текстильные материалы различного волокнистого состава с рисунком под камуфляж. Полимерную основу композиции составляет акриловый термореактивный полимер Рузин-14и, обеспечивающий, как было показано в ранних работах кафедры ХТВМ ИГХТУ [1-3], получение прочной фиксации пигментов с улучшенными физико-механическими показателями окраски.

Технология получения эффекта маскировки в приборах ночного видения заключается в том, что на напечатанный под «камуфляж» текстильный материал ракельным способом или методом прямой печати через сетчатый шаблон наносится загущенная композиция, содержащая водную дисперсию акрилового полимера, акриловый загуститель и черный пигмент (вязкость композиции регулируется концентрацией загустителя в зависимости от используемого способа нанесения). После сушки и фиксации при температуре 150°С в течение 2-3 минут рисунок приобретает свойство ИК-ремиссии. Концентрацию пигмента черного в полимерной композиции варьировали от 0,25 до 2,5 г/кг.

Полученный эффект ремиссии оценивали по спектральным характеристикам окрасок до и после нанесения покрытия. На примере одного из пятна цветом хаки получены характеристические кривые отражения исходной окраски и после покрытия пигментно-полимерной композицией с одной концентрацией пигмента черного 0,25 г/кг. Анализ полученных спектров показывает снижение отражения в ИК-области спектра с 65% до 30%. Это значительное снижение говорит о получении эффекта маскировки цвета в ночное время.

Проведена большая работа по модификации напечатанных под камуфляж образцов различной гаммы оттенков (серо-голубой, хаки, желто-коричневой, желто-зеленой и красно-коричневой) на хлопчатобумажных тканях саржевого переплетения и построены цветовые охваты в колористической системе CMYK.

Получены допустимые диапазоны концентрационных добавок принтекса черного как в печатные краски для импортозамещения в классической технологии, так и в модифицирующей пигментно-полимерной композиции. Далее будет проведена широкая серия подработок по воспроизводству цветов под эталоны, соответствующие цветам различного колорита окружающей среды.

Литература

1 Меленчук Е.В., Козлова О.В., Алешина А.А. / Использование дисперсий акриловых полимеров при печати тканей пигментами // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2011. № 1. С. 13-20.
2 Патент на изобретение RU 2387748 C1, Козлова О.В., Алёшина А.А., Рудыка В.И. Состав для печатания пигментами текстильных материалов27.04.2010. Заявка № 2008147475/04 от 01.12.2008.
3 Зеленкова Т.Н., Козлова О.В., Ширманова В.В., Хахин С.Н. /Использование акриловых полимеров в переводной печати по хлопчатобумажным тканям // Российский химический журнал. 2018. Т. 62. № 3. С. 18-22.

УДК 541.64+621.384.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБРАБОТКИ В ПЛАЗМЕ НА ХИМИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И ТОЛЩИНУ МОДИФИЦИРОВАННОГО СЛОЯ ПЛЁНОК ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА

Зиновьев А.В.[1], Пискарев М.С.[1], Гильман А.Б.[1], Кузнецов А.А.[1], Скрылева Е.А.[2], Сенатулин Б.Р.[2], Гатин А.К.[3], Сырцова Д.А.[4], Тепляков В.В.[4]

[1]Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
[2]Национальный исследовательский технологический университет МИСиС
[3]Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
[4]Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
E-mail: zinovyev@ispm.ru

Ключевые слова: поливинилтриметилсилан, модифицирование, разряд постоянного тока, химическая структура, метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии, толщина модифицированного слоя, морфология, метод атомно-силовой микроскопии.

Нами было установлено, что воздействие разряда постоянного тока пониженного давления в атмосфере фильтрованного воздуха на мембрану из поливинилтриметилсилана (ПВТМС) приводит к значительному увеличению коэффициента разделения пары O_2/N_2 от α=3.8 до α=10.0 [1]. Полученные данные свидетельствуют о существенных структурно-химических и морфологических изменениях по-верхности и приповерхностного слоя в результате воздействия плазмы.

Исследования химической структуры поверхности были проведены с использованием метода рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Было показано, что химический состав исходной поверхности соответствует формуле ПВТМС с малой атомной концентрацией кислорода, однако после модифицирования происходят кардинальные изменения. Наблюдается появление высоких атомных концентраций кислорода, равных (при обработке на катоде) или превышающих (при обработке на аноде) концентрацию углерода, при этом отношение концентраций углерода и кремния (C/Si) снижается в 2 раза при обработке на катоде и более чем в 3 раза при обработке на аноде. Анализ спектров Si2*p* и C1*s* показал практически полное превращение связей Si–C в связи Si–O и существенное уменьшение содержания атомов углерода. Полученные данные позволяют предположить, что атомы углерода триметилсилильного фрагмента, по-видимому, были удалены в составе летучих продуктов за счет деструкции в плазме, тогда как атомы углерода основной цепи, в основном, остались в модифицированном слое; часть из них прореагировала с образованием кислородсодержащих функциональных групп. Таким образом, в результате воздействия плазмы поверхностный слой ПВТМС представляет собой композиционный материал, содержащий дисперсные частицы SiO_2, распределенные в модифицированной полимерной фазе, в составе которой представлено значительное количество кислородсодержащих групп CH_2–OH, C=O и C(O)OH.

Методом послойного травления кластерной пушкой $Ar+_{2500}$ пленок ПВТМС и с помощью анализа изменения химического состава по глубине установлено, что модифицированный слой имеет градиентную структуру [2]. Глубина подповерхностного слоя оценивается примерно в 50 нм.

Изменения морфологии поверхности пленок ПВТМС, модифицированных в разряде постоянного тока на аноде и катоде, были исследованы методом атомно-силовой микроскопии. Найдено значительное увеличение шероховатости поверхности. Исходная пленка характеризуется величинами средней (R_a) шероховатости 0.18 нм и среднеквадратичной шероховатости (R_{ms}) 0.22 нм. После обработки в разряде на аноде и катоде при p = 20 Па, I = 50 мА, t = 30 с эти параметры возрастают до 0.8 и 1.44 нм (анод) и 2.1 и 2.7 нм (катод).

Таким образом, по-видимому, существенные изменения газоразделительных свойств модифицированной в разряде постоянного тока мембраны ПВТМС связаны с изменениями химической структуры и морфологии ее поверхностного слоя.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ номер темы FFSM-2021-0006 и гранта. РФФИ (№20-08-00655). Исследования методом РФЭС проведены на оборудовании центра коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» НИТУ МИСиС.

Литература

1. Zinovev A. V., Piskarev M. S., Skryleva E. A., Senatulin B. R., Gatin A. K., Gilman A. B., Syrtsova D. A., Teplyakov V.V., Kuznetsov A. A. Modification of Polyvinyltrimethylsilane by Direct-Current Discharge // High Energy Chemistry. 2021. V.55. №5. P. 407-413.
2. Piskarev M., Skryleva E., Senatulin B., Gatin A., Gilman A., Zinovev A., Syrtsova D., Teplyakov V., Kuznetsov A. Depth profile analysis of the Modified Layer of Poly(vinyltrimethylsilane) Films Treated by Direct-Current Discharge // Coatings. 2021. V. 11. № 11. P. 1317-1318.

УДК541.64:547.39

МИЦЕЛЛЯРНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ — КИНЕТИКА И ПРИЛОЖЕНИЯ

Зорин И.М., Фетин П.А.
Санкт-Петербургский государственный университет
E-mail: i.zorin@spbu.ru

Ключевые слова: полимеризация, кинетика, мицеллообразование, полиэлектролиты.

Свободно-радикальная полимеризация – один из наиболее удобных и востребованных методов синтеза полимеров как в промышленных, так и в лаборатории. Микрогетерогенные режимы полимеризации, такие как эмульсионная и микроэмульсионная позволяют проводить синтезы полимеров с высокой эффективностью, получая при этом либо синтетические латексы как готовый продукт, либо выделяя полимер для дальнейшей переработки. Предельным случаем микоэмульсионной полимеризации является мицеллярная полимеризация, которая реализуется в случае использования амфифильных мицеллообразующих мономеров.

В этой работе детально рассмотрены процессы свободно-радикальной полимеризации анионогенных и катионогенных амфифильных мономеров акрилового ряда, различающихся длиной алкильной цепочки, природой и размером ионогенной группы, а также природой противоиона. Полимеризация реализована в гомогенных и в мицеллярных растворах в режиме прямых и обратных мицелл, а также в режиме с осаждением. Кинетические данные получали методами УФ- и ЯМР-спектрометрии и по измерению электропроводности. Данные интерпретированы с точки зрения классической кинетики гомогенной свободно-радикальной полимеризации и микроэмульсионной модели Моргана-Калера [1]. Природа и размер ионогенной группы, влияя на характеристики мицелл мономера, существенно изменяют режим протекания полимеризации, вплоть до состояний с нулевым и отрицательным эффективным порядком реакции по мономеру. Предложены и обсуждаются механизмы наблюдаемых процессов [2,3].

Полученные полимеры, после детальной физико-химической характеризации, использовали в системах мицеллярного катализа для проведения модельных реакций органических гидрофобных веществ в водных средах [4,5].

Благодарность
Авторы благодарны РНФ за финансовую поддержку, грант № 21-73-10132.
Работа выполнена при техническом содействии Научного парка СПбГУ: РЦ «Магнитно-резонансные методы исследования», РЦ «Методы анализа состава вещества».

Литература

1. J. D. Morgan, K. M. Lusvardi, E. W. Kaler Kinetics and Mechanism of Microemulsion Polymerization of Hexyl Methacrylate // Macromolecules 1997.-Т.30.-№ 7.-С. 1897-1905
2. I.M. Zorin, E.P. Podolskaya, A.Yu. Bilibin On the kinetics of micellar polymerization. Acryloylaminoalkanoates case study // European Polymer Journal. – 2019. – Vol. 110. – No. 1. – P. 355-363.
3. I.M. Zorin, T.M. Shcherbinina, E.I. Demidov, E.V. Mechtaeva, N.A. Zorina, P.A. Fetin, A.Yu. Bilibin Polyelectrolyte-colloid complex formation via polymerization: reaction kinetics in direct micelles, inverted micelles, and homogeneous solution studied by NMR and conductometry / // Colloid and Polymer Science. – 2019. – Vol. 297. – No. 9. – P. 1169-1176.
4. T.N. Pashirova, P.A. Fetin, A.A. Lezov, M.V. Kadnikov, F.G. Valeeva, E.A. Burilova, A.Yu. Bilibin, I.M. Zorin Self-Assembled Quaternary Ammonium-Containing Comb-Like Polyelectrolytes for the Hydrolysis of Organophosphorous Esters: Effect of Head Groups and Counter-Ions // Materials Physics and Mechanics. – 2020. – Vol. 44, No. 2. – P. 159-163.
5. P.A. Fetin, A.A. Lezov, V.I. Fetina, M.V. Kadnikov, N.V. Tsvetkov, I.M. Zorin Comb-like polyelectrolytes – New surfactants with controlled solubilization capacity // Journal of Molecular Liquids. – 2022. – Vol. 357. – art. 119085.

УДК 677.4:677.04:678

СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО АГМ-9 И ОКИСЛЕННОГО ПАН-ЖГУТИКА

Зубова Н.Г.[1], Герасимова В.М.[1], Устинова Т.П.[2]
[1] Балаковский инженерно-технологический институт – филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»
[2] Энгельсский технологический институт – филиал Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина
E-mail: Zubova_APTECH@mail.ru

Ключевые слова: окисленный полиакрилонитрильный жгутик, органосилановый аппрет АГМ-9, эпоксидное связующее, процесс отверждения, композиционный материал, деформационно-прочностные свойства, хемостойкость.

Одним из перспективных волокнистых материалов, обладающих поверхностной активностью, термической устойчивостью и хемостойкостью, является окисленное полиакрилонитрильное волокно (окси-ПАН), получаемое на стадии термостабилизации исходного прекурсора в интервале температур 200-220°С в результате протекающих реакций циклизации и межмолекулярного сшивания, и применяемое для армирования композитов на основе реактопластов [1, 2].

В настоящей работе исследована возможность применения модифицированного 3-аминопропилтриэтоксисиланом (АГМ-9) и прошедшего окисление полиакрилонитрильного технического жгутика в качестве армирующей системы при получении композиционных материалов на основе эпоксидной смолы ЭД-20, отверждаемой полиэтиленполиамином.

Оценка влияния окисленных волокнистых материалов на процесс отверждения эпоксидного связующего показала, что введение модифицированного АГМ-9 и окисленного жгутика в эпоксидное связующее сопровождается изменением кинетических параметров, а именно, приводит к снижению максимальной температуры отверждения (со 105 до 86°С) и увеличению времени отверждения (с 51 до 60 мин) по сравнению с немодифицированным окси-ПАН. Армирование модифицированного органосиланом и окисленного ПАН-жгутика обеспечивает снижение энергии активации процесса отверждения связующего (с 60 до 54 кДж/моль) по сравнению с немодифицированным окисленным жгутиком.

В результате протекания процесса отверждения эпоксикомпозиций в более мягких условиях и формирования менее напряженной структуры матрицы обеспечивается улучшение деформационно-прочностных свойств эпоксидных композиционных материалов: разрушающее напряжение при растяжении увеличивается с 20 до 40 МПа и при сжатии – с 55 до 95 МПа, изгибающее напряжение – с 70 до 160 МПа, твердость по Бринеллю – с 50 до 156 МПа.

Для обоснованного выбора областей применения эпоксидного композита на основе окси-ПАН и модифицированного АГМ-9 и окисленного ПАН-ТЖ и с учетом возможности их применения в качестве облицовочных покрытий при футеровке оборудования для кислотных ванн, используемых на производстве волоконных материалов, исследовалась химическая стойкость разработанных композитов. В качестве агрессивной среды была выбрана ванна следующего состава: серная кислота (концентрация 130-150 г/л), сульфат натрия (концентрация 260-320 г/л), сульфат цинка (концентрация 12-20 г/л).

В результате исследования армированных пластиков на хемостойкость установлено, что коэффициент проницаемости компонентов кислотной ванны у композитов на основе модифицированного АГМ-9 и окисленного ПАН-ТЖ на порядок снижается по сравнению с композитом, армированным немодифицированным окисленным жгутиком (с $0{,}4\cdot10^{-9}$ до $0{,}1\cdot10^{-10}$ г·см/см^2·с).

Таким образом, армирование эпоксидного связующего модифицированным АГМ-9 и окисленным техническим полиакрилонитрильным жгутиком обеспечивает повышение адгезионной совместимости в системе матрица/наполнитель, что подтверждается повышением таких деформационно-прочностных свойств композита как разрушающее напряжение при сжатии и изгибающее напряжение, а также увеличением стойкости композиционных материалов на его основе к действию агрессивной среды, свидетельствующей о монолитности разработанного эпоксикомпозита.

Литература

1. Perepelkin, K.E. Oxidized (Cyclized) Polyacrylonitrile Fibres - Oxypan. A Review / K.E. Perepelkin // Fibre Chemistry. - 2003. - Vol. 35, No. 6. - P. 409-416.
2. Serkov, A.A. Tempering of acrylic twists in oxidative thermal stabilization / A.A. Serkov, M.B. Radishevskii, O.N. Panichkina, A.T. Serkov // Fibre Chemistry. - 2000. - Vol. 32. - P. 12-20.

УДК 54

НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЫ SIO_2, ДИСПЕРГИРОВАННОЙ В ПОРАХ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ

Иванова О.А., Трофимчук Е.С.
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова
E-mail: olga12hf@gmail.com

Ключевые слова: нанокомпозиционные материалы, полилактид, крейзинг, биодеградация.

Известно, что одноосная деформация кристаллической пленки полилактида (ПЛ) в алифатических спиртах реализуется по механизму делокализованного крейзинга с формированием фибриллярно-пористой структуры, которая может стать основой для композиционного материала. Ранее [1] на основе такой матрицы были получены композиты биомедицинского назначения. Также было показано, что структурная модификация по механизму крейзинга ускоряет процесс деструкции ПЛ и композитов на его основе [2]. Важными факторами, влияющими на скорость разложения полимерных материалов, являются пористость и наличие наполнителя. Варьированием данных параметров становится возможно контролировать кинетику деструкции.

Цель работы – создать композиционный материал на основе ПЛ и неорганической фазы SiO_2, диспергированной в порах полимерной матрицы, с варьируемыми функциональными свойствами и контролируемым временем разложения, потенциально применимый в качестве упаковки.

Пленки ПЛ толщиной 80-85 мкм (Тст=63°С, Mw/Mn=1.8), полученные горячим прессованием с охлаждением водой, кристаллизовали в этаноле при Т=50°С в течение t=45 мин. Степень кристалличности составила ~40%. Деформацию на 80% проводили в этаноле при Т=25°С. Объем пор составил ~33% при среднем диаметре пор ~8 нм. По золь-гель технологии проводили in situ синтез частиц кремнезема SiO_2 в порах полимерной матрицы. Полученные композиты однородные, матовые. Содержание неорганической фазы Δm составило от 8 до 13%. При этом наполнитель локализован в приповерхностном слое на глубине до 20 мкм.

Исследованы особенности гидролитической деструкции полученных композитов в среде фосфатного буфера при pH=7 и pH=9 и температуре 37°С в режиме постоянного перемешивания. Установлено, что наиболее активно гидролитические процессы протекают в местах локализации наполнителя при pH=9 уже с первой недели выдерживания в буферном растворе (Рис.1), в то время как при pH=7 существенной потери массы не происходит. Также методом динамометрии обнаружили, что при pH=7 наблюдается тенденция к снижению прочности композитов, а при pH=9 – к увеличению. Рассчитаны кинетические параметры деструкции: константа скорости гидролитической деструкции при pH=9 (поверхностный механизм эрозии) составила 0,0105 $сут^{-1}$, а при pH=7 (объемный механизм эрозии) 0,0027 $сут^{-1}$.

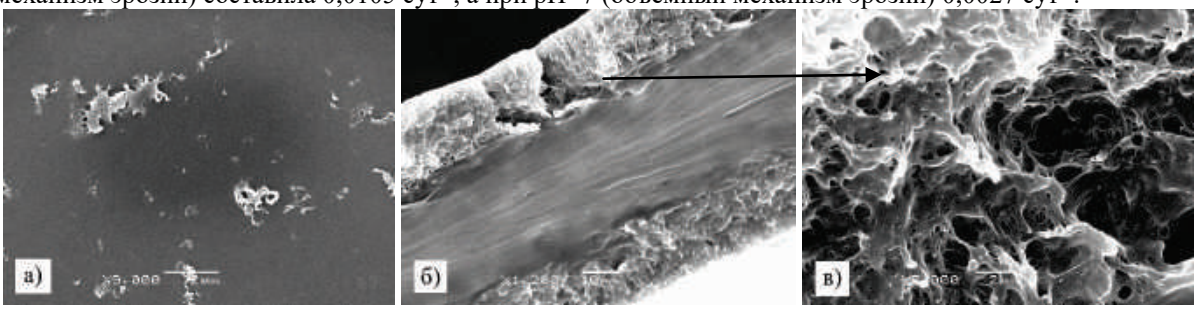


Рисунок 1. СЭМ-микрофотографии поверхности (а) и скола (б, в) композита ПЛ-SiO_2 спустя 2 недели гидролиза

Литература

1. Trofimchuk E.S. Nanocomposites Based on Porous Polylactide, obtained by crazing mechanism in water-ethanol solutions, and calcium phosphates / E.S. Trofimchuk, A.V. Efimov, O.A. Ivanova, et al. // Polymer Science - Series A. – 2018. – V.60. – P.842-850.
2. Trofimchuk E.S. Hydrolytic degradation of polylactide films deformed by the environmental crazing mechanism / E.S. Trofimchuk, M.A. Moskvina, N.I. Nikonorova, et al. / Eur. Polym. J. – 2020. – V.139.

УДК 691.175.5/.8

УПРАВЛЕНИЕ МОРФОЛОГИЕЙ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ЦЕЛЬЮ УВЕЛИЧЕНИЯ ДЕФОРМАЦИИ ИОННЫХ АКТУАТОРОВ

Иванченко А.В., Морозов О.С.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
E-mail: nuta.avi@gmail.com

Ключевые слова: актуатор, ЭАП, углеродные наотрубки, электроды.

Ионные актуаторы представляют собой трехслойные электромеханические преобразователи, состоящие из полимерной мембраны, покрытой с двух сторон пористыми электродами. При подаче напряжения на устройство происходит миграция ионов электролита и их внедрение внутрь электродов, что приводит к их набуханию и, как следствие, деформации устройства. Количество мигрирующих ионов зависит от емкости электродов, которая связана с их морфологией пор.

Традиционно для изготовления актуаторов используют bucky-gel электроды. Они состоят из углеродных нанотрубок (УНТ), ионной жидкости и связующего полимера. Исследований, направленных на модификацию электродов исполнительных устройств, существует крайне ограниченное количество. Большинство из них направлено на рассмотрение различных углеродных материалов, используемых для электродов суперконденсаторов. Еще малая часть работ посвящена введению в электроды на основе УНТ добавок, изменяющих их электрохимические свойства.

Основным полимером, используемым для создания bucky-gel электродов, является поливинилиденфторид (ПВДФ). Этот полимер широко используется для получения пористых мембран, морфологию которых можно контролировать, используя разные добавки в процессе изготовления. Нами было обнаружено, что при пропитке пленок с губкоподобной структурой они увеличиваются преимущественно в толщину, в то время как для пленок со сферолитной структурой наблюдается увеличение преимущественно в длину. Применив данную концепцию на этапе создания электродов, можно контролируемо изменять их морфологию, и, как следствие, повысить деформацию конечных исполнительных устройств.

Таким образом, целью данной работы было исследование влияния добавок-порообразователей на морфологию электродов на основе углеродных нанотрубок (УНТ) и, как следствие, на свойства актуаторов. Электроды были получены следующим методом: в дисперсию УНТ в растворе ПВДФ в N-метилпирролидоне вводили различные порообразователи, после чего полученную смесь выливали в форму и высушивали в печи без конвекции при 100°C в течение 8 часов. В качестве добавок использовались полиэтиленгликоль (ПЭГ4000), 1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторборат ($BMIMBF_4$) и дибутилфталат (ДБФ). После высушивания образцов добавки удаляли экстракцией ацетонитрилом, а полученные пористые пленки электродов пропитывали в электролите до постоянной массы. В качестве электролита был использован $BMIMBF_4$.

Морфологию пленок электродов исследовали с помощью растровой электронной микроскопии. Для всех пленок была измерена степень пропитки электролитом; во всех случаях она составила 40,3±0,6% масс. На основе полученных электродов были изготовлены серии образцов исполнительных устройств одинакового размера с использованием стандартной мембраны. Удельная емкость электродов и актуаторов была получена методом циклического заряда-разряда в гальваностатическом режиме. Для всех образцов были измерены максимальный накопленный заряд, и максимальная деформация при постоянном напряжении в 3 В. В результате было показано, что использование ПЭГ4000 в качестве порообразователя при изготовлении электродов позволило контролируемо изменять их морфологию и повысить деформацию конечных устройств, не теряя при этом в емкости (рис. 1).

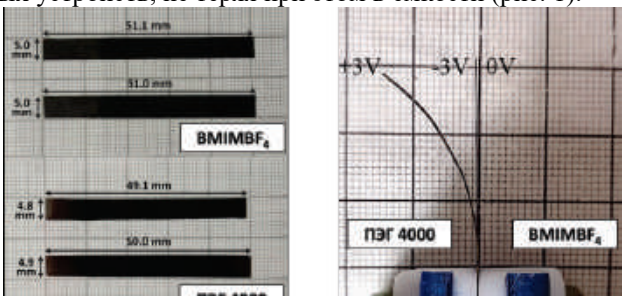


Рисунок 1. Изменение параметров пленок пористых электродов при пропитке (слева) и деформация актуатора с разными электродами (справа)

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант № 20-53-76021 ЭРА_т.

УДК 678.01; 678.01:539.37

ДОЛГОВРЕМЕННЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПЭВП

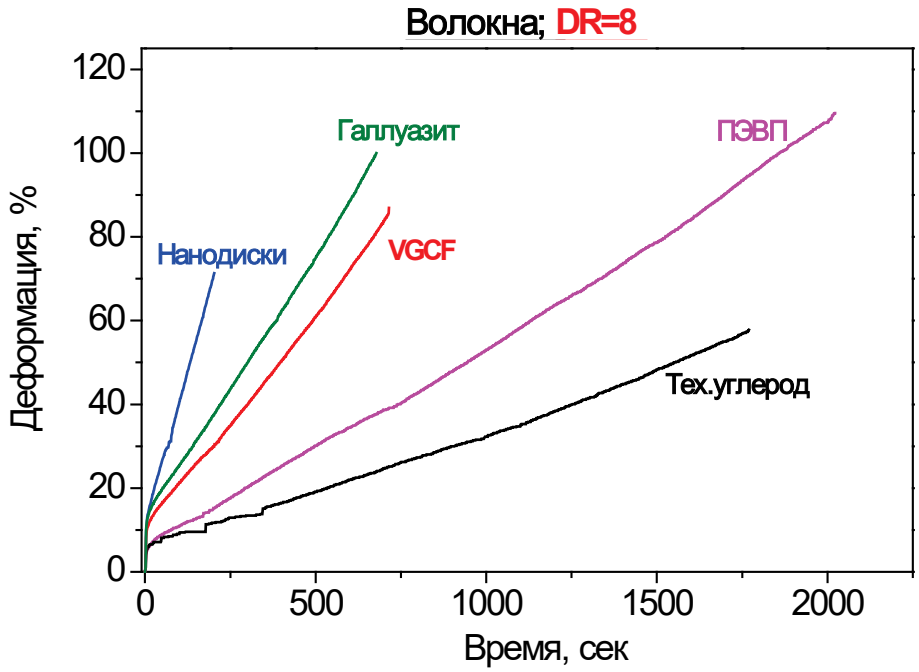
Иванькова Е.М.[1], **Москалюк О.А.**[2], **Юдин В.Е.**[1]
[1] *Институт Высокомолекулярных соединений РАН*
[2] *Санкт-Петербургский университет промышленных технологий и дизайна*
E-mail: ivelen@mail.ru

Ключевые слова: ПЭВП; наночастицы; композиты; волокна; ползучесть.

Ориентированные композиционные волокна на основе ПЭВП и различных по форме и природе нанонаполнителей были приготовлены экструзией из расплава с дальнейшей 2-стадийной высокотемпературной ориентационной вытяжкой (DR=8) для детального исследования их долговременных механических свойств (ползучести). Такие исследования крайне важны, т.к. хорошо известно, что пластическая деформация материала может происходить под действием небольших напряжений, и этот факт существенно ограничивает области применения данных материалов. Это особенно существенно для полиэтилена, так как, несмотря на отличные кратковременные механические свойства (прочность и модуль Юнга), сопротивление ползучести у него крайне низкое.

Испытания на ползучесть композитных волокон на основе ПЭВП, наполненных 1, 3 и 5 мас.% наночастиц 4 разных типов (углеродные нановолокна (VGCF), технический углерод (ТУ), углеродные нанодиски и галлуазит), проводились на релаксометре ИД-15, оснащенном компьютерной измерительной системой, управляющей и обрабатывающей полученные результаты. Приложенные постоянные нагрузки составляли 50% от предела прочности на растяжение для каждого типа ориентированных композитных волокон. Каждый образец нагружался до его разрыва. В ходе экспериментов регистрировались кривые ползучести ε(t), где ε – деформация, накопленная в процессе нагружения, t – время проведения эксперимента. Для каждого типа волокон было проведено не менее 5 экспериментов.

Полученные результаты показали, что введение различных нанонаполнителей по-разному влияет на способность волокон ПЭВП выдерживать приложенную нагрузку: такие наполнители, как VGCF, нанодиски и галлуазит, резко снижают срок службы образцов под нагрузкой; образец с наносферами технического углерода имел значительно меньший уровень накопленной деформации ползучести и скорости ползучести, но максимальное время жизни образцов (сравнимо с чистым ПЭВП) под нагрузкой. Это говорит о том, что введение наносфер ТУ позволяет улучшить долговременные характеристики ориентированных волокон по сравнению с чистым ПЭВП. Обсуждаются различные причины влияния нанонаполнителей на ползучесть исследованных ориентированных композитных образцов на основе ПЭВП.



УДК 66-91; 66-96; 678-4

ПОЛУЧЕНИЕ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

Иванькова Е.М.[1,2], Добровольская И.П.[1,2], Дресвянина Е.Н.[1], Шабунин А.С.[1], Попов Г.И.[1], Смирнова Н.В.[1,2], Юкина Г.Ю.[1], Юдин В.Е.[1,2]

[1] Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого
[2] Институт Высокомолекулярных соединений РАН
E-mail: ivelen@mail.ru

Ключевые слова: хитозан; композитные волокна; спонжи; пленки.

Хитозан хорошо известен как наиболее перспективный полимер для медицинского применения, поскольку он сочетает в себе биорезорбцию, отсутствие цитотоксичности и низкое воздействие на окружающую среду при переработке. Целью нашей работы была разработка резорбируемых (биоразлагаемых) 1D-, 2D- и 3D-матриц для пролиферации и дифференцировки стволовых клеток, востребованных в медицине, биологии, фармакологии, биоинженерии и тканевой инженерии. Из-за высокой гидрофильности хитозана его свойства нестабильны и, как следствие, снижается их прочность и жесткость во влажном состоянии. Поэтому нами активно предпринимаются попытки разработать и исследовать композиционные материалы на основе хитозана с целью оптимизации механических свойств конечных матриц. В качестве 1D-матриц могут быть приготовлены волокна, которые можно использовать в качестве прототипов мышечной ткани и связок, шовных нитей, а также для изготовления нетканых кровеостанавливающих губок. Для этого в волокна на основе хитозана вводились нанофибриллы хитина, стремясь повысить их устойчивость во влажных условиях и варьировать время резорбции. Композитные 2D-матрицы на основе хитозана – пленки и волокна в качестве прототипа кожной ткани – могут быть получены непосредственно из раствора хитозана или методом электроформования. Такие матрицы, состоящие из электропряденных нановолокон хитозана, показывают очень хорошие результаты в качестве раневых повязок в комбустиологии. Хитозановые 3D-матрицы – губки как прообраз костей, хрящевых тканей и тканей паренхиматозных органов (печень, селезенка, легкие, почки, поджелудочная железа и др.) – могут быть модифицированы путем включения различных нанонаполнителей и затем имплантированы в различные части живого организма.

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

Литература

1. Добровольская И.П., Юдин В.Е., Попрядухин П.В., Иванькова Е.М. Полимерные матрицы для тканевой инженерии. - СПб.: Издательско-полиграфическая ассоциация университетов России, 2016. – 224 с.

УДК 53.043

ИЗМЕРЕНИЕ ТОКОВ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА

Ильясов В. Х.[1], Карамов Д. Д.[2], Лачинов А. Н.[2], Пономарев А. Ф.[3], Мошелев А. В.[3], Богданов Н. П.[1]
[1] Ухтинский государственный технический университет
[2] Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН
[3] Бирский филиал Башкирского государственного университета
E-mail: vilyasov@ugtu.net

Ключевые слова: термоактивационная спектроскопия, токи термостимулированной деполяризации, полидифениленфталид, тонкая полимерная пленка, ТСД.

Метод термостимулированной деполяризации (ТСД) известен уже много лет и используется исследователями для изучения различных механизмов образования электретов, а также для изучения процессов хранения и распада заряда в полимерных электретах [1]. Это традиционный метод, широко используемый для исследования переноса зарядов, их накопления и свойств диэлектрической релаксации в твердых веществах, таких как легированные и нелегированные полимеры, изоляторы, полупроводники и сложные гетерогенные полимерные системы. В основе метода термостимулированной деполяризации лежит анализ токов, возникающих в результате размораживания вращательной подвижности полярных фрагментов макромолекул, поляризованных, а затем замороженных во внешнем электрическом поле. В экспериментах регистрируется зависимость токов деполяризации от температуры при нагревании. Исследования методом ТСД органических материалов продемонстрировали высокую чувствительность на структуру и состав материалов [2, 3], взаимодействия гетерогенных полимерных систем [4] и многослойных полимерных пленок [5].

Для исследования процессов межфазной поляризации в тонкопленочных полимерных структурах, были изготовлены и исследованы методом ТСД многослойные пленки полидифениленфталида. Металлические электроды изготовлены методом термодиффузионного испарения металла в вакууме. В качестве материала электродов использовались медь, алюминий. Толщина электродов составляла 100 нм.

Полимерные пленки изготавливались методом центрифугирования из раствора в циклогексаноне при 2000об/мин в течение 30 с. Концентрация раствора составляла 2,5 вес.%. Каждый слой полимерной пленки подвергался предварительной сушке при комнатной температуре в течение 30 мин, затем процедуре отжига в сушильном шкафу при температуре 150 °С в течение 60 мин для удаления остатков растворителя. Количество слоев полимерной пленки варьировалось от 1 до 7 слоев. Толщина полимерной пленки контролировалось методом АСМ, которая составляет для одной пленки 150 нм.

Экспериментальные результаты для спектров ТСД образцов показали, что общий накопленный заряд в объеме значительно увеличивается по мере увеличения количества слоев полимера. Увеличение высвобождаемого заряда в первой области можно связать с увеличением числа диполей, участвующих в процессе поляризации и , соответственно, деполяризации. Причина столь высокой концентрации захваченных зарядов во второй области, скорее всего, связана с наличием широкого распределения ловушек, занятых инжектируемыми зарядами.

Литература

1. Lee J and Kim J. Material properties influencing the charge decay of electret filters and their impact on filtration performance. // Polymers. – 2020. – 12(3). – 721.
2. Пономарев А. Ф. и др. Новые возможности эффективного влияния на транспорт зарядов во фталидсодержащих полиариленэфиркетонах //Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2009. – Т. 51. – №. 7. – С. 1300-1305.
3. Пономарев А. Ф. и др. Исследование спектров тока термостимулированной деполяризации сополимеров полиариленэфиркетонов //Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – №. 4. – С. 159-163.
4. Saxena P., Shukla P. Studies of the effect of temperature on charge accumulation in PVDF-PMMA double-layered thin films based on depolarization current measurements //Journal of Elastomers & Plastics. – 2021. – Т. 53. – №. 7. – С. 886-901.
5. Li Y. et al. Multilayered ferroelectric polymer composites with high energy density at elevated temperature //Composites Science and Technology. – 2021. – Т. 202. – С. 108594.

УДК 678.6

АЦИДОЛИЗ ОТХОДОВ ЭЛАСТИЧНОГО ПЕНОПОЛИУРЕТАНА

Исмайлов Д.А., Томс Р.В., Гервальд А.Ю.
МИРЭА – Российский Технологический Университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
E-mail: ismaylov.d.a@edu.mirea.ru

Ключевые слова: ацидолиз, рециклинг, химическая переработка, утилизация отходов.

Полиуретанами (ПУ) является полимеры, которые в своем составе содержат NCOO–группы. ПУ получают взаимодействием диизоцианатов и полиэфир-полиолов. По данным за 2020 год объёмы производства ПУ оценивают в 25 млн. тонн [1]. Такой спрос создает большое количество отходов, поэтому остро стоит вопрос, связанный с утилизацией отходов. Простое сжигание и захоронение пагубно влияют на окружающую среду. Физические способы переработки позволяют получить только полуфабрикат. Поэтому к химическим способам переработки проявляют особый интерес, поскольку они позволяют получить сырье, которое повторно используют для синтеза ПУ.

Одним из таких способов является ацидолиз – процесс разложения уретановых групп под действием кислот, в частности, дикарбоновых кислот. Ацидолиз до сих пор на стадии изучения, но уже существуют действующие промышленные технологии переработки. Схема реакции взаимодействия ПУ и дикарбоновой кислоты представлена на рисунке 1.

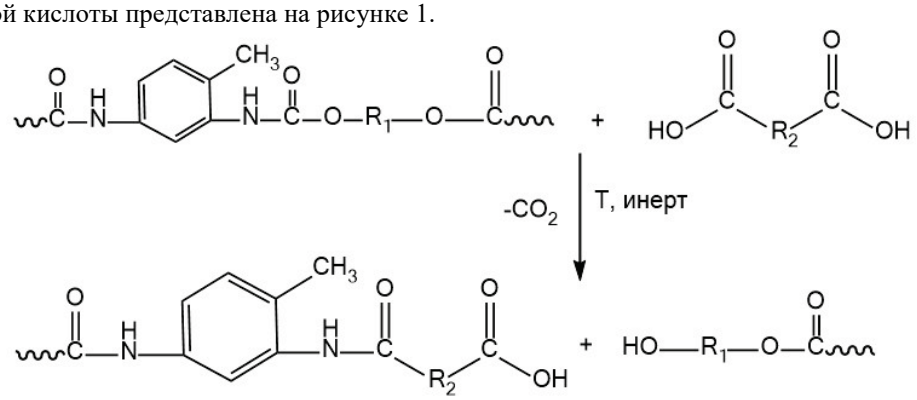


Рисунок 1. Общая схема ацидолиза ПУ

Эластичный пенополиуретан (ЭППУ) получали в лабораторных условиях. Далее его подвергали криогенному измельчению до порошка с размером 100 мкм. Процесс ацидолиза измельченного ЭППУ проводили в среде первичного полиола в присутствии янтарной кислоты (ЯК) при 200 °С в течение 3 часов. В исследованиях изменяли концентрацию ЯК в интервале от 5 до 15 % масс. в расчете на реакционную систему. Показано, что при концентрации ЯК более 12 % масс. в системе параллельно с конверсией NCOO–групп происходит образование твердой фазы, состоящей из олигомеров ПУ и диаминосоединений. При изменении концентрации ЯК от 5 до 10 % масс. происходит изменение конверсии NCOO–групп в интервале от 90 до 100 %. Близкий к оптимальным показателям синтез с почти эквимолярным соотношением изоцианатных групп к кислотным. Полученные продукты исследовали титриметрическим методом на количество остаточной кислоты (кислотное число) и количество реакционноспособных гидроксильных групп (гидроксильное число). Продукты ацидолиза ЭППУ имели кислотное число в интервале от 2,5 до 3,0 мгКОН/г, а гидроксильное число в интервале от 48 до 54 мгКОН/г. Для первичного полиола эти параметры были равны, соответственно, 0,04 мгКОН/г и 39 мгКОН/г.

Образец восстановленного полиола (ВП), полученного при концентрации ЯК 11,5 % масс., использовали для получения ЭППУ, при этом содержание ВП в смеси с первичным полиолом составляло от 20 % до 50 % масс. Показано, что использование ВП в рецептуре вспенивания не влияет на основные физико-механические характеристики пены: плотность – 38 кг/м^3, напряжение при сжатии – 3,1 кПа, остаточная деформация сжатия – 3 %.

Таким образом, ацидолиз ЭППУ позволяет получить из него ВП и использовать его для замены первичного полиэфира в рецептурах получения пен различного назначения.

Литература

1. Gama N. V. Polyurethane Foams: Past, Present, and Future / N. V. Gama, A. Ferreira, A. Barros-Timmons // New Trends in Polymeric Foams. – 2018. – № 11. – P. 1841−1875.

УДК 678.7

ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ В КАЧЕСТВЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА КАУЧУКИ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Мамедов Ш.М., Исмайлова П.И., Азизова А.С., Мамедов Д.Ш.
Институт радиационных проблем НАН Азербайджана
E-mail: parvin.i.ismayilova@gmail.com

Ключевые слова: пластификатор, эластомерные смеси, полиэтилен полиаминотиокарбамид, пластификация, вулканизация.

Получения изделий путём применения низкомолекулярных пластификаторов является перспективным направлением в эластомерной промышленности. Новая технология изготовления и вулканизации эластомерных смесей открывает широкие возможности для создания непрерывного процесса производства эластомерных изделий [1, 2].

Введение в смесь полифункциональных соединений, таких как полиэтилен полиаминотиокарбамид (ПЭПАТК) значительно улучшает процесс ее растворения в эластичной среде и улучшает технологические свойства бутадиен-нитрильного каучука.

В связи с возможностью применения низкомолекулярных полимеров в качестве пластификатора каучуков специального назначения (СКН-40) приведены результаты исследования свойств, наполненных и ненаполненных эластомерных смесей в зависимости от дозировки полиэтилен полиаминотиокарбамида. В качестве ускорителя и активатора использован 3,0 масс.ч. гексахлорпараксилола и 5,0 мас.ч. оксида цинка, также был использован технический углерод П324.

Изучен совместимость нового низкомолекулярного полимерного пластификатора в квази системе, а также влияние на технологические свойства смесей на основе БНК (СКН-40). Разработаны системы вулканизации смесей от продолжительности времени и дозировки пластификатора.

Изучены свойства полученных вулканизатов в широком диапазоне температур в условиях статических и динамических напряжений, а также возможности совулканизации высокомолекулярных и низкомолекулярных полимеров различных типов.

Проведены исследования структурных изменений, происходящих в вулканизатах на основе СКН-40 с участием ГХПК и оксид цинка. Высказано соображения о природе пластифицирующего действия в смесях и вулканизатах и особенности их влияния на параметр пространственной сетки и физико-механических свойств вулканизатов.

Характерной особенностью структур квази систем, состоящих из эластомера, пластификатора, ускорителя и оксида цинка является образование частиц дисперсной фазы и дисперсной среды. Свойства смесей зависят от строения частиц дисперсной фазы, а также от интенсивного взаимодействия дисперсной фазы с дисперсной средой эластомера.

На основе данных характеристической вязкости при механической пластификации было установлено значение молекулярной массы. Результаты исследования показали уменьшение молекулярной массы от 250 тыс. до 150 тыс. единиц в эластомерной смеси.

Литература

1. Литвинова Н.А. Пластификаторы резиновых смесей. – М.: ЦНИИТЕ нефтехим, 1986. – 85 с.
2. Мамедов Ш.М., Ядреев Ф.И. Бутадиен нитрильного каучук и резины на их основе. – Баку: Элм, 2001. – 280 с.
3. Туторский И.А. Химическая модификация полимеров. – М: Наука, 1987. – 280 с.
4. Ирмухаметова Г.С. Основы технологии полимерных композиционных материалов. Учебное пособие, – Алмата: Казак Университет, 2016. – 184 с.

УДК 539.261

НАСТОЛЬНЫЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ ДИФРАКТОМЕТР POWDIX 600/300 ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Емельянов Ю.Л., Целков Ю.А., Астапович К.А, Кабанов Д.М.
ЗАО «ЛИНЕВ АДАНИ»
E-mail: kabanov@adani.by

Ключевые слова: рентгеновская дифрактометрия, качественный и количественный анализ

Рентгеновская дифрактометрия является неразрушающим методом анализа, который широко используется в различных областях науки и техники: для идентификации кристаллических фаз и определения структурных свойств и параметров решетки, включая деформацию, размер зерна, эпитаксию, фазовый состав; для количественного анализа состава сложных многофазных структур, определения степени микронапряжений в решетке; измерения толщины тонких пленок и многослойных материалов и др. [1]. Данный метод в первую очередь направлен на идентификацию кристаллических материалов, что имеет решающее значение для исследований в области геологии, экологии, материаловедения, инженерии и биологии [2]. Анализ с помощью рентгеновской дифрактометрии играет решающую роль при синтезе и модификации полимеров [3-4]. Модель настольного дифрактометра POWDIX 600/300 и специализированное аналитическое ПО позволяет выполнять структурные исследования широкого класса полимеров и композитов на их основе.

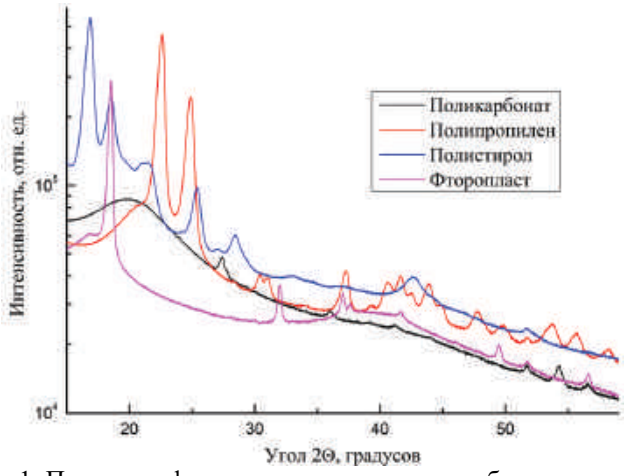


Рисунок 1. Пример дифрактограммы различных образцов полимеров

В дифрактометре POWDIX 600/300 используется θ-θ оптическая схема Брэгга-Брентано, которая является оптимальной для анализа самых различных образцов, в том числе массивных, текучих и сыпучих. Радиус гониометра составляет 150 мм, что является достаточным для достижения высокого пространственного разрешения (до 0,02°) и позволяет разместить широкий перечень оптических элементов и аксессуаров для решения прикладных задач. Диапазон сканирования по углу 2θ составляет от -6° до +154°. Прецизионные механические компоненты гониометра обеспечивают высокую точность позиционирования и повторяемость эксперимента. Благодаря конструкции гониометра, обеспечивающей несвязанное движение плеч, могут быть реализованы различные методы сканирования.

Рентгеновский дифрактометр POWDIX 600/300 отвечает высоким требованиям международных стандартов по радиационной безопасности. Конструктивные решения, компоненты и программные алгоритмы обработки данных позволяют проводить быстрый и высокоточный анализ широкого класса материалов. За счет простого программирования различных специфичных сценариев проведения эксперимента достигается высокий уровень универсальности: от научных исследований инновационных образцов, до рутинных измерений в промышленности и контроля качества выпускаемой продукции.

Литература

1. Bunaciu A.A., Udristioiu E.G., Aboul-enein H.Y. X-ray diffraction: Instruments and applications // Critical Reviews in Analytical Chemistry. – 2015. – Vol. 45. – P. 289-299.
2. Thakral N.K., Zanon R.L., Kelly R.C., Thakral S. Applications of powder X-ray diffraction in small molecule pharmaceuticals: achievements and aspirations // Journal of Pharmaceuticals Science. – 2018. – Vol. 107, No. 12. – P. 2969-2982.
3. Ryohei Ishige. Precise structural analysis of polymer materials using synchrotron X-ray scattering and spectroscopic methods // Polymer Journal. – 2020. – Vol. 52. – P. 1013-1026.
4. Widia W.A., Aidah J., Anizah K. Characterization of Nanoclay-Modified Epoxy Polymers Using X-Ray Diffraction Analysis // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – Vol. 699. – P. 175-180.

УДК 537.862

ПРИМЕНЕНИЕ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Мочальский В.Б., Буй Л.М., Самойленко О.А., Кабанов Д.М.
ЗАО «ЛИНЕВ АДАНИ»
E-mail: kabanov@adani.by

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, свободнорадикальные процессы.

Задачи разработки новых полимерных материалов и композитов на их основе определяются интенсивным развитием новых технологий, требованиями к стойкости и экологичности создаваемых образцов. Многообразие задач в научных исследованиях полимеров обуславливает необходимость развития новых методов и уникальных подходов к изучению физико-химических и структурных свойств образцов.

Одним из таких методов может являться спектроскопия электронного парамагнитного резонанса, в основе которой лежит явление, позволяющее детектировать свободные радикалы, являющиеся основой реакций радикальной полимеризации. Этот метод является основным принципом действия настольного спектрометра Электронного Парамагнитного Резонанса SPINSCAN X. Благодаря компактному дизайну и, при этом, высокой чувствительности прибора, спектрометр стал незаменимым инструментом при проведения рутинных исследований в физике, химии, материаловедении и смежных научных областях для широкого класса объектов (жидких, твердых, сыпучих, пленок). SPINSCAN X может использоваться как в лабораторных, так и в промышленных условиях, встраиваться в технологические процессы. Дополнительные аксессуары и адаптированное программное обеспечение позволяет реализовать различные комплексные приложения для технологического контроля в различных отраслях промышленности, связанных как с переработкой и использованием углеводородов, так и с синтезом различных инновационных полимерных материалов и композитов на их основе.

Интересным развитием и приложением ЭПР метода является выяснение механизмов деградации полимерных материалов и, на основе этого, создания новых функциональных материалов с улучшенными свойствами. Многие интермедиаты полимерных реакций являются парамагнитными материалами, благодаря чему могут быть использованы в качестве маркеров кинетических реакций и легко детектироваться ЭПР спектрометром.

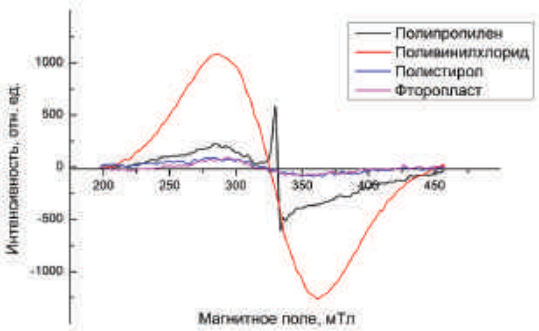


Рисунок 1. Пример исследования методом ЭПР различных образцов полимеров

Спектрометр SPINSCAN X может использоваться для изучения полимерных материалов в фотовольтаике, в том числе для исследования фотодеградации, протекающей под действием УФ-излучения, которая приводит к снижению токопроводящих свойств материалов. ЭПР-спектроскопия также позволяет изучать природу и окружение парамагнитных центров, возникающих в образце композитного фуллеренсодержащего полимера [1]. Полимерные электроизолирующие материалы, подверженные износу вследствие контакта с проводниками, находящимися под напряжением, тоже могут исследоваться представленным методом. Электрический ток вызывает деструкцию полимера, в результате чего образуются свободные радикалы, регистрируемые ЭПР спектрометром [2].

Техника ЭПР может быть использована: для научных исследований при моделировании синтеза, структуры и свойств полимеров и полимерных композиционных материалов; для получения новых функциональных полимерных продуктов с уникальными практическими свойствами.

Литература

1. Krinichnyi V.I., Yudanova E.I. Light-induced EPR spectroscopy of charge carriers photoinduced in polymer/fullerene bulk heterojunctions // Journal of renewable and sustainable energy. – 2009. – Vol. 1., Issue 4. – P. 289-299.
2. Morsy M.A., Shwehdi M.H. Electron spin resonance spectral study of PVC and XLPE insulation materials and their life time analysis // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2006. – Vol. 63, Issue 3. – P. 624-630.

УДК 691.175.5.8

АБС-ПЛАСТИКИ СЕГОДНЯ

Трифонова О.М., Ткачева Е.Н., Камалиев И.Ф.
ПАО "Нижнекамскнефтехим"
E-mail: MrKamaliev@yandex.ru

Ключевые слова: АБС-пластик, диблоксополимер, ударные, оптические свойства.

АБС - пластик (акрилонитрилбутадиенстирольный пластик) представляет собой типичный композиционный материал, состоящий из дискретной каучуковой фазы и матрицы (сополимера стирола и акрилонитрила). Наличие каучука обеспечивает сополимеру прочность, ударную вязкость, морозостойкость; акрилонитрил улучшает тепловую стойкость и стойкость к действию агрессивных сред; стирол придает глянец и жесткость всей конструкции, улучшает перерабатываемость. АБС-пластик хорошо перерабатывается методами литья под давлением, экструзией и соэкструзией с другими полимерными материалами.

В ПАО «Нижнекамскнефтехим» производство АБС-пластиков мощностью 64 тыс. тонн в год осуществляется по лицензии «VERSALIS» (Италия), основанной на полимеризации в массе акрилонитрила, стирола и бутадиенсодержащих каучуков в присутствии инициатора полимеризации. На данный момент освоен выпуск более 9 марок АБС-пластиков, наиболее востребованными из которых являются ABS 0445E, ABS 0475E, ABS 1035 и ABS 2332. К преимуществам процесса относятся: высокая единичная мощность технологической линии, использование автоматической системы дистанционного управления, низкая энергоемкость, отсутствие сточных вод, минимальное количество добавок, отсутствие примесей кислотного характера [1].

Основное сырье для производства АБС-пластиков, за исключением акрилонитрила, входит в ассортимент выпускаемой продукции предприятия. В качестве каучука лицензиаром технологии рекомендовано применение импортного бутадиен-стирольного диблоксополимера, полученного периодическим способом.

С целью импортозамещения и снижения себестоимости, производство АБС-пластиков осуществлялось с применением собственного блочного бутадиен-стирольного каучука БС-2012, полученного непрерывным методом. Данный блок-сополимер имел определенные отличия в микроструктуре, что оказывало влияние на свойства АБС-сополимера. В настоящее время специалистами НТЦ разработана технология производства бутадиен-стирольного каучука БС-311, синтезируемого периодическим способом. Опытно-промышленными испытаниями показана перспективность применения этого каучука для производства АБС-пластика. Результатами ОПИ зафиксировано повышение ударных и оптических свойств АБС-сополимера.

Литература

1. Егорова Е.И., Каптенармусов В.Б. Основы технологии полистирольных пластиков // Физика твердого тела. – СПб.: Химиздат, 2005. – 300 с.

УДК 677.03:533.9

МОДИФИКАЦИЯ ПЛЕНОК ПОЛИИМИДА ПЛАЗМОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА ДЛЯ ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ

Камалов А.М.[1], Смирнова Н.В.[2], Диденко А.Л.[2], Борисова М.Э.[1], Власова Е.Н.[2], Юдин В.Е.[2]
[1] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
[2] Институт высокомолекулярных соединений РАН
E-mail:spb.kamalov@gmail.com

Ключевые слова: полиимид, фибробласты, модификация, плазма, пролиферация.

Полиимиды являются слабогидрофильными материалами, следовательно, при применении в качестве плёночных скаффолдов для культивирования клеток необходимо повысить гидрофильность поверхности. Этого можно достичь [1] с помощью активации поверхности воздействием плазмы барьерного разряда высокой частоты (от кГц) при атмосферном давлении. Основной целью обработки плазмой обычно является накопление функциональных групп на поверхности полимера. При этом поверхностные свойства полимера, включая смачиваемость, биосовместимость и химический состав поверхности, улучшаются. Активация полимера с помощью холодной плазмы позволит модифицировать поверхностные свойства при сохранении объемных характеристик пленки. Кроме того, в отличие от традиционного мокрого химического травления, при активации плазмой не используются потенциально цитотоксичные химические вещества [2].

В данной работе представлены результаты модификации поверхности полиимидных (ПИ) пленок Р-ОДФО на основе 1,3-бис-(3,3'-4,4' – дикарбоксифенокси) бензола (диангидрид Р) и 4,4'-бис-(4-аминофенокси) бифенила (диамин ОДФО) с помощью барьерного диэлектрического разряда (ДБР) с целью повышения пролиферативной активности человеческих фибробластов. Установлено оптимальное время воздействия ДБР, при котором достигается максимальное значение пролиферативной активности фибробластов (рис.1). При этом времени воздействия ДБР шероховатость пленки составляла около 47,5±4,7 нм, а её свободная поверхностная энергия 80 мДж/м^2. Показано, что при обработке в барьерном разряде увеличивается концентрация связей –CO и –CN на поверхности ПИ плёнок Р-ОДФО, что способствует росту пролиферативной активности фибробластов.

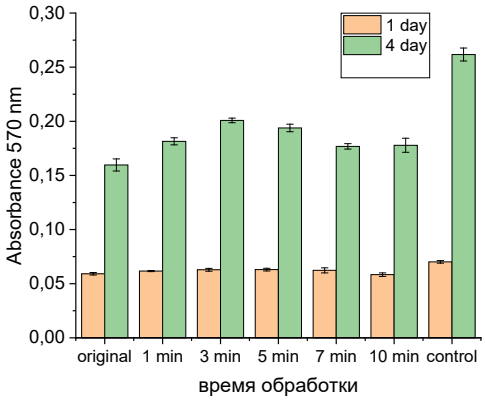


Рисунок 1. МТТ-тест с фибробластами кожи человека, культивируемыми на поверхности полиимидных пленок R-BAPB в течение 1 и 4 дней. Контрольные клетки выращивали на культуральном пластике.

Благодарность
Исследование выполнено в рамках гранта Президента РФ МК-4346.2022.4

Литература

1. L. Astoreca, P. Cools, D. Schaubroeck, M. Asadian, S. Aliakbarshirazi, H. Declercq, M. Op de Beeck, R. Morent, H. De Smet, N. De Geyter. Non-thermal plasma activation of BPDA-PPD polyimide for improved cell-material interaction // Polymer. – 2020. – Vol.205 – P. 122831.
2. T. Desmet, R. Morent, N. De Geyter, C. Leys, E. Schacht, P. Dubruel. Nonthermal plasma technology as a versatile strategy for polymeric biomaterials surface modification: a review // Biomacromolecules. – 2009. – Vol.10. –P. 2351.

УДК 678

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДА Р-ОДФО И ГРАФЕНА ДЛЯ ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ

Камалов А.М.[1], Иванькова Е.М. [1,2], Попова Е.Н. [2], Диденко А.Л. [2], Добровольская И.П. [1,2], Колбе К.А. [1,2], Борисова М.Э.[1], Смирнова Н.В.[1,2], Юдин В.Е. [1,2]

[1] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
[2] Институт высокомолекулярных соединений РАН
E-mail: spb.kamalov@gmail.com

Ключевые слова: полиимид, графен, композит, электропроводность, биосовместимость.

Композиционные материалы для тканевой инженерии должны обладать механическими и электрофизическими свойствами, а также структурой, близкой аналогичным характеристикам живой ткани, т.е. обладать биомиметическими свойствами. В качестве матриц используют поли-меры природного происхождения: хитозан, полигидроксибутират, полилактиды, желатин, альгинат, фиброин, а также синтетические – полисилоксаны и ароматические полиимиды, обладающие более высокими механическими свойствами и химической стабильностью.

Полиимиды (ПИ) используются в медицинской технике для биоэлектродов, сердечно-сосудистых катетеров, устройств для доставки стентов и лекарств [1]. Отличительной особенностью материалов из PI является высокая стабильность механических, диэлектрических и термических свойств в широком диапазоне температур от -200 до + 400 °С. Биологические свойства полиимидов зависят от их химического строения, надмолекулярной структуры материалов на их основе и способов получения. Для придания полиимиду электропроводящих свойств, его использования в биомедицинских технологиях, необходимо введение электропроводящего наполнителя.

Целью работы являлась разработка композиционных материалов на основе ПИ Р-ОДФО и графена, исследование их электрофизических свойств, а также на пролиферативную активность первичных дермальных фибробластов человека.

Получены электропроводящие композиционные пленки на основе полиимида Р-ОДФО и графена. Исследование их структуры показало, что пленки, содержащие 0,5, 1,0 и 5,0 мас. % графена характеризуются наличием пор с размером 2-10 мкм, стенки которых состоят из ПИ в аморфном состоянии и наночастиц графена.

Показано, что с увеличением содержания графена, прочность пленок уменьшается с 95 до 20 МПа и относительное удлинение с 55 до 5 %, краевой угол смачивания изменяется от 77 до 10 град, что свидетельствует о существенном росте влагопроницаемости пленок, при этом удельная электропроводность композиционных пленок растет от 10^{-15}до 10^{2} См/м (рисунок 1).

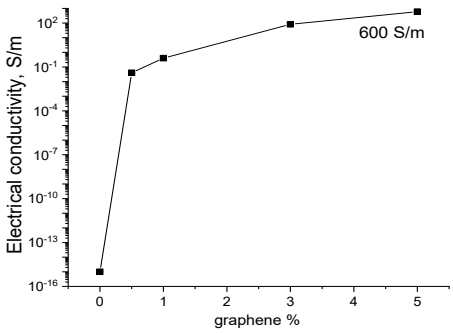


Рисунок 1. Зависимость электропроводности от концентрации графена в композите

При введении наночастиц графена, значение электропроводности не зависит от частоты электрического поля, что свидетельствует о высокой плотности зарядов.

По результатам МТТ теста можно заключить, что композиционные пленки на основе Р-ОДФО и графена обладают биосовместимостью, поэтому могут быть использованы в качестве плоских биоэлектродов.

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

Литература

1. Constantin, C.P.; Aflori, M.; Damian, R.F.; Rusu, R.D. Biocompatibility of Polyimides: A Mini-Review. Materials 2019, 12, 3166.

УДК 541.68::541.64:[547-311+547-312]

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Капашаров А.Т.[1], , Малков Г.В.[1], Шахмурзова К.Т.[2], Хаширова С.Ю.[2], Бадамшина Э.Р.[1]
[1] Институт проблем химической физикиРАН
[2] Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
E-mail: kapa6@icp.ac.ru

Ключевые слова: модификация, полифениленсульфон, физико-механические свойства, теплофизические свойства.

Полифениленсульфон (ПФСн) является высококачественным инженерным пластиком, сохраняющим свои механические, электрические и тепловые характеристики при длительном воздействии различных условий. Для ПФСн характерны механическая прочность, жесткость и твердость в широком интервале температур, устойчивость к воздействую гамма- и рентгеновского излучения и химическая стойкость. Но при этом ПФСн хорошо поддается механической обработке и термоформованию, благодаря этому ПФСн получил широкое распространение и используется во многих областях: при производстве оборудования для пищевой промышленности, медицинской техники, в автомобиле- и самолетостроении, в повседневной жизни [1-3]. ПФСн, как и другие термопласты, может быть использован в качестве модификатора при добавлений к полимерным матрицам для получения композиционных термопластичных материалов (КТМ) с улучшенными свойствами. Полученные таким путем КТМ тоже могут быть использованы в различных областях, так например в авиастроении при замене некоторых металлических деталей на детали из КТМ, что позволяет снизить их массу на 22% и сократить расходы при эксплуатации [4,5].

Целью данной работы является получение высокотеплостойкого связующего на основе четырехфункциональной эпоксидной смолы ЭХД и ангидридного отвердителя иМТГФА с добавлением модификатора - полифениленсульфона с разной молекулярной массой, и исследование зависимости физико-механических и теплофизических свойств полученного композита от содержания полифениленсульфона.

Введение модификаторов в эпоксиангидридное связующее проводилось путем поэтапного растворения всех компонентов в растворителе, начиная с ПФСн и заканчивая отвердителем иМТГФА. Впоследствии растворитель удалялся на вакуумной установке, а полученное модифицированное эпоксиангидридное связующее проходило отверждение при двух разных режимах. Полученный таким образом модифицированный ПФСном полимер был подвергнут различным теплофизическим (ДСК и ТГА) и физико-механическим исследованиям (Прочность на разрыв, прочность на изгиб и прочность на удар).

В результате проведенных исследований было установлено, что добавление модифицирующих добавок ПФСн с разной молекулярной массой в концентрациях от 1 до 10% масс. может приводить к росту прочностных характеристик при растяжении на 5-18%, для образцов отвержденных при 200^0С, одновременно с этим, прочность на изгиб с увеличением концентрации модифицирующих добавок возрастает на 18 -21% для образцов отвержденных при 160^0С и 13-19%, отвержденных при 200^0С. К тому же показано, что происходит увеличение значения ударной прочности модифицированного связующего на 17-33% для отвержденных при 160^0С образцов и 17-41% отвержденных при 200^0С. Также при этом практически не изменяя теплофизические свойства полученных композитов.

Благодарност
Работа выполнена по темам Государственных заданий № гос. регистрации АААА-А19-119032690060-9 и АААА-А19-119101590029-0 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. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии. 2008. С. 100–570.
5. Петрова Н.А. Стеклопластики и их сырьевое обеспечение в России //Полимерные материалы. 2008. №11. С. 33–36.

УДК 678.7-13;53.096

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПРОВОДИМОСТИ В УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ МАТРИЦЫ ИЗ ЭТИЛЕНВИНИЛАЦЕТАТА

Зюзин А.М., Карпеев А.А., Янцен Н.В., Игонченкова К.Е.
Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева
E-mail: karpeian@yandex.ru

Ключевые слова: полимерные композиты, механизмы электропроводности, технический углерод.

Исследованы вольт-амперные характеристики (ВАХ) электропроводящих полимерных композитов на основе матрицы из этиленвинилацетата. В качестве наполнителя, обеспечивающего электропроводность, использовался технический углерод (ТУ) С40 производства «OMCARB». Измерения проводились на образце с содержащем 15 % ТУ. Такая концентрация ТУ соответствует области порога перколяции[1].

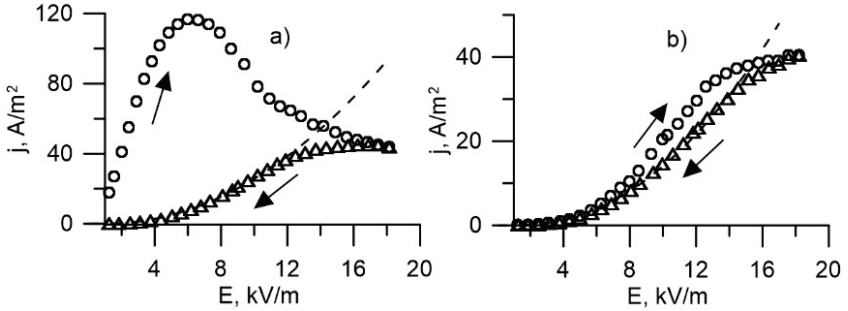


Рисунок 1. ВАХ композита, a) – первый цикл, b) – второй цикл.

Как следует из рис. 1 вольт-амперная характеристика композита имела ярко выраженный нелинейный характер. При первоначальном увеличении напряженности поля E наблюдалось резкое возрастание плотности тока j, затем она достигала максимального значения с последующим выходом на насыщение в районе 16-18 кВ/м. При уменьшении E, т.е. обратная зависимость j(E) имела совершенно иной характер и имел место значительный гистерезис. Во втором цикле регистрации зависимости j(E) столь сильного возрастания силы тока и возникновения максимума не наблюдалось, но в тоже время прямая зависимость j(E) и в этом цикле располагалась выше, чем обратная. В третьем цикле регистрации ВАХ и прямая и обратная зависимости j(E) практически совпадали.

При данной концентрации ТУ доминирующим является механизм проводимости, обусловленный автоэлектронной эмиссией электронов с поверхности частиц ТУ и последующим их туннелированием через прослойку матрицы между частицами ТУ. Как следует из моделей, описывающих такой механизм проводимости, зависимость j(E) описывается уравнением Фаулера-Нордгейма[2]:

$$j = A \cdot E^n \cdot e^{-\frac{B}{E}}$$

где A, B и n – константы.

Как видно из рис.1. расчетные зависимости j(E), хорошо согласуются с обратными экспериментальными зависимостями в интервале напряженностей поля 0-12 кВ/м.

Наличие максимума на первоначальной зависимости j(E) можно объяснить вкладом других возможных механизмов проводимости. Одним из таких механизмов является механизм обусловленный поляризацией композита. Чтобы оценить величину вклада связанного с таким механизмом нами была проведена регистрация зависимостей j(E) при смене направления прикладываемого электрического поля. Как следует из полученных результатов, при изменении направления поля возрастания силы тока не наблюдалось, что должно было быть в случае, если бы поляризация композита вносила существенный вклад в электропроводность.

Другой возможный механизм обуславливающий особенности вольт-амперных характеристик и их трансформацию может быть связан с ионной проводимостью. По мере прохождения электрического тока через композит происходит обеднение ионного состава, компенсация и ассоциация ионов разного знака, и тем самым уменьшение концентрации носителей электрического заряда. Для подтверждения предположения о вкладе ионного механизма в проводимость нами была проведена регистрация временной зависимости j(t) при фиксированном значении напряженности поля 6 кВ/м. Данное напряжение соответствует максимуму плотности тока на первоначальной зависимости j(E). Зависимость j(t) с хорошей точностью описывалась экспоненциальным законом, что косвенно подтверждает наличие ионного механизма проводимости.

Литература

1. А.М. Зюзин, А.А. Карпеев, Н.В. Янцен // Письма в ЖТФ. – 2022. – Т. 48. – В. 1. – С. 31-35.
2. А.В. Елецкий. // УФН. – 2010. – Т. 180. – В. 9. – С.897-931.

УДК 530.145

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ДИМЕРИЗАЦИИ АЗИДО-АЦЕТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2,4,6-ТРИАЗИДО-1,3,5-ТРИАЗИНА МЕТОДОМ DFT

Карпов С.В., Петров А.О., Малков Г.В., Бадамшина Э.Р.
Институт проблем химической физики РАН
E-mail: svkarpov@icp.ac.ru

Ключевые слова: DFT, 1,3-диполярное циклоприсоединение азидов-алкинам, кинетика.

Соединения на основе 1,3,5-триазина (s-триазин), который содержит в своем составе 51,8 % азота и характеризуется высокой химической и термической устойчивостью, могут выступать в качестве компонентов энергетических конденсированных систем (ЭКС). Так, одним из первых s-триазин-содержащих энергоемких веществ был 2,4,6-триазидо-1,3,5-триазин. Однако, ввиду крайне низкой устойчивости к внешнему воздействию, его применение ограничено. В связи с этим, большой интерес представляют более стабильные пропинилокси-, пропиниламино- и метилпропиниламинопроизводные 2,4,6-триазидо-1,3,5-триазина. К первым, следует отнести 2-азидо-4,6-бис(проп-2-ин-1-илокси)-1,3,5-триазин (АБПОТ), 2,4-диазидо-6-(проп-2-ин-1-илокси)-1,3,5-триазин (ДАПОТ). Среди пропиниламинопроизводных s-триазина следует выделить 4, 6-азидо-N2,N4-бис(проп-2-ин-1-ил)-1,3,5-триазин-2,4-диамин (АБПАТ), 6-диазидо-N-(проп-2-ин-1-ил)-1,3,5-триазин-2-амин (ДАПАТ), а также их N-метилированные производные - 6-азидо-N2,N4-диметил-N2,N4-бис(проп-2-ин-1-ил)-1,3,5-триазин-2,4-диамин (АБМПАТ), 4,6-диазидо-N-метил-N-(проп-2-ин-1-ил)-1,3,5-триазин-2-амин (ДАМПАТ) и N2,N4,N6-триметил-N2,N4,N6-трис(проп-2-ин-1-ил)-1,3,5-триазин-2,4,6-триамин. Кроме того следует отметить несимметричные производные s-триазина: 4-азидо-N-(проп-2-ин-1-ил)-6-(проп-2-ин-1-илокси)-1,3,5-триазин-2-амин (АПАПОТ), 4-азидо-N-метил-N-(проп-2-ин-1-ил)-6-(проп-2-ин-1-илокси)-1,3,5-триазин-2-амин (АМПАПОТ). Структурные формулы обсуждаемых соединений приведены на рисунке 1.

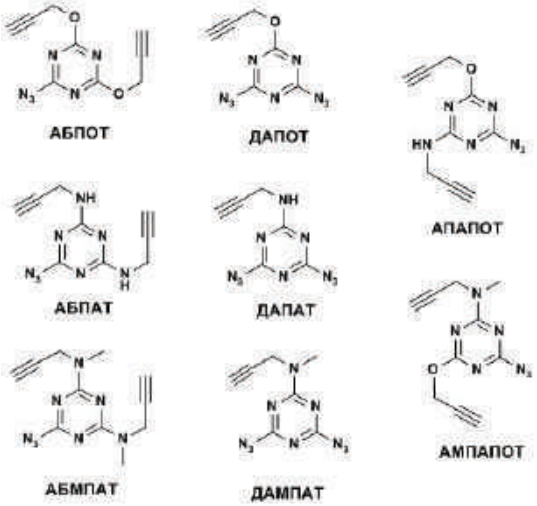


Рисунок 1. Структурные формулы пропинилокси-, пропиниламино- и метилпропиниламинопроизводных 2,4,6-триазидо-1,3,5-триазина

Все вышеперечисленные соединения являются мономерами типа AB_2, в результате полиприсоединения которых по реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения азидов к алкинам (1,3-ДЦП) могут быть получены сверхразветвленные поли(триазин-триазолы) - перспективные модификаторы физико-механических и технологических характеристик энергоемких полимерных связующих.

Ранее было показано, что при проведении полиприсоединения ДАПОТ в твердой фазе в качестве продуктов реакции преимущественно образуются 1,5-дизамещенные-1,2,3-триазолы, тогда как 1,4-региоизомеры в ощутимых количествах (более 15%) начинают накапливаться лишь при конверсии более 0,25. Напротив, в случае проведения полиприсоединения АБПОТ в аналогичных условиях содержание 1,4-изомеров в реакционной массе составляет 25% уже при конверсии 0.015. Не вызывает сомнений, что соотношение 1,4- и 1,5-дизамещенных-1,2,3-триазолов при полиприсоединении мономеров типа AB_2 определяется природой заместителей в триазиновом цикле. Для установления взаимосвязи между составом продуктов 1,3-ДЦП и структурой мономера типа AB_2 были проведены квантово-химические расчеты кинетических параметров обсуждаемых реакций.

БлаFгодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2020-803).

УДК 554.4

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ИЗОЦИАНАТНЫХ ГРУПП ИЗОФОРОНДИИЗОЦИАНАТА В РЕАКЦИИ УРЕТАНООБРАЗОВАНИЯ

Джалмуханова А.С., Карпов С.В., Лодыгина В.П., Бадамшина Э.Р.
[1] *Институт проблем химической физики РАН*
E-mail:aygulik@mail.ru

Ключевые слова: полиуретаны, изофорондиизоцианат, уретанообразование, ИК-спектроскопия, катализаторы уретанообразования, реакционная способность изоцианатных групп.

В основе получения полиуретанов лежит реакция уретанообразования. Общие параметры реакции уретанообразования хорошо известны [1, 2, 3, 4]. Исследования взаимодействия изоцианатов с монофункциональными спиртами показали, что кинетика этих реакций зависит от природы и строения реагентов, температуры и полярности реакционной среды. Следует подчеркнуть, что, не смотря на многообразие публикаций по кинетике уретанообразования, очень небольшой процент этих работ посвящен изучению кинетики уреатанообразования наиболее широко используемого в лакокрасочном производстве, в частности, при синтезе вододисперсионных полиуретанов (ВДПУ) изофорондиизоцианата (ИФДИ). Известно, что NCO-группы ИФДИ имеют различную реакционную способность (селективность). Понимание, какие NCO-групп ИФДИ образуют изоциануратный цикл, а какие преимущественно остаются свободными, представляет практический интерес, т.к. от этого будут зависеть структура и свойства конечного продукта.

Целью настоящей работы является определение факторов влияющих на селективность различных изоцианатных групп изофорондиизоцианата в реакции уретанообразования.

Влияние строения спирта и природы растворителя на кинетику уретанообразования и селективность NCO-групп ИФДИ оценивали сопоставлением ИК-спектральных данных по кинетике уретанообразования ИФДИ с различными спиртами (пропанол, изопропиловый спирт, пропаргиловый спирт и диазидопропанол (ДАПОЛ) в среде тетрахлорметана, ацетона и толуола при T = 23 °C и стехиометрическом соотношении NCO/OH. Показано, что природа спирта и растворителя не оказывает существенного влияния на селективность NCO-групп ИФДИ. Кроме того, на примере взаимодействия ИФДИ с ДАПОЛ изучено влияние природы катализатора на кинетику реакции уретанообразования и селективность NCO-групп ИФДИ. Установлено, что только в присутствие оловоорганического катализатора ДБДЛО наблюдаются самые высокие значения констант скорости с ускорением в большей степени циклоалифатической NCO-группы ИФДИ и селективность NCO-групп может достигать 40. Все аминные катализаторы (1,8-диазабицикло[5,4,0]ундек-7-ен (ДБУ), 1,5 -диазабицикло[2,3,0]нон-5-ен (ДБН) и диазабицикло[2,2,2]октан (ДАБКО)), напротив, ускоряют алифатическую NCO-группу, но величины селективности не высоки и равны 0,46, 0,31 и 1,2, соответственно. К тому же, исследования кинетики взаимодействия ИФДИ с вышеперечисленными спиртами в отсутствии катализатора показали, что на селективность не влияют ни температурный режим проведения реакции, ни концентрация исходных реагентов.

Таким образом, не смотря на то, что исследованные факторы не оказывают существенного влияния на селективность NCO-групп ИФДИ, можно подобрать спирт и соответствующие условия, при которых реакционная способность различных NCO-групп ИФДИ будут отличаться в 40 и более раз.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2020-794).

Литература

1. Eceiza A. et al., Eur. Polym. J., V. 35, 1949-1958 (1999).
2. Ajithkumar S. et al., Eur. Polym. J., V. 34, 1273-1276 (1998).
3. Sun X.D. et al., Macromolecules, V. 29, 3198-3202 (1996).
4. Sekkar V. et al., J. Appl. Polym. Sci., V. 66, 1795-1801 (1997).

УДК 664.2:678

ВЛИЯНИЕ ДОЛИ ПЛАСТИФИКАТОРА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА МАНИОКИ

Кастро Д., Игнатова Н.А., Успенская М.В., Подшивалов А.В.
Национальный исследовательский университет ИТМО
E-mail: dcastrovargas@itmo.ru

Ключевые слова: крахмал маниоки, пленки, глицерин, биополимер, упаковка, пластификатор.

В настоящее время с целью обеспечения глобальной экологической безопасности предпринимаются попытки использования биополимеров в качестве упаковочных материалов. Некоторые из материалов, получаемых на основе биополимеров, могут быть не только биодеградируемыми, но и съедобными, способными к усвоению пищеварительной системой живых организмов. Однако, несмотря на достоинства таких материалов, для их массового производства и применения они должны быть конкурентноспособными по ценовым и функциональным критериям по сравнению с материалами на основе синтетических полимеров и композитов. Одним из наиболее перспективных материалов для данного применения является крахмал маниоки, извлекаемый из корней многолетнего тропического кустарника *Manihot esculenta*. Это экологичное, возобновляемое, дешевое и широкодоступное на мировом рынке сырье, содержащее значительную долю крахмала. Полимерные пленки на основе крахмала маниоки могут применяться в качестве упаковочной пленки или покрытий для защиты от внешних факторов воздействия и продления сроков хранения различных групп продуктов питания [1, 2]. При этом широкое применение крахмалов для создания упаковочных систем ограничено значительной хрупкостью, низкой степенью кристалличности и высокой чувствительностью к влаге получаемых на их основе материалов. Наиболее оправданным подходом для решения вышеуказанных проблем является введение в состав материалов на основе крахмала различных пластификаторов, таких как глицерин и сорбит, а также полиэтиленгликоля. Данные пластификаторы в допустимых концентрациях применяются в пищевой промышленности и зарегистрированы в качестве разрешенных пищевых добавок.

В работе методом литья из раствора были получены пленки на основе крахмала маниоки с концентрацией 1; 2,5 и 4 масс.% и добавкой глицерина 0, 10, 15 и 25 масс.% от массы крахмала. Для этого были приготовлены водные растворы крахмала при температуре 90 °C и постоянном перемешивании до полной желатинизации и гомогенизации с последующем добавлением глицерина. Пленкообразующие растворы формовались на подложку и подвергались сушке при 35 °C в течение 24 ч. Полученные пленки были проанализированы методами ИК-Фурье спектроскопии с приставкой НПВО и динамометрии при растяжении.

Визуальный анализ полученных плёнок показал повышение однородности материала при введении и увеличении содержания пластификатора в его составе. По данным ИК-Фурье спектроскопии введение глицерина в состав пленок привело к резкому повышению интенсивности полос поглощения при 3600–3000 см$^{-1}$, 1408 см$^{-1}$ и 1046 см$^{-1}$, что связано с валентными колебаниями O–H, а также при 1641 см$^{-1}$, что характерно для изгибного колебания δ(O–H). Данные наблюдения указывают на сильные электростатические водородные взаимодействия между крахмалом и глицерином, усиливающиеся при повышении концентрации последнего [3, 4]. Указанные взаимодействия привели к значительному повышению механической прочности и упругости пленок при растяжении. Так для пленок из раствора с 2,5 масс.% крахмала при повышении содержания глицерина в составе с 10 до 25 масс.% привело к повышению прочности при растяжении с 8,5 до 22,5 МПа, а модуля Юнга с 538 до 1179 МПа. При этом, повышение концентрации раствора крахмала до 4 масс.% при добавке глицерина 25 масс.% привело к снижению прочности до 9,4 МПа. Наблюдаемые эффекты обусловлены повышением сегментальной подвижности цепей амилозы в составе крахмала за счет встраивания между ними более малых и гибких молекул глицерина, повышая упругость структуры в механическом поле.

Литература

1. Li, P. Characteristics of Plastic Pollution in the Environment: A Review / P. Li, X. Wang, M. Su, X. Zou, L. Duan, H. Zhang // Bull. Environ. Contam. Toxicol. – 2021. – Vol. 107, No. 4. – P. 577–584.
2. MacLeod, M. The global threat from plastic pollution / M. MacLeod, H.P.H. Arp, M.B. Tekman, A. Jahnke // Science. – 2021. – Vol. 373, No. 6550. – P. 61–65.
3. Abdullah, A.H.D. Effects of starch-glycerol concentration ratio on mechanical and thermal properties of cassava starch-based bioplastics / A.H.D. Abdullah, O.D. Putri, W.W. Sugandi // JSMI. – 2019. – Vol. 20, No. 4. – P. 162.
4. Yang, L. Hydrogen bonds of sodium alginate/Antarctic krill protein composite material / L. Yang, J. Guo, Y. Yu, Q. An, L. Wang, S. Li, X. Huang, S. Mu, S. Qi // Carbohydr. Polym. – 2016. Vol. 142. – P. 275-281.

УДК678.652

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИИМИНОВ НА ОСНОВЕ 2,5-ДИФОРМИЛФУРАНА И АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ

Катария Я.В., Кашпарова В.П.
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова
E-mail: katariayash1603@gmail.com

Ключевые слова: 2,5-диформилфуран, полимеры, полиимины, композиционные материалы.

В связи с постоянно растущим спросом на полимеры в различных секторах экономики, от авиации до фармацевтики, поиск новых полимеров с превосходными химическими и физическими свойствами привел научное сообщество к разработке широкого спектра новых полимерных материалов. Однако в последние десятилетия, когда общество и правительства стали осознавать проблемы, вызванные полимерами, синтезируемыми с использованием ископаемого сырья, усилия исследователей были направлены на поиск альтернативных возобновляемых источников сырья с целью снижения зависимости от невозобновляемых ресурсов. Биомасса растений считается основным источником возобновляемого углеродного сырья, которое является реальной альтернативой сырой нефти и природному газу и позволяет получать соединения с низким углеродным следом. В результате конверсии биомассы получают «соединения-платформы», такие как 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ), 2,5-диформилфуран (ДФФ), 2,5-фурандикарбоновая кислота (ФДКК). Одним из наиболее перспективных фурановых мономеров является ДФФ, который служит базой для получения полиимин, карбамидо- и меламиноальдегидных олигомеров [1].

Представленная работа посвящена синтезу полиимин на основе ДФФ (рисунок 1.), а также изучению их физико-химических свойств и поиску областей применений. Полученные полимеры имеют высокий потенциал в качестве поглотителей и накопителей водорода с целью транспортировки его на большие расстояния для водородной энергетики. Синтезированные полиимины также успешно были использованы для получения графитонаполненных композиционных материалов с высокой механической прочностью, теплостойкостью и электропроводностью. Эти графитопласты мы использовали для изготовления биполярных пластин топливных элементов.

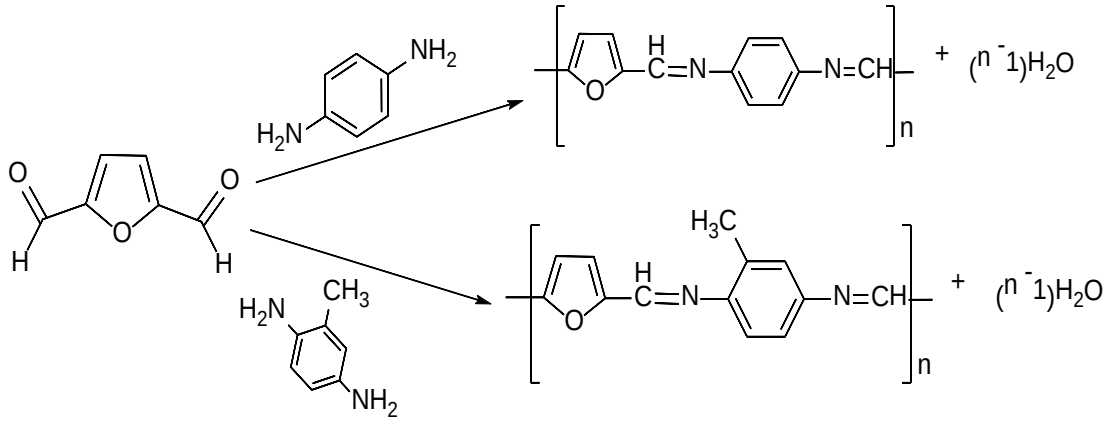


Рисунок 1. Схема синтеза полиимин на основе ДФФ

Благодарность
Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00177).

Литература

1. Кашпарова В.П. и др. Фурановые мономеры и полимеры из возобновляемого растительного сырья //Успехи химии. – 2021. – Т. 90. – № 6. – С. 750-784.

УДК678.652

НОВЫЕ ФУРАНОВЫЕ АМИНОПЛАСТЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИЛОЖЕНИЯ

Кашпарова В.П., Катария Я.В., Клушин В.А.
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова
e-mail: kashparova2013@mail.ru

Ключевые слова: 5-гидроксиметилфурфурол, полимеры, огнестойкие материалы.

В последние десятилетия соединения фуранового ряда привлекают внимание научного сообщества, так как они могут быть получены из возобновляемого растительного сырья. Среди них 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ) стал прочным основанием – «молекулой-платформой» – для синтеза различных фурановых мономеров, таких как 2,5-фурандикарбоновая кислота, 2,5-диформилфуран, 2,5-бис(гидроксиметил)-фуран, на основе которых были синтезированы различные полимеры/сополимеры и композиты [1]. В нескольких работах, посвященных фурановым полимерам, сообщалось о высоких термостойкости и огнестойкости, а также о высоком выходе полукокса и значении кислородного индекса (LOI), что указывает на хорошие огнезащитные свойства этих полимеров [2]. Однако в литературе имеются очень немногочисленные сведения о фурансодержащих полимерах, аналогичных карбамидо- и меламино-формальдегидным смолам, которые как известно также обладают высокой тепло- и огнестойкостью. Большинство традиционных огнестойких листов изготавливают на основе неорганических материалов, например, асбеста. При этом возникают различные проблемы с технологичностью, ударопрочностью и экологической безопасностью таких материалов, поэтому их замена на более безопасные, изготовленные на основе биовозобновляемого растительного сырья, является актуальной задачей. Нашей целью было исследование возможности получения сополимеров 5-ГМФ с меламином и карбамидом, исследование их физико-химических свойств (растворимость, теплостойкость, горючесть), а также оценка перспектив использования в качестве огнестойких теплоизоляционных материалов.

Синтезированы новые фурановые аминопласты на основе 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ) и азотсодержащих сомономеров (карбамида и меламина). Получены 2 серии полимеров – 5-ГМФ-меламин и 5-ГМФ-карбамид при различном соотношении фурановый компонент : меламин (карбамид). Предполагаемые структуры полученных полимеров показаны на рисунке 1. Изучено влияние температуры в интервале 80-180 ^{0}C на степень сшивки полимеров. Методом ТГА исследована термостабильность полимеров. Проведены испытания полимеров на огнестойкость по ГОСТ 28157-89. Показано, что полученные материалы обладают повышенной тепло- и огнестойкостью, в сравнении с аналогичными карбамидо- и меламино-формальдегидными смолами. Рекомендовано применение разработанных полимеров в качестве негорючих теплоизоляционных материалов.

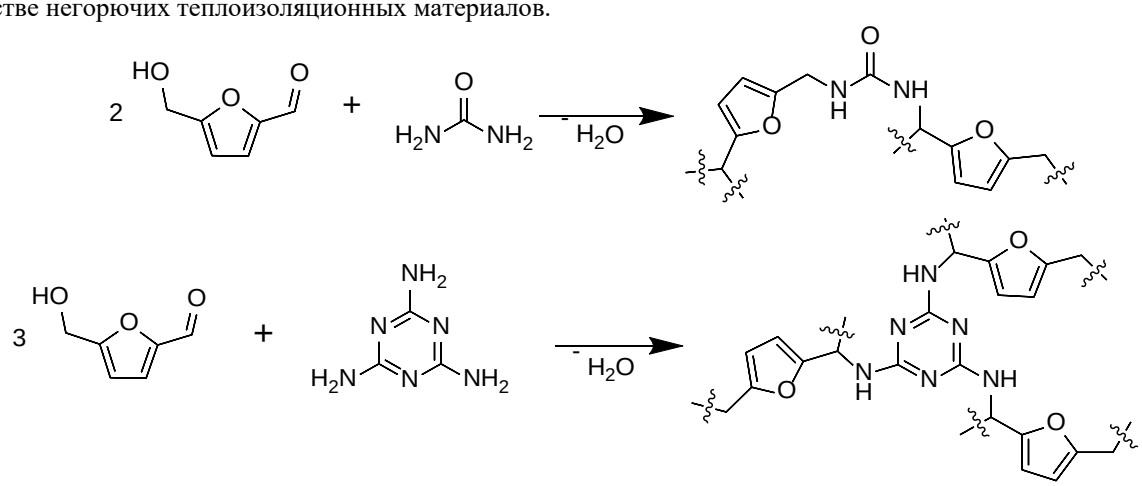


Рисунок 1. Предполагаемые структуры фурановых аминопластов

Благодарность
Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00177).

Литература

1. Кашпарова В.П. и др. Фурановые мономеры и полимеры из возобновляемого растительного сырья //Успехи химии. – 2021. – Т. 90. – № 6. – С. 750-784.
2. Meng J. et al. Flame Retardancy and Mechanical Properties of Bio-Based Furan Epoxy Resins with High Crosslink Density //Macromolecular Materials and Engineering. – 2020. – V. 305. – N. 1. – P. 1900587.

УДК:547.49/691.175

ЭМУЛЬГИРОВАНИЕ ЭПОКСИУРЕТАНОВОЙ СМОЛЫ С ПОМОЩЬЮ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Джалилов А.Т., Тиллаев А.Т., Киёмов Ш.Н.
Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии
e-mail: qiyomovsh@mail.ru

Ключевые слова: водно-эмульсионная система, эпоксиуретановая смола, жизнеспособность эмульсии.

Данный материал посвящен способу получения водных эмульсий эпоксиуретановой смолы. Применен поливиниловый спирт в качестве эмульгатора воды и эпоксиуретановой смолы.

В традиционных лакокрасочных материалах около 50% от массы материала составляют органические растворители, которые безвозвратно теряются при получении покрытий. Токсичность большинства из них и пожаро- и взрывоопасность обусловливают необходимость устройства мощных вентиляционных систем в окрасочных цехах и дополнительных установок для очистки газовых выбросов в окружающую среду. Одним из способов решения проблемы исключения органических растворителей из рецептур лакокрасочных материалов является создание водных пленкообразующих систем [1].

Водные эмульсии полимеров содержат поверхностно-активные вещества, стабилизирующие дисперсию. Но в процессе формирования покрытия они могут препятствовать коалесценции (слипанию) частиц полимера. Поэтому необходимо подбирать ПАВ, совмещающиеся с полимером после отверждения пленки, что облегчает ликвидацию межфазной границы в процессе пленкообразования. Этим требованиям в большей степени отвечают ионные поверхностно-активные вещества [2].

На сегодняшний день на научно-технической базе ташкентского научно-исследовательского института химической технологии разработан способ получения олигомеров, содержащих уретановых групп, исключающий ди или полиизоцианатов в качестве основного сырья для получения уретановых групп [3, 4]. Этот способ особо отмечается тем, что он является экологически безвредным и безопасным для человеческой жизни. Изоцианаты с точкой зрении токсичности выделяются высокой угрозой для людей, работающих с ними [5]. Производственные предприятия по уретановым олигомерам и полиуретанам, применяющие изоцианатов, обязуются строгим мерам предосторожности по безопасности жизнедеятельности работников и окружающей среды.

Целю проведения данного исследования является изучения способа получения водных эмульсий эпоксиуретанового олигомера, полученного на базе ташкентского научно-исследовательского института химической технологии, а также изучения эмульгирующих свойств поливинилового спирта для создания эмульсионной системы эпоксиуретановой смолы. Для проведения исследования выбран состав эмульсии с сухим остатком в количестве 60 %. Определена длительность жизнеспособность полученных эмульсионных систем. По полученным данным составлена таблица 1. По данным из таблицы можно делать вывод, что при росте концентрации поливинилового спирта до 1%, наблюдается увеличения времени жизнеспособности эмульсии. Дальнейший рост концентрации приводит к тенденции снижения жизнеспособности эмульсии.

Таблица 1. Жизнеспособность эмульсии с эмульгатором ПВС

Эмульгатор	Концентрация эмульгатора, %	Жизнеспособность эмульсии, час
ПВС	0	4
ПВС	0,25	88
ПВС	0,50	201
ПВС	0,75	351
ПВС	1,00	589
ПВС	1,25	601
ПВС	1,50	593

Литература

1. Bagherzadeh M. R. et al. Investigation on anticorrosion performance of nano and micro polyaniline in new water-based epoxy coating //Progress in Organic Coatings. – 2011. – Т. 72. – №. 3. – С. 348-352.
2. Shen_yi T., Hu_biao W. New development of room temperature cure water-based epoxy coatings [J] //China Paint. – 2001. – Т. 2.
3. Джалилов А. Т., Киёмов Ш. Н. Уретан-эпоксидные термореактивные полимерные системы в качестве антифрикционного материала //Булатовские чтения. – 2020. – Т. 5. – С. 76-78.
4. Киёмов Ш. Н., Джалилов А. Т. Трибология эпоксиуретанового полимера //Universum: технические науки. – 2019. – №. 6 (63).
5. Киёмов Ш. Н., Джалилов А. Т. Уретановый олигомер оу-400 //Universum: технические науки. – №. 7-2 (76).

УДК 547:544.77:547.022.1

НАНОКОМПЛЕКСЫ АНТРАЦИКЛИНОВОГО АНТИБИОТИКА ДАУНОМИЦИНА И ДОКСОРУБИЦИНА С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕЛЕНА И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

Киппер А.И., Боровикова Л.Н., Гаркушина И.С.
Институт высокомолекулярных соединений РАН
E-mail: kipper@imc.macro.ru

Ключевые слова: дауномицин, доксорубицин, противоопухолевые антибиотики, наночастицы селена, поливинилпирролидон, модификация наночастиц селена, спектральные характеристики нанокомплексов, динамическое рассеяние света растворами нанокомплексов.

Антрациклиновые антибиотики дауномицин (ДМ) и доксорубицин (ДОКС) широко применяются при лечении злокачественных опухолей различной этиологии и считаются в химиотерапии наиболее перспективными препаратами. Однако практическое применение ДМ и ДОКС (как и других противоопухолевых антибиотиков) ограничено их кардиотоксичностью и развитием резистентности опухолевых клеток. В последние годы большое внимание уделяется модификации антибиотиков, созданию препаратов с различными механизмами действия, разработке новых методов доставки лекарственных средств, что может привести к появлению новых, более качественных препаратов для клинического применения.

Один из подходов модификации антибиотиков - получение комплексов на основе противоопухолевых антибиотиков, наночастиц биогенных элементов и биосовместимых полимеров. Особенно интересен селен (Se), поскольку он сам обладает противоопухолевой активностью. В сравнении с другими селенсодержащими соединениями, наночастицы Se обладают значительно меньшей токсичностью и предотвращают образование злокачественных опухолей. К сожалению, наночастицы Se гидрофобны и не образуют устойчивых водных растворов. Было показано, что в водном растворе эффективным стабилизатором НЧ Se является ПВП.

Наночастицы Se синтезировали по реакции между селенистой (H_2SeO_3) и аскорбиновой ($C_6H_8O_6$) кислотами. Полученные наночастицы были седиментационно нестабильны и выпадали в осадок через 5-10 часов. Для получения нанокомплекса с ДМ или ДОКС был разработан способ синтеза с предварительной стабилизацией наночастиц селена ПВП и с последующим введением антибиотика при атмосферном давлении и температуре 20^0C [1]. Выбор концентраций при синтезе тройных комплексов определялся областями концентраций, в которых ДМ, ДОКС, Se и ПВП используются в практической медицине.

Вовлеченность компонентов тройных комплексов в межмолекулярные взаимодействия оценивали спетрофотометрическим методом по изменениям характеристических максимумов спектров поглощения ДМ и ДОКС.

Значения гидродинамических радиусов наноструктур R_h получали методом динамического рассеяния света с использованием установки Fotocor Complex (источник света - He-Ne-лазер с длиной волны λ= 632.8 нм, мощностью ~20 mV; коррелятор Photocor-FC с числом каналов 288) (ЗАО «Антекс», Россия). Радиусы инерции R_g комплексов определяли по измерениям характеристической асимметрии рассеянного света.

Установлено, что ОН-группа, присутствующая в молекулярной структуре ДОКС, не оказывала влияния на размеры тройных нанокомплексов (ПВП-Se)-ДОКС по сравнению с нанокомплексами (ПВП-Se)-ДМ. При этом нанокомплексы формировались достаточно малого размера: с R_g от 40 до 60 нм и R_h от 20 до 70 нм. Это дает возможность использовать эти комплексы при лечении раковых заболеваний.

Наличие ОН-группы в агликоне молекулы ДОКС, способствующей гидрофилизации этой части молекулы, приводило к формированию нанокомплексов (ПВП-Se)-ДОКС с более рыхлой, протекаемой оболочкой по сравнению с нанокомплексами (ПВП-Se)-ДМ. При этом ширина оболочки нанокомплексов (ПВП-Se)-ДОКС увеличивалась с ростом концентрации Se.

Таким образом, полученные данные могут послужить основой для дальнейшей разработки метода синтеза нанокомплексов с целью создания лекарственных препаратов на основе модифицированных наночастицами антрациклиновых антибиотиков, обладающих низкой токсичностью по сравнению с исходными антибиотиками, с сохранением их биологической активности.

Литература

1. Киппер А.И., Боровикова Л.Н, Яковлев И.В., Писарев О.А. Синтез и свойства органо-неорганических композитов на основе дауномицина, поливинилпирролидона и наночастиц селена // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91. – № 1. – С. 131-136.

УДК 535.37

ОПТИЧЕСКИЙ КОМПОЗИТ С ЛЮМИНФОРОМ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИДНОГО ПЕРОВСКИТА

Клинков В.А., Арчелков В.Б., Ларионова Т.В., Семенча А.В.
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (СПбПУ)
E-mail: klinkovvictor@yandex.ru

Ключевые слова: галогенидный перовскит, термопластичный полиуретан, люминесценция.

Материалы со структурой перовскита известны еще с XIX века, однако, с момента открытия в 2009 году галогенидных перовскитов (ГП) с атомами свинца и создания на их основе солнечных элементов, интерес к материалам с отмеченной структурой многократно возрос. Уникальные оптические свойства низкоразмерных кристаллов ГП привлекают внимание научной общественности в связи с их высокой излучательной эффективностью, относительно недорогими методами получения, а также, возможности перестройки области люминесценции не только за счет заменой атома галогена в составе формируемого кристалла, но и размерного эффекта. Низкоразмерные структуры на основе ГП широко используются в качестве солнечных элементов [1] и исследуются в качестве люминофоров, лазеров, детекторов излучения, источников белого света и систем визуализации биологических процессов в клетках живых организмов [2]. Главным, и на данный момент основным недостатком, ограничивающим использование ГП, является их низкая химическая устойчивость: при попадании влаги ГП разрушаются из-за частичного вымывания катиона. Поэтому ведутся разработки методов формирования устойчивых к влаге ГП. Изучаются такие способы как покрытие кристаллов неорганической оболочкой, инкапсуляция органическими соединениями, нуклеация кристаллов ГП непосредственно в твердотельной матрице. [3].

В своей работе нами были объединены последние два подхода: формирование низкоразмерных ГП проводилось в твердотельной матрице, затем проводилась инкапсуляция микропорошка ГП (рисунок 1) в растворе полимера с формированием слоев толщиной 30-40 мкм, которые, после процедуры горячего прессования (T=180˚C) образовывали пленки оптически однородного композита толщиной ~300 мкм (рисунок 2). Для определения состава кристаллической фазы, в стекле, использовался рентгеноструктурный анализ, размол заготовок стекла проводился в планетарной мельнице.

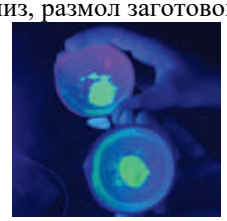
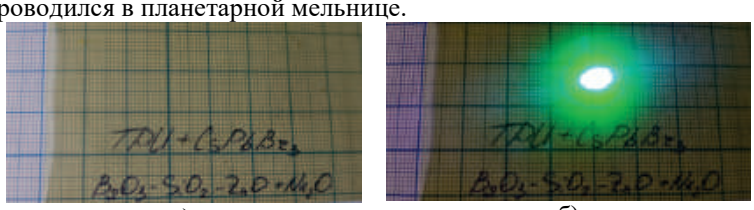


Рисунок 1. Порошок стекла, содержащего кристаллы ГП $CsPbBr_3$ при облучении УФ лампой



а) б)

Рисунок 2. Оптический композит на основе ТПУ с порошком стекла, содержащим $CsPbBr_3$: а) при естественном освещении б) при воздействии лазера с λ=405 нм

В качестве твердотельной матрицы для нуклеации использовалось боросиликатное стекло на основе системы B_2O_3-SiO_2-ZnO-Na_2O, которое содержало бромиды Cs и Pb. Формирование ГП состава $CsPbBr_3$ осуществлялось в результате термического отжига заготовок стекла. В качестве полимерного материала использовался термопластичный полиуретан на основе полиэфира (TPU), обладающий высокими механическими и оптическими характеристиками, а также, устойчив к гидролизу.

Благодарность
Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 22-23-00314, https://rscf.ru/project/22-23-00314

Литература

1. Tsai H. et al. High-efficiency two-dimensional Ruddlesden–Popper perovskite solar cells //Nature. – 2016. – Т. 536. – №. 7616. – С. 312-316.
2. Patel P., Nayak P. K. Research highlights: Perovskites //MRS Bulletin. – 2018. – Т. 43. – №. 9. – С. 645-646.
3. Chen D. et al. Robust CsPbX 3 (X= Cl, Br, and I) perovskite quantum dot embedded glasses: nanocrystallization, improved stability and visible full-spectral tunable emissions //Journal of Materials Chemistry C. – 2018. – Т. 6. – №. 47. – С. 12864-12870.

УДК678.652

НОВЫЕ ФУРАНОВЫЕ МОНОМЕРЫ, ПОЛИМЕРЫ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Клушин В.А., Лаптий П.В., Кашпарова В.П.
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова
E-mail: victorxtf@yandex.ru

Ключевые слова: 5-гидроксиметилфурфурол, 2,5-фурандикарбоновая кислота, 2,5-диформилфуран, полиэтиленфураноат, ненасыщенные полиэфиры.

В последние десятилетия возрос интерес к химическим веществам и полимерным материалам на основе возобновляемых ресурсов. Это обстоятельство способствует исследованиям ряда соединений, полученных из биомассы, таких как триглицериды, молочная кислота, левулиновая кислота, янтарная кислота, фурфурол и др. Одним из самых перспективных направлений является дегидратация углеводов биомассы с получением 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ), который рассматривается как "соединение-платформа" – основа для синтеза ценных соединений, в том числе мономеров и полимеров [1]. Переход полимерной промышленности на возобновляемое растительное сырье будет способствовать решению экологических проблем и обеспечит устойчивость и экологическую безопасность производства пластмасс. Важнейшими фурановыми мономерами, получаемыми на базе 5-ГМФ являются 2,5-фурандикарбоновая кислота (ФДКК), 2,5-диформилфуран (ДФФ), 2,5-бис(гидроксиметил)фуран (БГМФ). Наиболее изучены фурановые полиэфиры и полиамиды, таких как полиэтилен-, полипропилен- и полибутиленфураноат, полигексаметиленфуранамид. В настоящее время усилия научного сообщества направлены на создание новых перспективных материалов, представляющих собой фурановые сополимеры, полимерные смеси и композиты на их основе [1].

Нами разработаны эффективные методы синтеза как известных ранее традиционных фурановых мономеров, таких как ДФФ и ФДКК, так и новых, прежде всего способных к полимеризации непредельных фурановых соединений, таких как 2,5-диаллил- (ДАФ) и 2,5-дицинамоилфураноат (ДЦФ).

ДФФ был синтезирован путем непрямого электрохимического окисления 5-ГМФ, катализируемого 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксилом (4-AcNH-TEMPO). Ключевой особенностью этого метода является генерация I_2(co-)окислителя 4-AcNH-TEMPO анодным окислением йодид-анионов при импульсном электролизе. Этот новый метод обеспечивает безотходное производство ДФФ без использования металлических катализаторов и дорогих окислителей [2].

С помощью электрохимического диспергирования в условиях нестационарного электролиза были получены катализаторы Pt/C с различным содержанием Pt (5-30 мас.%), на основе углерода, полученного из гуминов – отходов синтеза 5-ГМФ. С помощью этих катализаторов было осуществлено аэробное окисление 5-ГМФ до ФДКК. с выходом до 65 % при проведении процесса в концентрированных (~0,1 М) водных растворах субстрата [3].

Диаллиловый и дицинамиловый эфиры ФДКК были использованы для получения сополимеров с различными виниловыми соединениями (стирол, бутилметакрилат, акриловая (АК) и метакриловая (МАК) кислоты. Сополимеры ДАФ и ДЦФ с МАК или АК показали улучшенные ионообменные, адсорбционные и антибактериальные свойства. Сорбционные способности сополимеров с непредельными кислотами по Ni II , Co II и Cu II были выше, чем у коммерческих ионообменных смол, и сохранялись в течение более 10 циклов регенерации. Сополимерные гели, содержащие 1–5 мас. % сшивающего агента, показали превосходную водопоглощающую способность [1].

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00177).

Литература

1. Кашпарова В.П., Чернышева Д.В., Клушин В.А., Андреева В.Е., Кравченко О.А., Смирнова Н.В. Фурановые мономеры и полимеры из возобновляемого растительного сырья // Успехи химии. – 2021. – Т. 90. – № 6. – С. 750-784.
2. Kashparova, V.P. Selective synthesis of 2,5-diformylfuran by sustainable 4-acetamido-TEMPO/halogen-mediated electrooxidation of 5-hydroxymethylfurfural / V.P. Kashparova, V.A. Klushin, D.V. Leontyeva, N.V. Smirnova, V.M .Chernyshev, V.P. Ananikov // Chemistry–An Asian Journal. – 2016. – Vol. 11, № 18. – P. 2578-2585.
3. Chernysheva, D. V., Klushin, V. A., Zubenko, A. F., Pudova, L. S., Kravchenko, O. A., Chernyshev, V. M., & Smirnova, N. V. (2018). Base-free aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2, 5-furandicarboxylic acid over Pt/C catalysts synthesized by pulse alternating current technique. Mendeleev Communications, 4(28), 431-433.

УДК 541.64

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АРИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОТИАЗИНА В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛАТОВ ПО МЕХАНИЗМУ METAL-FREE ATRP

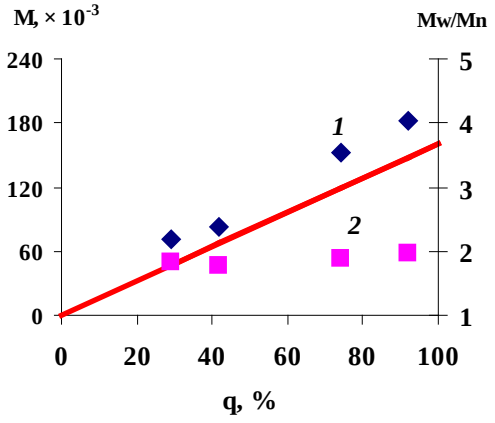
Князева Н.А., Гришин И.Д.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
E-mail: knyaseva2012@yandex.ru

Ключевые слова: метакриловые мономеры, фотополимеризация, фенотиазины, Metal-Free ATRP.

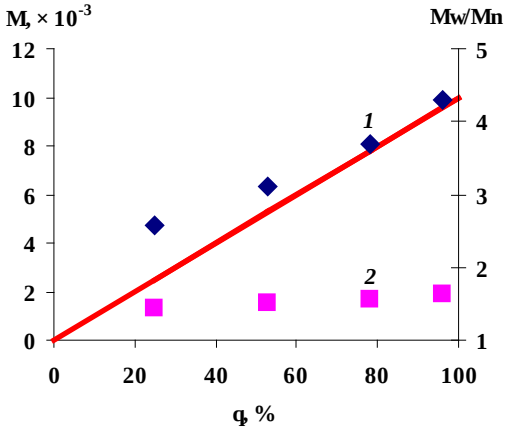
В настоящее время актуальным направлением фундаментальных исследований в полимерной химии является разработка методов синтеза высокомолекулярных соединений с заданными топологией, структурой и молекулярно-массовыми характеристиками. Одним из способов получения указанных полимерных структур является полимеризация по механизму с переносом атома, известная в иностранной литературе как Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). Данная методология предполагает использование комплексов переходных металлов в качестве катализаторов.

Недостатком такого процесса является возможное загрязнение полимеров остатками металлсодержащего катализатора, что ограничивает применение полученных продуктов в медицине и электронике. Решить данную проблему позволяет проведение процесса с использованием в качестве катализаторов органических соединений – Metal-Free ATRP в условиях фотополимеризации под действием УФ-излучения.

В качестве катализаторов фотоконтролируемой радикальной полимеризации широко используются арильные производные фенотиазина [1]. В работе была исследована полимеризация метакриловых мономеров под действием 10-фенилфенотиазина (PTH) и 4-(10*H*-фенотиазин-10-ил)-N,N-дифениланилина (PDPA). Полимеризацию проводили в дегазированных ампулах под действием источника УФ-излучения с длиной волны ~ 365 нм в течение 3 – 12 часов. Показано, что наиболее предпочтительно использование бромсодержащих инициаторов. Исследована возможность проведения полимеризации под действием бифункционального инициатора этилен-бис(2-бромоизобутирата) (2F-BiB). Показано, что его использование позволяет получать в контролируемом режиме полимеры со значением молекулярной массы до 160 кДа (рисунок 1).



[MMA]:[2F-BiB]:[PTH] = 1600:1:1,6



[MMA]:[2F-BiB]:[PTH] = 100:1:0,1

Рисунок 1. Зависимости: 1 – среднечисловой молекулярной массы; 2 – коэффициента полидисперсности от степени превращения метилметакрилата (MMA). Прямая линия – теоретически рассчитанное значение молекулярной массы

Протекание процесса сопровождается равномерным увеличением молекулярной массы с ростом конверсии. Реализация механизма Metal – Free ATRP также подтверждается обнаруженных методом масс-спектрометрии наличием на концах полимерных цепей атомов галогена, обуславливающих реинициирование полимеризации.

Литература

1. Tran, H. M. Phenothiazine Derivative as Organic Photocatalyst for Metal Free Atom Transfer Radical Polymerization / H. M. Tran, L. Ngoc Tan Phan, T. Van Le, T. T. Truong, T. Huu Nguyen, K. Tung Truong, L.-T. T. Nguyen, M. Thanh Phong, H. Tran Nguyen // Polymer. – 2019. – Vol. 43, No. 4. – P. 496-502.

УДК 678

ОПТИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНЫХ КОМПОЗИТОВНА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ПОЛИУРЕТАНА И СТЕКЛЯННЫХ МИКРОЧЕШУЕК

Кобыхно И.А.[1], Кирьянов А.А.[1], Мамаев Н.Н.[2], Толочко О.В.[1]
[1] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
[2] Санкт-Петербургский государственный морской технический университет
E-mail: ilya.kobykhno@gmail.com

Ключевые слова: композиционные материалы, оптические свойства, прозрачные композиты.

Основным источником энергии для космических аппаратов является солнечная энергия. Современное развитие солнечных элементов идет в сторону повышения снижение их веса, повышения надёжности и гибкости. Применение гибких солнечных элементов значительно упрощает их отправку в космос, а также снижает вес вспомогательного оборудования, применяемого для их развертывания. Однако, во время непосредственной эксплуатации в космосе материалы сенечных элементов подвергаются значительному воздействию окружающей среды – космической пыли и различных видов излучения (в том числе УФ и радиации) [1]. Для обеспечения стабильной работы солнечных элементов требуется разработка новых защитных материалов, способных обеспечить уступчивость ко всем видам воздействия. Такими материалами могут быть, напр., композиты основе полидиметилсилоксана (ПДМС) или прозрачных полиимидов (ПИ), с различными типами наполнителей [2]. Большой интерес, для создания гибких защитных покрытий представляют термопластичные полиуретаны (ТПУ), так как они обладают высокими прочностными свойствами и устойчивы ко многим видам внешнего воздействия. В представленной работе изучено влияние наполнения ТПУ стеклянными чешуйками на оптические характеристики, а также прочностные и вязкоупругие свойства.

Образцы изготавливалась из ТПУ (ООО «НПФ «Витур») и стеклянных чешуек Glassflake ECR GF300M (GF), с толщиной 1-3 мкм и линейными размерами 50-300 мкм. GF смешивали с раствором полимера в ДМФА, с последующей отливкой пленок толщиной ≈40 мкм, из которых, горячим прессованием изготавливались образцов толщиной 300-500 мкм. В результате были получены образцы ТПУ с содержанием GF до 50 масс. %. Исследование оптических свойств проводили на спектрофотометре в диапазоне 350-1100 нм, в режиме пропускания на интегрирующей сфере. Механические испытания проводили на универсальной испытательной машине AGS-100kNX в диапазоне скоростей деформации 0,01-1 $с^{-1}$.

В результате исследования было показано, что край поглощения ТПУ составляет 370 нм. Коэффициент поглощения чистого полимера составляет 0,7 $см^{-1}$ (λ=500 нм). Наибольшее значение коэффициента поглощения ≈5 $см^{-1}$, (λ=500 нм) демонстрирует образец с содержанием GF 20%, что может быть обусловлено наименьшей плотностью укладки наполнителя, и как следствие наибольшими потерями на рассеяние, при увеличении содержания GF коэффициент поглощения снижается.

Результаты испытания образцов на растяжения показали, что на кривой напряжение-деформация для чистого ТПУ наблюдается 3 участка, характерных для линейных полимеров – упругая деформация, после которой происходит переход к высокоэластической деформации, затем небольшой линейный участок, на котором не происходит значительно роста напряжений и участок ориентационного упрочнения. В итоге максимальные напряжение для чистого ТПУ достигают 45 МПа, а деформация до разрушения ≈800 %. Для образцов композит с наполнением до 30% характерно наличие только первых двух участков, а для образца с наполнением 50% только участка упругой деформации. Увеличение концентрации стеклянных чешуек приводит к увеличению предела текучести материала, так материал ТПУ-50GF при скорости деформации демонстрирует значения текучести (и прочности) 21 МПа (скорость деформации 1 $с^{-1}$), в то время чистый ТПУ имеет предел текучести 5 МПа. При исследовании зависимости предела текучести образцов от скорости деформации было выявлено, что для всех материалов предел текучести линейно возрастает от логарифма скорости деформации. Однако, угол наклона кривой возрастает с увеличением концентрации наполнителя, что говорит полученные композиты будут иметь максимальную прочность при ударных нагрузках, и путем изменения концентрации наполнителя можно регулировать вязкоупругий отклик материала.

Литература

1. Kwak, P.. Flexible space solar cell array with radiation shield fabricated by guided-printing of cover glasses / P. Kwak, N. Kim, J. Kim, D. Kim, K. Song, J. Lee // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2017. – Vol. 169. – P. 210-214.
2. Chamberlain, M.K. On-orbit flight testing of the Roll-Out Solar Array / M.K. Chamberlain, S.H. Kiefer, M. LaPointe, P. LaCorte // Acta Astronautica. – 2021. – Vol. 179. – P 407-414.

УДК 541.64+66.095.26+773.93+773.95

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПОРООБРАЗУЮЩЕГО АГЕНТА НА ПОРОВУЮ СТРУКТУРУ И ЭВОЛЮЦИЮ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНОГО МОНОЛИТА НА ОСНОВЕ ОЛИГОКАРБОНАТ ДИМЕТАКРИЛАТА ОКМ-2

Ковылин Р.С., Юдин В.В., Шурыгина М.П., Чесноков С.А.
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН
E-mail: roman@iomc.ras.ru

Ключевые слова: фотополимеризация, диметакрилаты, пористые полимеры, ртутная порометрия.

Синтез пористых полимеров с заданной структурой и морфологией пор является актуальной задачей современной полимерной химии. Основные области применения пористых полимеров – создание разделительных материалов, адсорбенты различного назначения, устройства для контролируемой доставки лекарств, тканевая инженерия [1]. Фотополимеризация (ФП) под действием видимого света является удобным и эффективным методом получения пористых полимерных материалов, поскольку позволяет значительно снизить влияние температуры на процесс и формировать однородную поровую структуру. Ранее нами была показана принципиальная возможность использования биосовместимых нецитотоксичных пористых полимеров, полученных методом ФП под действием видимого света композиций на основе олигокарбонатдиметакрилата ОКМ-2, в качестве материалов для остеопластики [2, 3]. Однако исследование закономерностей формирования поровых структур при ФП композиций на основе ОКМ-2 в присутствии порообразующих спиртов до настоящего времени не проводилось. В данной работе пористые полимерные монолитные материалы толщиной 2 мм получали индуцированной видимым светом радикальной полимеризацией ОКМ-2 в присутствии 1-бутанола (от 10 до 70 мас. %) в качестве порообразующей добавки. Поровые характеристики и морфологию полимеров исследовали методами ртутной порометрии и сканирующей электронной микроскопии. Изучение пористых монолитов, полученных ФП диметакрилата ОСМ-2, образующего сшитый полимер в присутствии 1-бутанола в качестве порообразователя, показало, что структурой и размером пор можно эффективно управлять, изменяя концентрацию порообразователя в исходной композиции. В зависимости от концентрации порообразователя в поли-ОКМ-2 формируются два типа пористых структур: 1) дырочная и 2) межглобулярная структура пор. Структура первого типа представляет собой систему отверстий в объеме полимера и образуется при концентрации порообразователя до 20 мас.% и включает как открытые, так и закрытые поры. Размер пор в таких образцах не превышает 100 нм. Практически полностью состоящая из открытых взаимосвязанных пор структура второго типа формируется при содержании порообразователя более 30 мас.%. Полимеры с межглобулярной структурой пор характеризуются удельным объемом пор до 2.22 см^3/г и средним размером пор до 10 мкм. В переходной области при содержании порообразователя от 20 до 30 мас.% в полимере формируются оба типа структур. При этом переход от одного типа структуры к другому отражается в ступенчатом изменении прочностных свойств пористых полимерных монолитов. Продемонстрированная в работе возможность получения материалов с порами разного размера создает условия для их эффективного взаимодействия с различными клеточными популяциями. Понимание принципов получения полимерных материалов с оптимальными значениями пористости, размера пор и прочностных свойств является важнейшим условием достижения успеха в разработке материалов для остеопластики.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента МК-4981.2021.1.3 с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» при поддержке гранта "Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием" (Уникальный идентификатор RF----2296.61321X0017, Номер Соглашения 075-15-2021-670).

Литература

1. Kovylin R.S. Modern Porous Polymer Implants: Synthesis, Properties, and Application / R.S. Kovylin, D.Ya. Aleynik, I.L. Fedushkin // Polymer Science, Series C. – 2021. – Vol. 63, No. 1. – P. 29-46.
2. Yudin V.V. Visible-light induced synthesis of biocompatible porous polymers from oligocarbonatedimethacrylate (OCM-2) in the presence of dialkyl phthalates / V.V. Yudin, R.S. Kovylin, M.A. Baten'kin, T.I. Kulikova, D.Y. Aleynik, M.N. Egorikhina, Y.P. Rubtsova, I.N. Charykova, S.G. Mlyavykh, S.A. Chesnokov, I.L. Fedushkin // Polymer. – 2020. – Vol. 192. – 122302.
3. Kovylin R.S. Biocompatible Non-Toxic Porous Polymeric Materials Based on Carbonate- and Phthalate-Containing Dimethacrylates / R.S. Kovylin, M.A. Baten'kin, T.I. Kulikova, M.N. Egorikhina, I.N. Charikova, S.A. Gusev, Y.P. Rubtsova, S.G. Mlyavykh, D.Y. Aleynik, S.A. Chesnokov, I.L. Fedushkin // ChemistrySelect. – 2019. – Vol. 4, No. 14. – P. 4147-4155.

536.495

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КЛЕЯ НА ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОПЛАСТИКОВ

Когут Д.М., Буланаева-Климова Н.Ю.
Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
E-mail: kogutdaria@gmail.com

Ключевые слова: технология формования, стеклопластики, температура стеклования.

Стеклопластики широко применяются во многих отраслях промышленности в качестве конструкционного материала, например, в судостроении, ракетостроении, автомобильной промышленности и др. и поэтому постоянно разрабатываются новые и совершенствующиеся существующие технологии формования. В последнее десятилетие широкое распространение получила технология вакуумной инфузии [1, 2]. Отличительной особенностью которой является использование большого количества вспомогательных материалов, характеристики которых не регламентированы и поэтому каждый производитель изделий из полимерных композиционных материалов выбирает их по своему усмотрению. К таким вспомогательным материалам относится технологический клей, основное назначение которого заключается в фиксировании между собой слоев армирующего материала при их выкладке на поверхность оснастки. Таким образом, работа, посвященная экспериментальному определению характеристик стеклопластиков, изготовленных без и с использованием технологического клея, является актуальной.

Целью данной работы является экспериментальное исследование влияния технологического клея, применяемого при выкладке армирующих тканей на поверхность криволинейной оснастки, на теплостойкость деталей, изготавливаемых из полимерных композиционных материалов.

В качестве объектов исследования использована стеклоткань марки Т-11-ГВС-9 сатинового плетения и эпоксидное связующее на основе эпоксидиановой смолы и аминного отвердителя. Поверхность оснастки, на которую выкладывалась стеклоткань, представляла собой полусферу. В качестве технологического клея использовали состав в виде спрея на основе кумароно-инденовых ароматических смол. Все работы, связанные с нанесением технологического клея на поверхность стеклоткани и отверждением связующего проводили при температуре 20 °С в течение 24 часов.

В работе было изготовлено два образца стеклопластиков. Первый образец выкладывали на поверхность оснастки без использования технологического клея. Это привело к смещению слоев армирующего материала и, соответственно, нарушению углов выкладки. Второй образец изготавливали с применением технологического клея, который наносили на каждый слоя армирующего материала. Нанесение технологического клея, который обладает высокой конфикционной липкостью, позволило полностью исключить смещение слоев армирующего материала в процессе выкладки.

Далее оба образца отформовали по технологии вакуумной инфузии. Теплостойкость стеклопластиков, изготовленных без применения технологического клея и с его использованием оценивали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Полученные результаты приведены в табл.

Таблица 1. Сравнительные характеристики исследуемых образцов

Характеристики	Образцы стеклопластиков, изготовленные	
	С технологическим клеем	Без технологического клея
Температура начала стеклования, °С	49,4	52,2
Температура середины стеклования, °С	49,4	51,4
Температура окончания стеклования, °С	51,1	52,9
Изменение теплоемкости, Дж/(г·К)	0,319	0,334

Из полученных данных можно сделать вывод о том, что применение технологического клея при изготовлении изделий из стеклопластика оказывает очень незначительное влияние на температуру стеклования, приводя к ее снижению не более чем на несколько градусов. Таким образом, при формовании изделий по технологии вакуумной инфузии, применение технологического клея не приводит к ухудшению теплостойкости.

Литература

1. Петрова А.П., Малышева Г.В. Клеи, клеевые связующие и клеевые препреги: учебное пособие. – М.: ВИАМ, 2017. – 472 с.
2. Александров И.А., Муранов А.Н., Малышева Г.В. Изучение влияния деформационных свойств связующих на процессы разрушения углепластиков // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. - №7. – С. 40-45.

УДК 615.356

КОМПОЗИЦИИ ХИТОЗАНА С ВИТАМИНАМИ В3 И В4

Козушкин А.Д., Апрятина К.В., Смирнова Л.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
E-mail: tumanx22@gmail.com

Ключевые слова: хитозан, комплекс, никотиновая кислота, холина хлорид.

Синтез устойчивых комплексов хитозана с витаминами представляется перспективным направлением для приложения его в птицеводстве благодаря возможности улучшения таких показателей особей как: абсолютный прирост живой массы, иммунный статус, усвояемость жизненно необходимых витаминов. Хитозан - это природный биополимер, продукт деацетилирования хитина, добываемого из постоянно возобновляемых источников сырья – ракообразных, грибов и насекомых [1]. Доказано, что хитозан является хорошим носителем низкомолекулярных веществ и способствует их контролируемому освобождению в организме [2]. Одной из разновидностей таких веществ являются витамины – соединения, необходимые доя нормальной жизнедеятельности организма. Никотиновая кислота (витамин В3) в организмах птиц участвует в углеводном, белковом и жировых обменах, стимулирует желудочное сокоотделение. Холина хлорид (витамин В4) является исходным веществом при образовании ацетилхолина, служит реагентом при синтезе фосфолипидов. Целью настоящей работы является создание устойчивых композиции хитозана и витаминов В3, В4.

Был получен гомогенный раствор хитозана в никотиновой кислоте, который в дальнейшем исследовался методами УФ-спектроскопии, ИК-спектроскопии и горизонтального гель-электрофореза. Методом УФ-спектроскопии было подтверждено наличие никотиновой кислоты в созданной системе по характерному пику при 262 нм [3] и ее участие в образовании водородных связей за счет атома азота по изменению оптической плотности. При помощи методов ИК-спектроскопии и горизонтального гель-электрофореза подтвержден ионный тип связи между никотиновой кислотой и хитозаном. К отобранной части раствора никотината хитозана был прибавлен холина хлорид в равном по молям количестве относительно никотиновой кислоты. Исследовали данную композицию методом ИК-спектроскопии. Полученный спектр показывает смещение пика характерного для гидроксильной группы холина хлорида в составе композиции на 27 см$^{-1}$ относительно вещества в чистом виде (Рисунок 1). Это показывает образование связи между молекулами холина хлорида и никотиновой кислоты.

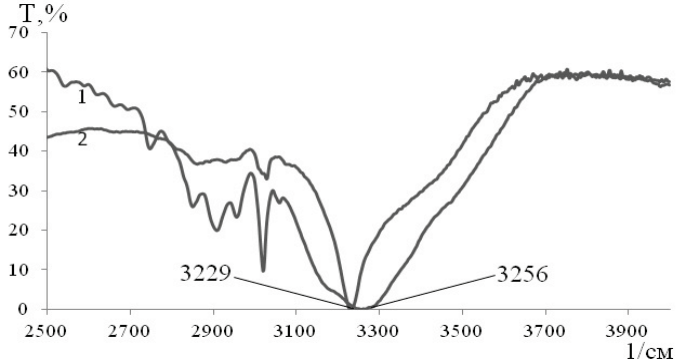


Рисунок 1. ИК-спектры холина хлорида и раствора хитозана в никотиновой кислоте (1) с добавлением холина хлорида (2)

Система хитозан – никотиновая кислота – холина хлорид была высажена этиловым спиртом, а спирт, находящийся над осадком нанесен на ZnSe стекла и исследован методом ИК-спектроскопии. После испарения спирта с ZnSe стекла был снят ИК-спектр, на котором не наблюдалось полос поглощения, что означает осаждение никотиновой кислоты и холина хлорида вместе с хитозаном в виде единого комплекса.

Литература

1. Хитин/хитозан и его производные: фундаментальные и прикладные аспекты / В.П. Варламов [и др.] // Успехи биологической химии. - 2020. - Т.60. - № 8. - С. 317-368.
2. Development and In Vitro Characterization of Chitosan-based Microspheres for Nasal Delivery of Promethazine / A. Hafner, J. Filipović-Grčić, D. Voinovich, I. Jalšenjak // Drug Development and Industrial Pharmacy. – 2007. – Vol. 33. – № 4. – P. 427-436.
3. Олейникова И.Ю. Никотиновая кислота как объект фармацевтической химии / И.Ю. Олейникова, А.С. Шинкаренко. — Текст: электронный // Молодой ученый. — 2017. — № 26 (160). — С. 62-64. — URL: https://moluch.ru/archive/160/44991/ (дата обращения: 16.05.2022).

УДК 541.6:661.74

РЕАКТИВНЫЕ ИНДИКАТОРНЫЕ ФОРМЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ СЕРЕБРА

Колесникова Т.С.[1], Горбунова М.О.[1,2], Уфлянд И.Е.[1]
[1] *Южный федеральный университет*
[2] *Ростовский государственный медицинский университет*
E-mail: tkol@sfedu.ru

Ключевые слова: металлополимерные нанокомпозиты, серебро, реактивные индикаторные формы, анализ галогенидов.

Для проведения оперативного внелабораторного анализа в настоящее время активно разрабатываются разнообразные реактивные индикаторные формы в виде индикаторных порошков и таблеток, бумажных и полимерных тест-полосок. Для этих целей актуальным является поиск новых реагентов с заданными химико-аналитическими характеристиками, требуемыми метрологическими параметрами анализа и повышенной селективностью определения. В качестве интенсивно исследуемых спектрофотометрических реагентов особый интерес представляют наночастицы серебра, характеризующиеся поверхностным плазмонным резонансом (ППР), который обусловливает возможность использования наночастиц для спектрофотометрического и визуально-колориметрического определения различных аналитов [1].

Целью данной работы являлось создание новых реактивных индикаторных форм с использованием металлополимерных нанокомпозитов серебра и оценка перспектив их использования в анализе.

Металлополимерные нанокомпозиты синтезированы термолизом ненасыщенных карбоксилатов серебра в инертной атмосфере и охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, РФА, СЭМ и ПЭМ. Металлополимерные нанокомпозиты имеют структуру «ядро-оболочка», в которой металлическое ядро окружено бескислородной полимерной оболочкой [2]. Для получения реактивных индикаторных форм, характеризующихся однородностью нанесения металлополимерных нанокомпозитов, выбраны поролон и несколько типов бумаг: Whatman Grade 1, Whatman Grade 113, фильтр «белая лента» и Filtrak. Варьировались способ нанесения металлополимерных нанокомпозитов (импрегнирование) и условия сушки (80 °C). Установлено, что наиболее равномерное модифицирование металлополимерными нанокомпозитами серебра достигается при использовании бумаг Whatman Grade 113 и Whatman Grade 1. Для количественной оценки равномерности распределения металлополимерных нанокомпозитов по поверхности бумаг и воспроизводимости нанесения реагента рассчитывали значения относительного стандартного отклонения (s_r) и измерения коэффициентов диффузного отражения при 610 нм (R_{610}) для разных участков поверхности Whatman Grade 113 в пределах одного образца и для разных образцов Whatman Grade 1 в пределах одной партии. Установлено, что модифицированные металлополимерными нанокомпозитами бумаги характеризуются наличием интенсивной полосы ППР в спектрах диффузного отражения, амплитуда которой линейно связана с содержанием в образцах металлополимерных нанокомпозитов.

На основании изучения спектральных характеристик реактивных индикаторных форм с металлополимерными нанокомпозитами серебра и их изменений в присутствии ряда соединений сделан вывод о перспективах их применения в качестве тест-средств.

Показана возможность использования полученных реактивных индикаторных форм для целей количественного анализа с регистрацией оптических эффектов методами спектроскопии диффузного отражения и цветометрии. Разработаны чувствительные и селективные методики определения хлора и хлоридов с предварительной динамической газовой экстракцией [3].

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 22-13-00260.

Литература

1. Апяри В.В., Фурлетов А.А., Гаршев А.В., Волков П.А., Горбунова М.О., Шевченко А.В. Получение реактивных индикаторных бумаг с треугольными нанопластинками серебра для целей химического анализа // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. – 2017. – Т. 58. - № 4. – С. 170–177.
2. Dzhardimalieva G.I., Uflyand I.E. Conjugated Thermolysis of Metal-Containing Monomers: Toward Core–Shell Nanostructured Advanced Materials // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. – 2020. – V. 30. – No 1. – P. 88–110.
3. Gorbunova M.O., Apyari V.V., Baulina A.A., Garshina M.S., Kulyaginova M.S., Shevchenko A.V., Furletov A.A., Dmitrienko S.G., Zolotov Y.A. An improved step-by-step airflow/paper-based colorimetric method for highly selective determination of halides in complex matrices // Talanta. – 2020. – V. 219. – P. 121254.

УДК 615.45

ГИБРИДНЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ МИКРОКАПСУЛЫ ДЛЯ ВНУТРИКЛЕТОЧНОЙ ДОСТАВКИ БАВ И БИОИМИДЖИНГА

Колманович Д.Д.[1], Попов А.Л.[2], Щербаков А.Б.[2], Попова Н.Р.[1], Иванов В.К.[3]
[1] *Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН*
[2] *Институт микробиологии и вирусологии им. Заболотного НАН Украины*
[3] *Институт общей и неорганической химии им. Курнакова РАН*
E-mail: kdd100996@mail.ru

Ключевые слова: квантовые точки, микрокапсулы, внутриклеточная доставка.

На сегодняшний день существует множество средств внутриклеточной доставки биологически активных веществ, среди которых полиэлектролитные микрокапсулы рассматриваются как одна из наиболее перспективных. Интерес к полиэлектролитным микрокапсулам объясняется прежде всего простотой их сборки и возможности контроля размеров на этапе их синтеза. Кроме того, к преимуществам микрокапсул можно отнести широкий выбор материалов для сборки и интеграции, отличные показатели хранения (стабильности), эффективности загрузки и выгрузки биологически активных веществ [1]. Полиэлектролитные капсулы синтезируются методом послойной адсорбции разно заряженных полиэлектролитов (LbL метод).

В рамках работы нами предложена новая схема функционализации полиэлектролитных микрокапсул, путем замены одного из слоев микрокапсул на люминесцентные наноразмерные полупроводниковые кристаллы (квантовые точки, Q-точки) по схеме PAH/PSS/PAH/Q-точки/PSS. Квантовые точки обладают флуоресцентными свойствами и их заряда достаточно для того, чтобы создать противоионный слой и в дальнейшем поддерживать целостность оболочки микрокапсул. Данная модификация микрокапсул позволяет их визуализировать в клетках, не снижая при этом эффективность их загрузки. Были получены гибридные полиэлектролитные микрокапсулы (средний размер 5 μм), модифицированные квантовыми точками, которые эффективно проникали в макрофаги мыши. Благодаря биосовместимым и нетоксичным квантовым точкам, интегрированных в оболочку микрокапсул, их внутриклеточную локализацию можно легко отследить, а также обеспечить прижизненный контроль высвобождения загруженных веществ. Данные гибридные полиэлектролитные микрокапсулы можно использовать в качестве средств доставки биологически активных веществ, локализацию которых можно отслеживать.

Литература

1. Ai H. Layer-by-layer capsules for magnetic resonance imaging and drug delivery //Advanced drug delivery reviews. – 2011. – Т. 63. – №. 9. – С. 772-788.

УДК 667

СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ТЕРМОПЛАСТОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА

Колосков С.А., Перевалов В.П., Колдаева Т.Ю., Мирошников В.С.
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
E-mail: koloss200@gmail.com

Ключевые слова: олигомерные красители, антрахинон, поливинилхлорид, ПВХ.

Потребность в красителях для термопластов растет постоянно. Технологичным и доступным способом, обеспечивающим стабильность и долговечность окраски термопласта, является крашение в массе [1], для которого наиболее часто используются пигменты. К недостаткам их применения относятся необходимость соблюдения дисперсного состава, использование диспергирующих добавок для равномерного распределения в толще материала [2], а также снижение физико-механических и изоляционных свойств окрашенного термопласта. Таких недостатков лишены олигомерные красители на основе эпоксидных смол, в которых хромофорная система ковалентно связана с олигомерным фрагментом. В работе [3] исследовались синтез и применение хромофоров с арилсульфамидной группой. С эпоксидной смолой также реагируют соединения, имеющие в своем составе гидрокси- и карбоксигруппы [4].

В качестве олигомерной составляющей нами использовалась модифицированная абиетиновой кислотой эпоксидная смола (эпоксиэфир) (1), схематично изображенная на рисунке 1.

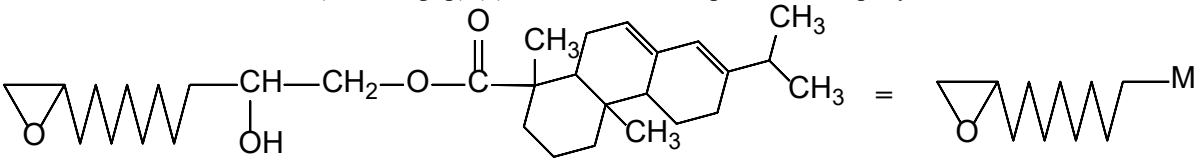
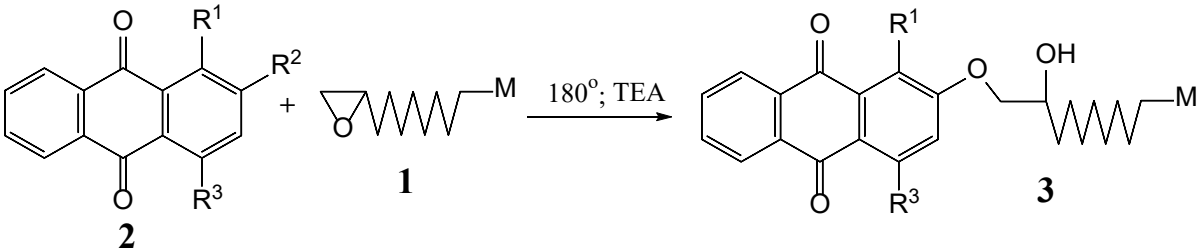


Рисунок 1. Модифицированная эпоксидная смола

Ценной хромофорной системой, выделенной в отдельный химический класс [5] являются замещенные антрахинона, обладающие необходимой термостойкостью, хорошей устойчивостью окрасок с высокими колористическими характеристиками. Получение олигомерного красителя проводили реакцией эпоксиэфира с гидроксизамещенным антрахиноном при 180-190°С без растворителя при добавлении триэтаноламина (рисунок 2). Контроль реакции осуществляли методом тонкослойной хроматографии по исчезновению пятна исходного красителя.



2.1 - R^1 = OH, R^2 = H, R^3 = OH
2.2 - R^1 = OH, R^2 = OH, R^3 = H
3.1 - R^1 = OH, R^3 = OH

Рисунок 2. Схема синтеза олигомерного красителя

Было установлено, что хинизарин 2.1 не реагирует с эпоксиэфиром (выдержка 12 ч), а реакция с ализарином 2.2 заканчивается за 3 ч с образованием олигомерного красителя 3.1. Такую особенность можно использовать для целенаправленного синтеза олигомерных красителей ряда антрахинона.

Полученный оранжевый олигомерный краситель 3.1 был испытан методом окраски пленок ПВХ по ГОСТ 11279.1-83 с получением равномерно окрашенного материала.

Литература

1. Мюллер А. Окрашивание полимерных материалов. – СПб.: Профессия, 2006. – 277 с.
2. Мельников Б. Н., Щеглова Т. Л. Применение красителей. – М.: БИНОМ, 2012. – 337 с.
3. Хромов А. В. Синтез и изучение свойств красителей, содержащих олигомерные группировки. Автореферат диссертации кандидата технических наук. М. 2007. – 19 с.
4. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. – Л.: ГХИ, 1962. – 964 с.
5. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. – М.: Химия, 1984. – 589 с.

УДК 541.66

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДИКИ СВЕРХБЫСТРОЙ КАЛОРИМЕТРИИ НА ЧИПЕ ДЛЯ АНАЛИЗА ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МИКРОЧАСТИЦ ТРИАЗИНОВЫХ МОНОМЕРОВ

Комов Е. В.[1], Анохин Д.В.[1,2], Иванов Д.А.[1,2]
[1] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
[2] Институт проблем химической физики РАН
E-mail: evgenkomov@gmail.com

Ключевые слова: сверхбыстрая калориметрия на чипе, нанокалориметрия, AB_2-мономеры.

В данной работе исследуется серия высокоэнергетических триазиновых мономеров типа AB_2: АБ-ПОТ (2-азидо-4,6-бис(пропин-2-илокси)-1,3,5-триазин), ДАПОТ (2,4-диазидо-6-(пропин-2-илокси)-1,3,5-триазин), АПАПОТ (2-азидо-4-(пропин-2-иламино)-6-(пропин-2-илокси)-1,3,5-триазин) и другие соединения этого ряда. Используя классические методы термического и фазового анализа, было обнаружено, что в данных образцах топохимические превращения могут протекать при температурах ниже температуры плавления. Данные эффекты, а также их влияние на термическое поведение были изучены при помощи уникальной методики сверхбыстрой калориметрии на чипе, или нанокалориметрии, которая позволяет проводить эксперименты на субмиллисекундной шкале с микрочастицами массой несколько десятков нанограммов при скорости нагревов и охлаждений более 60’000 С/мин.

Одним из основных преимуществ использования нанокалориметрии является возможность ее совмещения с методом оптической микроскопии при использовании высокоскоростной камеры [1]. На рисунке 1 приведена кривая изменения теплового потока от температуры при нагреве частично олигомеризованной частицы ДАПОТ со скоростью 120’000 С/мин, а также микрофотографии частицы, характеризующие различные этапы ее термического поведения при разных температурах. Видно, что после плавления и испарения оставшейся кристаллической части наблюдается процесс разложения аморфной олигомерной фракции, после чего на чипе остаются сажеобразные продукты разложения. При этом было показано, что поведение микрочастиц чистых мономеров данных энергоёмких образцов при сверхвысоких скоростях нагрева состоит только из двух этапов – плавления и испарения, что, тем не менее, существенно отличается от поведения их объемных образцов [2].

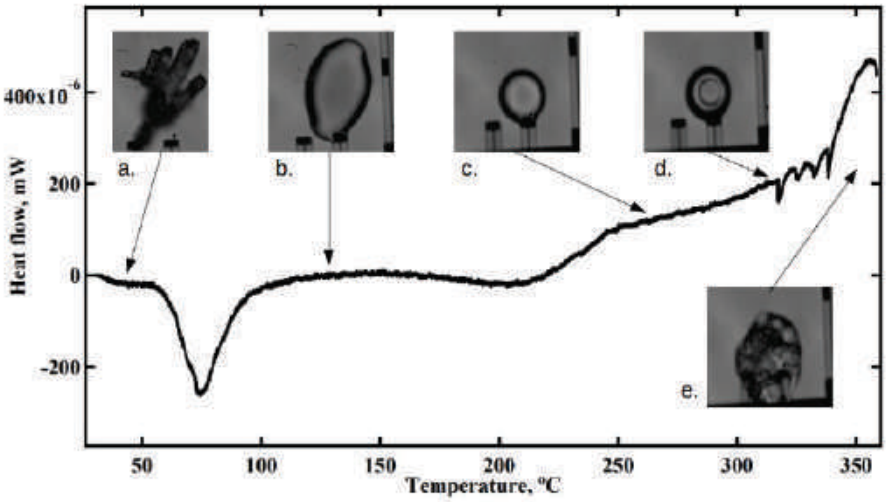


Рисунок 1. Этапы термического поведения микрочастицы образца ДАПОТ при нагреве со скоростью 120’000 С/мин: a - частично кристаллическое состояние, b - расплав, c - неиспарившаяся олигомерная фракция частицы, d - начало разложения, e - результат разложения

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-29-12049.

Литература

1. Rosenthal, M. et al. Design of a Combined Setup for Simultaneous Measurements of the Microstructural and Thermo-analytical Parameters of Nanogram-size Samples. // Applied Mechanics and Materials – 2015. – Vol. 788. – P. 136-142.
2. Петров А.О., Малков Г.В. Исследование кинетических закономерностей полициклоприсоединения несимметричного азидоацетиленового мономера типа AB_2 // Сборник статей XXV Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем". – 2018. – Т. 1. – С. 33-42.

УДК 655.413:05+655.411+541.64+678.71

СТАТЬИ ПО ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА СТРАНИЦАХ ЖУРНАЛА "ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ" (RUSSIAN CHEMICAL BULLETIN)

Коннова Г.Н.
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
E-mail: izvan@ioc.ac.ru

Ключевые слова: публикация, химия полимеров.

Журнал "Известия Академии наук. Серия химическая основан в 1936 г. и с 1952 г. переводится на английский язык. В настоящее время издание английской версии журнала «*Russian Chemical Bulletin*» осуществляет издательство Springer and Business Media, Inc. Журнал выходит в печатном и электронном видах. Электронная русскоязычная версия доступна на сайте e-library (www.elibrary.ru, с 1966 г.), англоязычная – на сайте Springer (https://link.springer.com/journal/11172, с 1952 г.). Ежегодно публикуется не менее 350 статей из 130 российских и зарубежных научных центров. Журнал включен в список журналов ВАК, индексируется и реферируется ведущими реферативными журналами, в том числе Science Citation Index, SciSearch, Journal Citation Reports/Science Edition, SCOPUS, CAS, ChemWeb и другими научными базами данных. Предварительный импакт-фактор журнала составляет 1.6 за 2021 г. В редколлегию журнала и в международный редакционный совет входят всемирно известные ученые. Высокое качество статей достигается в результате тщательного отбора материала путем двойного рецензирования и научного редактирования при подготовке рукописи к публикации. Хорошо подготовленные статьи публикуются за 2-4 месяца.

В настоящее время одним из приоритетных направлений деятельности журнала является повышение наукометрических показателей авторов и российских научных организаций. В этой связи редколлегия журнала призывает авторов активно ссылаться на свои статьи, а также на статьи своих российских коллег, опубликованные в журналах (особенно российских) в течение последних двух лет, следующих за годом публикации, поскольку именно этот период оказывает наибольшее влияние на наукометрические показатели.

В журнале публикуются обзоры, аналитические и исследовательские статьи, а также краткие сообщения. Тематика журнала охватывает все направления химической науки и смежных областей, в том числе химию высокомолекулярных соединений и химию материалов. Журнал выпускает специализированные номера, в частности по материалам конференций. Редакция журнала приглашает участников конференции принять участие в подготовке специализированного выпуска журнала, представив интересный материал, не опубликованный ранее и отражающий фундаментальные исследования в химии высокомолекулярных соединений, полимерных композиционных материалов и междисциплинарных областях.

Рукописи следует направлять в редакцию журнала по адресу:
incoming@ioc.ac.ru; тел. редакции: +7(499) 137-6997.

УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ КАК МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Коптелов А.А., Матвеев А.А., Рогозина А.А.
Федеральный центр двойных технологий «Союз»
E-mail: aakoptelov@gmail.com

Ключевые слова: полимер, термодеструкция, кинетика, энергия активации.

Проанализировав литературные источники, авторы работы [1] обнаружили, что к моменту написания их работы термины «кинетика» и «термодеструкция» повторяются более 20000 раз. В это число входит огромное количество публикаций, посвященных кинетике термического разложения полимеров. Кинетических характеристики определяют в основном методами термического анализа (ТА), к которым относятся дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрия (ТГА).

Необходимо отметить, что в инженерной практике информация о кинетических константах термического разложения полимерных материалов используется лишь в некоторых достаточно узких областях техники, в частности, при расчете «жертвенных» (разлагающихся) теплозащитных покрытий [2]. В большинстве остальных областей техники данные о кинетике разложения не применяются. С точки зрения потребителя важнейшими показателями изделий из полимерных материалов является изменение их эксплуатационных характеристик в заданных температурных режимах применения, а также экологические параметры продуктов термодеструкции [3].

С другой стороны исследования в области формальной кинетики термического разложения конденсированных веществ были бы вполне оправданны, если бы они позволяли получать представление о механизме этого процесса и давали новые данные о физико-химических свойствах веществ. Однако процессы термического разложения, регистрируемые методами ТА – это макрокинетический процесс: целая серия химических реакций и физических явлений. К числу физических факторов, искажающих картину изучаемых химических реакций, относятся процессы диффузии, испарения, сублимации, давление и состав окружающей газовой среды. Впервые подробный анализ этих факторов был представлен, по-видимому, в работе [4].

Основная характеристика термического разложения веществ, получаемая из опыта – энергия активации E. Опубликованные экспериментальные значения этой характеристики, полученные разными авторами для одних и тех же конденсированных веществ характеризуются чрезвычайно большими разбросами (десятки процентов). В связи с этим возникает вопрос о целесообразности дальнейших попыток экспериментального определения величины E. В применении к широкому кругу разложения неорганических веществ (оксиды, нитраты, сульфаты и др.) Б.В. Львов [5] показал, что их термическое разложение не требует никакой дополнительной энергии сверх молекулярной энтальпии реакции ΔH_T, «эффект активации в гетерогенных реакциях является не более, чем иллюзией».

Применительно к большой группе полимеров, разлагающихся по закону случая, такой же вывод был сделан в работе [6]. На примере полиэтилена в этой работе показано что кривые его термического разложения могут быть успешно описаны при фиксированном значении параметра E, равном средней энергии разрыва C-C связей в основной цепи полимера; впервые сформулирована принципиально новая модель случайных разрывов, получившая впоследствии дальнейшее развитие в ряде работ ([7] и др.). В докладе представлены преимущества этой модели, её предсказательные возможности и математический аппарат.

Литература

1. Caballero J.A., Conesa J.A. Mathematical considerations for nonisothermal kinetics in thermal decomposition // Journal of Analytical and Applied Pyrolisis. – 2005. – Vol. 73. – No. 1. – P. 85-100.
2. Полежаев Ю.В., Юревич Ф.Б. Тепловая защита. – М.: Энергия, 1976. – 392 с.
3. Сазанов Ю.Н. Использование приёмов формальной кинетики при термическом анализе высокомолекулярных соединений // Proceedings of international conference on thermal analysis and calorimetry in Russia (September 16-23, 2016, St. Petersburg). Vol. II – St. Petersburg, SPbPU Publisher, 2016. – P. 196-199.
4. Arnold M., Veress G.E., Paulik J., Paulik F. The applicability of the Arrhenius model in thermal analysis // Analytica Chimica Acta. – 1981. – Vol. 124. – P. 341-350.
5. Львов Б.В. Терморазложение твердых и жидких веществ. – СПб: Изд-во Политехнического университета, 2006. – 278 с.
6. Коптелов А.А., Коптелов И.А. Статистическая модель термического разложения линейных полимеров // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2009. – Т. 51. – № 8. – С. 1578-1584.
7. Коптелов И.А., Рогозина А.А. Применение теории случайных разрывов к анализу термического разложения полимерных материалов при повышенных давлениях // Тепловые процессы в технике. – 2015. – Т. 7. – № 11. – С. 523-528.

УДК 544.6.018

ПОЛИМЕРНЫЕ ИОНООБМЕННЫЕ БИПОЛЯРНЫЕ МЕМБРАНЫ: ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ

Коржов А.Н., Лоза С.А., Романюк Н.А., Давыдов Д.В., Ачох А.Р., Мельников С.С.
Кубанский государственный университет
E-mail: shtrih_ooo@mail.ru

Ключевые слова: полимерные ионообменные мембраны, электродиализ, бароэлектромембранные процессы, ZLD-технологии.

Баро-электромембранные процессы и технологии очистки водных растворов широко применяются в различных областях и сферах от получения питьевой воды (согласно требований СанПин) до очистки и утилизации промышленных сточных вод предприятий: химической, металлургической, теплоэнергетики, водоподготовки и других[1-4]. Мембранные процессы разделяются на баромембранные и электромембранные. Электромембранные процессы включают в себя – электродиализ, биполярный электродиализ, обратный электродиализ. В электродиализе используются гетерогенные полимерные ионообменные мембраны следующих типов – катионообменные, анионообменные и биполярные.

Электромембранные процессы с использованием биполярных мембран являются уникальными – широко применяются и востребованы в таких областях промышленности, как теплоэнергетика, пищевая промышленность, очистка нефтепродуктов переработка сточных вод промышленных предприятий, рекуперация кислот и щелочей, и др. Разработка научных основ технологии получения биполярных мембран из относительно дешевых гетерогенных монополярных мембран позволит получить конкурентоспособные на мировом рынке биполярные мембраны. Появление в ближайшее время конкурентоспособных биполярных мембран будет способствовать модернизации/оптимизации промышленных производств и их переориентированию в сторону экологически безопасных, энергоэффективных технологий.

Традиционно БПМ получают методом прессованием, вальцеванием, экструзией или поливом. В России в настоящее время производится только один вид БПМ – мембрана МБ-2 методом горячего прессования на гидравлическом прессе на ООО «Инновационное предприятие Щекиноазот». Целью научно-исследовательской работы является разработка технологии изготовления и исследование электрохимических характеристик биполярных мембран в процессах переработки и кондиционирования промышленных стоков и природных вод. Биполярная мембрана была изготовлена методом горячего прессования гетерогенных полимерных мембран – катионообменной Ralex CMH и анионообменной Ralex AMH. Перед прессованием на поверхность катионообменной мембраны наносился слой мелко размолотого катализатора диссоциации воды, содержащего фосфорнокислотные группы. Фосфорнокислотные группы, которые находятся в биполярной области мембраны, являются катализаторами для реакции диссоциации молекул воды и это приводит к снижению рабочего напряжения на биполярной мембране. Анализ спектров электрохимического импеданса показал, что полученные мембраны обладают удовлетворительными электрохимическими характеристиками. Разработана автоматизированная электромембранная установка рекуперации кислот и щелочей из солей. Проведены испытания на растворе сульфата натрия. Разработан и испытан на АО «ЕВРАЗ Ванадий Тула» электромембранный комплекс с электродиализатором-синтезатором, позволяющий возвращать рекуперированную серную кислоту в производство и извлекать осадки, содержащие ванадий и марганец. Разработанная технология переработки кислых ванадийсодержащих растворов может быть использована для создания бессточного производства пентаксида ванадия.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке: проект Минобрнауки РФ № FZEN-2020-0022 от 04.06.2020 г. «Новые материалы и методологические подходы диагностики для задач физики, химии и механики» / «Фундаментальные аспекты мембранной электрохимии» ФГБОУ ВО КубГУ.

Литература

1. Козлов Г.В. , Zabolotsky, V.I. Reagent-Free Electromembrane Process for Decarbonization of Natural Water / V. I. Zabolotsky, A. N. Korzhov, A. Yu. But, S. S. Melnikov // Membranes and membrane technologies. – 2019 – Vol. 1. – Iss. 6. – P. 341 346.
2. Davydov, D. Use of the Microheterogeneous Model to Assess the Applicability of Ion-Exchange Membranes in the Process of Generating Electricity from a Concentration Gradient / D. Davydov, E. Nosova, S. Loza, A. Achoh, A. Korzhov, M. Sharafan, S. Melnikov // Membranes. – 2021. V. 11 (406).
3. Davidov, D.V. Using a microheterogeneous model to assess the applicability of ion-exchange membranes in the process of reverse electrodialysis / D. V. Davidov, E. N. Nosova, S. A. Loza, A. R. Achoh, A.N. Korzhov, S. S. Melnikov // Chimica Techno Acta. – 2021. – V. 8(2). – № 20218205.
4. Loza, S.A. Electrodialysis concentration of sulfuric acid / S. A. Loza, N. A. Smyshlyaev, A. N. Korzhov, N. A. Romanyuk // Chimica Techno Acta. – 2021. – V. 8(1). – 20218106.

УДК 691.175

СИНХРОТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Корсунский А.М.
MBLEM, Оксфордский университет
Сколтех, Центр Цифровой Инженерии, Лаборатория Иерархически Структурированных Материалов
E-mail: a.korsunsky@skoltech.ru

Ключевые слова: SAXS/WAXS, рентгеновское рассеяние, наноструктура, нейлон, полиуретан.

Полукристаллические термопластичные полимеры обладают сложной структурой, включающей кристаллы (например, в форме сферулитов) и области аморфной фазы, которые тесно переплетены между собой. Фазовый состав и пространственное распределение определяют поведение материала при разных видах нагружения, как монотонном, так и циклическом, а также при изменении его скорости и температуры.

Микроскопические методы исследования включают использование поляризованного света и анализатора для получения оптических изображений, сканирующую электронную и атомно-силовую микроскопию, а также спектроскопические методы, такие, как Раман и FTIR. Однако особенно содержательными оказываются эксперименты с использованием рассеяние синхротронных рентгеновских лучей.

Автор руководил серией исследований, проведенных в синхротронном центре Даймонд. Монохроматический пучок рентгеновских фотонов энергии около 18кэВ был направлен на пропускание на образцы полиуретана и полиамида-12 («нейлон»). Для сбора картин дифракции использовался детектор широко-углового рассеяния ImageStar (Photonic Science Ltd, UK) и детектор мало-углового рассеяния Pilatus (Dectris, CH). Образцы подвергались нагружению в процессе сбора данных, и дифракционные картины интерпретировались для определения деформаций в масштабе кристаллической решетки (Ангстремы) и наноструктуры (нанометры).

При рассмотрении циклической деформации полиуретана были обнаружены и объяснены структурные механизмы, ответственные за макроскопические проявления эффекта Маллинса, т.е. постепенное снижение модуля упругости материала при повторном нагружении и разгружении. Путем совместного анализа SAXS + WAXS данных и использования моделирования методом эллипсоидов Эшелби был получен вывод, что наблюдаемое снижение модуля упругости связано с повреждением водородных связей в «размытой зоне» между кристаллическими доменами и аморфной матрицей.

Образцы «нейлона» испытывались путем нагрева и охлаждения в специальной печи Linkam TS1500 (UK) оборудованной отверстием для прохождения падающего и рассеянного луча. В результате была получена информация о структурных превращениях в материале, позволившая провести численный анализ и оптимизацию 3х-мерной печати с использованием волокон нейлона.

Автор познакомит слушателей с его видением дальнейшего развития *in situ* и *operando* исследований полимеров.

Литература

1. Sui T., Baimpas N., Dolbnya I.P., Prisacariu C., Korsunsky A.M. Multiple-length-scale deformation analysis in a thermoplastic polyurethane // Nature communications. – 2015. – Т. 6. – № 1. – С. 1-9.
2. Sui T., Salvati E., Ying S., Sun Y., Dolbnya I.P., Dragnevski K., Prisacariu C., Korsunsky A.M. Strain softening of nano-scale fuzzy interfaces causes Mullins effect in thermoplastic polyurethane // Scientific Reports. – 2017. – Т. 7. – № 1. – С. 1-9.

УДК 621

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

Косенко Е.А.
Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет
E-mail:KosenkoKate@mail.ru

Ключевые слова: гибридная матрица, межфазное взаимодействие, модуль упругости, полимерные композиционные материалы, пористость, прочность, структура, удельная теплоемкость.

Одной из важнейших задач создания полимерных композиционных материалов (ПКМ) является выбор или разработка полимерной матрицы, применение которой позволит достичь максимальных прочностных характеристик изделий и удовлетворит комплексу эксплуатационных и технологических требований. Результаты исследований [1-5] показали, что внедрение в состав матрицы компонентов, сохраняющих свое условно жидкое состояние после формования изделий и формирующих в структуре композита самостоятельную «жидкую» фазу, позволяет изменить комплекс свойств ПКМ. В качестве материалов «жидкой» фазы были выбраны анаэробный полимерный материал, силиконовый эластомер и синтетический воск. Формование ПКМ с гибридной матрицей осуществляется вакуумформованием по препреговой технологии [1]. Локация компонентов «жидкой» фазы в структуре ПКМ определяется на основании результатов оценки действующих на конструкцию нагрузок и механизма ее разрушения.

Формирование механических свойств ПКМ с гибридными матрицами в значительной степени определяется характером межфазных взаимодействий. Формирование переходного слоя между основным материалом матрицы и анаэробным полимерным материалом определяется термодинамическим механизмом, между основным материалом матрицы и силиконовым эластомером - коллоидно-химическим механизмом, а причиной образования переходного слоя у ПКМ с синтетическим воском может быть адсорбция одного компонента на поверхности другого [2]. Компоненты «жидкой» фазы в структуре композита приводят к повышению пористости. Наименьшее значение пористости наблюдается у углепластиков с синтетическим воском (4,4%), а с анаэробным полимерным материалом и силиконовым эластомером составляет 5,8 и 5,1% соответственно [3].

Для наиболее точного представления о характеристиках изделия, создаваемого с применением ПКМ, необходимо всестороннее изучение его физико-механических свойств и поведения в различных климатических условиях. Так, наибольшее значение прочности при растяжении как при положительной, так и при отрицательных температурах (-30°С и -50°С) наблюдается у образцов углепластика с анаэробным полимерным материалом. При этом наименьшая потеря прочности при переходе в область отрицательных температур -30°С и -50°С наблюдается у образцов с силиконовым эластомером и составляет 10% и 5% соответственно по сравнению с прочностью, измеренной при положительной температуре [1].

Результаты моделирования показали, что наибольшим коэффициентом запаса прочности обладает углепластик, содержащий в структуре силиконовый эластомер с наименьшим модулем упругости [4].

Исследование свойств ПКМ с гибридными матрицами на примере базальтопластиков показали, что добавление в состав матрицы компонентов «жидкой» фазы практически не влияет на температуру стеклования, однако приводит к снижению удельной теплоемкости и упругих свойств ПКМ. Силиконовый эластомер в структуре матрицы оказывает наименьшее влияние на величину скачка теплоемкости (на 44% ниже, чем у контрольного образца) и потерю упругих свойств (модуль упругости на 1,2…7,6% (в зависимости от количества компонента и температуры испытаний) ниже, чем у контрольного образца) [5].

Благодарность
Материал подготовлен в рамках научных исследований по проекту №FSFM-2020-0011 (2019-1342), экспериментальные исследования проведены с использованием оборудования центра коллективного пользования МАДИ.

Литература

1. Косенко Е.А., Баурова Н.И., Зорин В.А. Исследование механических свойств углепластиков с различными типами гибридных матриц при отрицательных температурах // Технология металлов. – 2021. – №1. – С.7-11.
2. Косенко Е.А., Демин П.Е. Формирование механических свойств полимерных композиционных материалов с различными типами гибридных матриц // Технология металлов. – 2021. – №10. – С.28-34.
3. Косенко Е.А., Баурова Н.И., Зорин В.А. Исследование эксплуатационных свойств композитов с различными типами гибридных матриц // Технология металлов. – 2020. – №2. – С.2-7.
4. Косенко Е.А., Нелюб В.А. Моделирование характеристик композиционного материала с «жидкой» матрицей // Технология металлов. – 2021. – №11. – С. 28-35.
5. Косенко Е.А. Исследование деформационных свойств композитов с гибридной матрицей методом динамического механического анализа // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2021. – №10. – С. 81-89.

УДК 678.5.046

ВЫСОКОПРОЧНЫЕ УГЛЕПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТЕРМОСТОЙКИМИ ТЕРМОПЛАСТАМИ

Костромина Н.В., Малаховский С.С., Олихова Ю.В., Горбунова И.Ю.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
E-mail: kostromina.n.v@muctr.ru

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, модификация, нанонаполнители, физико-механические свойства, термостойкие термопласты.

Основная масса работ, посвященных структурообразованию отверждающихся систем эпоксидный олигомер - термопласт, базируется на смесях низкомолекулярных смол, подобных диановой эпоксидной смоле ЭД-20 и таких термопластов, как полисульфон, полиэфирсульфон, полиэфиримид, полиэтиленоксид, полибутилентерефталат, поликарбонат [1-3]. Перспективным направлением получения композиционных материалов является совместное введение армирующих волокон и нанодобавок, которое не требует специальной обработки волокон. В качестве основного компонента при разработке связующих для армированных материалов использовали эпоксидные олигомеры ЭД-20 и ЭД-22, взятые в отношении 60 масс. частей на 40 масс. частей. В качестве отвердителя использовали продукт конденсации анилина с формалином 4,4 -диаминодифенилметан. В качестве модификаторов были использованы термостойкие линейные полиарилсульфоны (ПСФФ-30, ПСФФ-70) и алюминийоксидные нанотрубки (диаметр – 10-20 нм, длина – 1 мкм) в виде 20 масс. % суспензии в ЭД-20. В качестве армирующего наполнителя использовалась углеродная ткань УТ-1000.

Отработана методика изготовления экспериментальных образцов, которая включала подготовку образцов армирующего материала – резку углеродной ткани на заготовки, приготовление эпоксидных связующих, изготовление экспериментальных образцов эпоксидных композитов на основе заготовок ткани и приготовленных связующих, прессование сформированного пакета на лабораторном прессе. Содержание связующего в препреге составляло 11-13 масс. %. Формование пакета из препрегов для прессования образцов композитов заданной толщины проводили с учетом рассчитанного наборного коэффициента К, который составлял 8 - 16 для использованной углеродной ткани, где К – количество слоев пропитанной ткани (препрега), необходимое для получения образцов для исследований. Для полученных образцов углепластиков на основе модифицированных связующих были определены разрушающее напряжение при разрыве ($\sigma_р$), относительная деформация при разрыве (ε), разрушающее напряжение при изгибе ($\sigma_{изг}$). По данным деформационно-прочностных зависимостей были рассчитаны работа разрушения ($A_р$) и напряжение отслаивания волокна от матрицы ($\sigma_{отсл}$). Мерой работы разрушения служила площадь под кривой σ-ε. Напряжение отслаивания определяли по отклонению от линейности. В таблице 1 представлены физико-механические характеристики армированных связующих на основе модифицированной смолы ЭД-20.

Таблица 1. Физико-механические свойства углепластиков на основе эпоксидных олигомеров

Модификатор	$\sigma_р$, МПа	ε, %	$\sigma_{изг}$, МПа	$A_р$, кДж/м2	$\sigma_{отсл}$, МПа
Без модификатора	1470	1,02	1520	680	1190
ПСФФ-30	1890	1,22	1930	950	1520
ПСФФ-30 + алюминийоксидные нанотрубки	1934	1,21	1950	975	1520
ПСФФ-70	1970	1,19	1980	1114	1490

Таким образом, в результате проведенных исследований были разработаны армированные композиционные материалы с улучшенными эксплуатационными свойствами.

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. Малаховский С.С., Панафидникова А.Н., Костромина Н.В., Осипчик В.С. Углепластики в современном мире: их свойства и применения // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33. № 6 (216). С. 62-64.

УДК 544.77.022.822

СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЙОТА-КАРРАГИНАНА И МЕТОТРЕКСАТА

Кочкина Н.Е., Терехова И.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН
E-mail: nek@isc-ras.ru

Ключевые слова: метотрексат, йота-каррагинан, гель, реологические свойства.

Метотрексат (МТХ) – терапевтический агент, имеющий широкий спектр клинического применения, в том числе, для лечения онкологических и аутоиммунных заболеваний кожи. Использование МТХ в составе гелей для наружного нанесения позволяет ослабить или исключить ряд, вызываемых им побочных эффектов. В настоящее время в качестве полимерных матриц для получения лекарственных гелей наиболее широкое распространение находят синтетические высокомолекулярные соединения (ВМС): карбомеры (производные акриловой кислоты), полиэтиленоксиды, полиэтиленгликоли, плюроники и т.п. Основным недостатком данных полимеров является необходимость применения их высоких концентраций для создания гелей с требуемой вязкостью. Это несет риск развития аллергических реакций у пациентов и повышает стоимость препаратов.

В данном проекте для получения лекарственных гелей с МТХ предложено использовать природный биополимер - йота-каррагинан (i-КГ). Поскольку МТХ является плохо растворимым в физиологических средах соединением, в состав геля был включен β-циклодекстрин (β-ЦД), который обладает солюбилизирующим действием в отношении МТХ и, тем самым, позволяет оптимизировать содержание активного фармацевтического ингредиента в лекарственной форме в плане достижения требуемого терапевтического эффекта при минимальном токсическом действии на организм.

Целью настоящего исследования являлась оценка влияния МТХ и β-ЦД на структурно-механические свойства 1% гелей i-КГ. Для этого были выполнены реологические измерения одно- (i-КГ), двух- (i-КГ/β-ЦД и i-КГ/МТХ) и трехкомпонентных (i-КГ/β-ЦД/МТХ) гелей в осциляционном и стационаром режимах. Отдельно было изучено влияние β-ЦД и МТХ на термообратимость гелей i-КГ. В результате проведенных экспериментов установлено следующее:

1. Исследованные системы имеют свойства гелей, т.к. их модули упругости (G') превышают модули потерь (G") во всем диапазоне частот деформации. При повышении температуры испытаний с 25 до 37°С характер поведения образцов принципиально не изменяется (по абсолютным значениям величины модулей снижаются с ростом температуры).
2. Релаксационные спектры образцов имеют два основных максимума, положение одного из которых в диапазоне длительных времен релаксации практически совпадает для всех систем. Положение максимума, характеризующего быстрые релаксационные процессы близко по значениям для гелей i-КГ, i-КГ/β-ЦД и i-КГ/β-ЦД/МТХ. Для геля i-КГ/МТХ данный максимум смещен в сторону более высоких значений времен релаксации. Это, возможно, связано с наличием взаимодействий между i-КГи МТХ.
3. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь свидетельствуют, что добавки β-ЦД и МТХ в гель i-КГ не влияют на температуру гель-золь перехода, которая составляет 53.5°С.
4. Температурные зависимости G' и G", снятые в режиме нагрева и охлаждения в диапазоне 5÷50°С, практически совпадают между собой в первом цикле измерений для всех образцов, что указывает на их термообратимость.
5. Аналогичные испытания образцов в диапазоне температур 5÷80°С свидетельствуют, что термообратимыми свойствами в данном случае обладает только гель i-КГ. Для остальных систем величины G' и G" при охлаждении превышают таковые, соответствующие нагреванию. Этот факт указывает, что в присутствии β-ЦД и МТХ происходит перестройка структуры гелей i-КГ при варьировании температуры в данном диапазоне.
6. Испытания на стационарный сдвиг при 25 и 37°С показывают, что все системы ведут себя как структурированные неньютоновские жидкости, имеющие схожие значения индекса течения.

Результаты проведенного исследования демонстрируют комплексный характер влияния β-ЦД и МТХ на структурно-механические свойства гелей i-КГ, что следует принимать во внимание при разработке лекарственных систем.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №22-23-00891. Авторы выражают благодарность ЦКП ИНХС РАН и лично чл.-корр. Куличихину В.Г. и к.х.н. Арининой М.П. за помощь в проведении реологических исследований.

541.64, 539.199

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ СОПОЛИМЕРА N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ И ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ВАРИАЦИИ ТЕМПЕРАТУРЫ И pH

Красова А.С., Тарабукина Е.Б., Филиппов А.П.
Институт высокомолекулярных соединений РАН
E-mail: krasova_anna@bk.ru

Ключевые слова: изопропилакриламид, термочувствительность, pH чувствительность, статическое и динамическое рассеяние, водно-солевой раствор.

Термо- и pH чувствительные полимеры перспективны в биомедицинских приложениях, в частности, для создания наноконтейнеров для доставки лекарственных веществ. В качестве термочувствительного сомономера удобно использовать N-изопропилакриламид (NИПААм), гомопролимер которого обладает НКТР, близкой к температуре тела. Ионогенный компонент, например, метакриловая кислота (МАК), может обеспечить чувствительность сополимера к изменению кислотности среды. Термо- и pH-чувствительность статистического сополимера поли(NИПААм–МАК) (рис.1) при вариации температуры и pH в широких пределах было изучено в воде и водно-солевых растворах с содержанием NaCl 0.15M. Исследования проводились методами статического и динамического рассеяния света и турбидиметрии при концентрациях раствора 1.5 и 0.50 г/см^3.

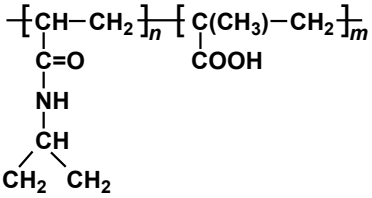


Рис.1 Химическая структура поли(NИПААм-МАК).

Температурные зависимости интенсивности рассеянного света, оптического пропускания, гидродинамических размеров и состава рассеивающих частиц, полученные в широком диапазоне pH, были использованы для определения температур фазового разделения растворов $T_{ср}$ и анализа поведения макромолекул в растворах при изменении параметров среды. Показано, что при уменьшении концентрации водного раствора от 1.5 до 0.50 г/см^3 $T_{ср}$ уменьшается с 30 до 27°C, а при переходе к физиологическому раствору при c = 0.50 г/см^3 $T_{ср}$ падает до 21°C. Ионизация макромолекул поли(NИПААм–МАК) при уменьшении кислотности сопровождается возрастанием $T_{ср}$, благодаря повышению растворимости макромолекул; в частности, в водно-солевом растворе $T_{ср}$ = 35°C при pH = 6.1. При всех pH в физиологическом растворе температурный интервал фазового расслоения ниже, чем в водном растворе.

Отметим, что в кислой области в макромолекулы растворах самоорганизованы в надмолекулярные образования (мицеллоподобные структуры). При нагревании в области температур фазового разделения при всех pH происходит интенсивное формирование больших агрегатов.

Литература

1. E. Tarabukina, E. Seyednov, A. Filippov, M. Constantin, V. Harabagiu, G. Fundueanu / Thermoresponsive properties of N-isopropylacrylamide with methacrylic acid copolymer in media of different acidity // Macromolecular Research, - 2017, 25(7), P.680-688, DOI 10/1007/s13233-017-0577-x.

УДК 691.175.842, 538.956

РОЛЬ НАПОЛНИТЕЛЯ В ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ КОМПОЗИТАХ ПРИ СОЗДАНИИ ЭЛЕКТРОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Банин Е.П., Ковалева В.В., Кузнецов Н.М., Крупнин А.Е., Крашенинников С.В., Чвалун С.Н.

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
E-mail: victorykovaleya@gmail.com

Ключевые слова: диэлектрические эластомеры, давление Максвелла, модель Йо, силоксаны, электрочувствительные материалы.

«Умные» материалы представляют собой особую группу материалов, которые способны изменять свойства при воздействии различных внешних факторов: температуры, давления, pH среды, электрического и магнитного полей и др. Среди них выделяются электрочувствительные материалы, например диэлектрические эластомеры, которые могут обратимо деформироваться (растягиваться или сокращаться) под действием электрического поля [1]. Главные преимущества этих материалов заключаются в высокой плотности энергии (до 3,4 МДж/м^3), быстром отклике (порядок миллисекунд) и механической податливости. Главным недостатком является высокая рабочая напряженность электрического поля, что неприемлемо для их биомедицинского применения. Поэтому в настоящее время актуальным направлением исследований является создание новых электрочувствительных материалов и/или адаптация уже существующих для биологических задач. Среди современных диэлектрических эластомеров следует выделить полидиметилсилоксан (ПДМС) благодаря его особым свойствам, среди которых биосовместимость, малый модуль упругости, высокий отклик и температурная стабильность. Однако низкая диэлектрическая проницаемость ограничивает использование ПДМС как диэлектрического эластомера. Поэтому для устранения этого недостатка используют полимер-полимерные или дисперсно-наполненные композиты на его основе. Целью данного исследования является получение новых композиционных стимул-чувствительных эластомерных материалов на основе ПДМС с различными наполнителями и исследование их механических и электрофизических характеристик.

В ходе исследования получены композитные эластомерные материалы на основе ПДМС, наполненного частицами различной природы и формы (порошок железа, монтмориллонит и наноцеллюлоза) с концентрацией 5 масс.%. Морфологию и размеры частиц наполнителя исследовали методами электронной микроскопии. Для всех полученных материалов проведены механические испытания на одноосное растяжение, определены значения модуля Юнга и коэффициенты для трехпараметрического упругого потенциала Йо в диапазоне деформаций до 800%. Введение в полимерную матрицу наполнителей с существенно более высоким модулем Юнга приводит к снижению его значений у композитного материала из за снижения активности катализатора при отверждении и уменьшения числа полимерных сшивок. В широком диапазоне частот исследованы электрофизические свойства материалов. Значения диэлектрической проницаемости для композитных материалов возрастают во всем диапазоне исследованных частот. Наибольший рост значений на постоянном токе наблюдается для нанонаполнителей, несмотря на их неметаллическую природу (монтмориллонит, целлюлоза). При этом сила диэлектрической релаксации сильнее всего возрастает для композита с целлюлозой. отклик материалов на внешний стимул исследовали с помощью реометра на геометрии параллельных плоскостей. Под действием электрического поля напряженностью 0,84 и 2,5 кВ/мм выявлено снижение нормальной силы, за счет деформации композитных эластомеров под действием давления Максвелла [2]. Выявлена зависимость времени и величины отклика от напряжённости электрического поля: увеличение напряженности электрического поля до 2,5 кВ/мм приводит к сокращению времени отклика и более существенному снижению значений нормальной силы для всех образцов, при этом более выражено для композита с наноцеллюлозой. В докладе обсуждается принципиальная возможность изменения свойств диэлектрических эластомерных материалов путем варьирования природы наполнителя с целью создания “умных” материалов. Показана эффективность наноразмерных наполнителей с высоким характеристическим отношением и поляризуемостью для получения материалов с увеличенным откликом на внешний стимул.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке ВНИР 2755 от 28.10.2021 НИЦ «Курчатовский институт».

Литература

1. Pelrine R. High-speed electrically actuated elastomers with strain greater than 100% / R. Pelrine, R. Kornbluh, Q. Pei, J. Joseph // Science. – 2000. – V. 287. – P. 836-839.
2. Anderson I.A. Multi-functional dielectric elastomer artificial muscles for soft and smart machines / I.A. Anderson, T.A. Gisby, T.G. McKay, B.M. O’Brien, E.P. Calius // Journal of Applied Physics. – 2012. – V. 112. – P. 041101.

УДК 54.03, 591.169.02, 620.172.2

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ СРЕДЫ ДЛЯ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ КЛЕТОК В ПОРИСТЫХ СКАФФОЛДАХ С РАЗЛИЧНОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ

Крупнин А.Е.[1,2], Шкуренко А.А.[2], Седуш Н.Г.[1], Чвалун С.Н.[1]
[1] НИЦ «Курчатовский институт»
[2] МГТУ им. Н.Э. Баумана
E-mail: artkrupnin@gmail.com

Ключевые слова: пористые скаффолды, гироид, регенеративная медицина, вычислительная гидродинамика, пролиферация клеток, сдвиговые напряжения у стенки (wall shear stress).

Скаффолды, широко применяемые для регенерации костных тканей, представляют собой трехмерные пористые каркасы, которые являются скелетом для будущих клеток. Для формирования костной ткани скаффолды должны обладать соответствующим размером пор. Установлено [1], что диапазон значений диаметров пор, при котором имеет место оптимальная интеграция – от 200 до 1600 мкм при пористости выше 60%, в то время как пористость нативной губчатой костной ткани варьируется в диапазоне от 50 до 90% [2]. Широкое распространение получили конструкции каркасов на основе трижды периодических минимальных поверхностей (ТПМП). В частности, топология скаффолда может быть представлена гироидной поверхностью [1-3]:

$$\cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right)\cdot\sin\left(\frac{2\pi}{a}y\right)+\cos\left(\frac{2\pi}{a}y\right)\cdot\sin\left(\frac{2\pi}{a}z\right)+\cos\left(\frac{2\pi}{a}z\right)\cdot\sin\left(\frac{2\pi}{a}x\right)=0$$

Задаваясь значениями размера ячейки a и толщины стенки скаффолда, можно добиться требуемых значений пористости и диаметра пор. Для повышения эффективности применения скаффолдов и ускорения пролиферации используется технология заселения клетками в биореакторах [4-5]. В этом случае определяющими являются значения сдвиговых напряжений у стенок каркаса (wall shear stress). Известно [4], что благоприятным для клеточной адгезии и пролиферации является диапазон сдвиговых напряжений у стенки от 5×10^{-5} до 5.7×10^{-3} Па. Так как оценка этого параметра в натурном эксперимента затруднительна, то перспективным является применение численных методов. В данной работе показана методика построения в программных пакетах Mathmod и Meshlab пространственных моделей гироидных скаффолдов для регенерации костной ткани в широком диапазоне значений пористости. При разных значениях геометрических параметров гироидного скаффолда (размер ячейки варьировался в диапазоне от 6 до 8 мм, толщина стенки – от 0.4 до 0.8 мм) и скорости течения среды для культивирования клеток (от 2.5 до 10 мм/с и постоянным шагом 2.5 мм/с) проведена численная оценка массового расхода, перепада давления и сдвиговых напряжений у стенок скаффолда в программном комплексе ANSYS CFX. Задача была решена в стационарной постановке. При решении предполагалось, что культуральная среда является несжимаемой ньютоновской жидкостью со значением плотности 1000 кг/м^3 и динамической вязкостью 0.0018 Па×с [5]. Поток предполагался ламинарным. На входе были заданы значения скоростей, на выходе – нулевое статическое давление, на стенках – нулевая скорость (no slip wall). Показано, что при скорости 10 мм/с средние сдвиговые напряжения у стенки превышают пороговое значение для всех рассматриваемых геометрий, при скорости 7.5 мм/с – для скаффолдов с размером ячейки 7 мм, толщиной стенки 0.8 мм и для скаффолда с размером ячейки 6 мм, толщиной стенки 0.6 мм.

Благодарность
Работа выполнена в рамках тематического плана 1.6 НИЦ «Курчатовский институт».

Литература

1. Alizadeh-Osgouei M. et al. High strength porous PLA gyroid scaffolds manufactured via fused deposition modeling for tissue-engineering applications // Smart Materials in Medicine. 2021. №2. С. 15-25.
2. Tripathi Y. et al Implicit-Function-Based Design and Additive Manufacturing of Triply Periodic Minimal Surfaces Scaffolds for Bone Tissue Engineering // Journal of Materials Engineering and Performance. 2019. №28. С. 7445–7451.
3. Крупнин А.Е. и др. Исследование механических свойств и анизотропии пористых гироидных биоразлагаемых PLA-скаффолдов, изготовленных методом FDM-печати // Международная инновационная конференция молодых ученых и студентов по проблемам машиноведения (МИКМУС -2021). Труды конференции. Москва, 2021. – С. 355-361.
4. Porter, Blaise, et al. "3-D computational modeling of media flow through scaffolds in a perfusion bioreactor." Journal of biomechanics 38.3 (2005): 543-549.
5. Wang, Zhen, et al. "Design and simulation of flow field for bone tissue engineering scaffold based on triply periodic minimal surface." Chinese Journal of Mechanical Engineering 32.1 (2019): 1-10.

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА МИКРОФАЗНОЕ РАССЛОЕНИЕ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРА

Дериков Я.И.[1], Мерекалов А.С.[1], Ежов А.А.[1,2], Криксин Ю.А.[1,3], Кудрявцев Я.В.[1,4]
[1] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*
[2] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*
[3] *Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН*
[4] *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН*
E-mail: yar@ips.ac.ru

Ключевые слова: блок-сополимер, тонкая пленка, микрофазное расслоение, отжиг, электрическое поле, атомно-силовая микроскопия, теория самосогласованного среднего поля.

Микрофазно-расслоенная структура в пленке диблок-сополимера может быть сориентирована в направлении электрического поля. В данной работе изучено влияние переменного электрического поля, приложенного в плоскости пленки диблок-сополимера стирола и 2- либо 4-винилпиридина, образующего ламелярную или цилиндрическую фазу. На Рис. 1 показано, как структура вертикальных цилиндров под действием поля и паров хлороформа постепенно превращается в ламелярную структуру, ориентированную перпендикулярно электродам. В отличие от изученного ранее случая постоянного поля [1] переменное электрическое поле позволяет избежать электрофореза присутствующих в системе ионов, снижает вероятность диэлектрического пробоя и дает возможность варьировать диэлектрическую проницаемость доменов путем изменения частоты. Теоретический анализ проблемы показал, что в отсутствие дисперсии диэлектрической проницаемости действие переменного поля в широком диапазоне частот сводится к действию постоянного поля заданной напряженности [2]. Методами теории самосогласованного поля показано, что при определенной величине поля происходит фазовый переход, в результате которого образуются ориентированные вдоль поля ламели (Рис. 2), и определены параметры этого перехода. Практическое значение полученных результатов связано с разработкой электрических переключателей для преобразователей энергии и мембран на основе блок-сополимеров.

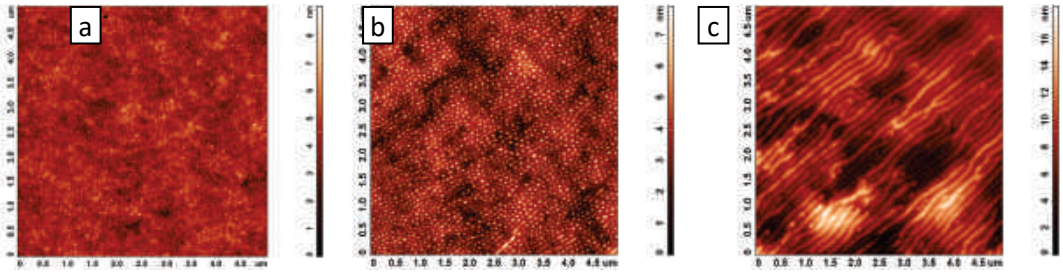


Рисунок 1. Эволюция морфологии в пленке диблок-сополимера ПС–П4ВП 330–125 в присутствии насыщенного пара $CHCl_3$ под действием АС поля E_{max}=20 В/мкм, ν=500 Гц в течение 0 (a), 6 (b) и 12 ч (c).

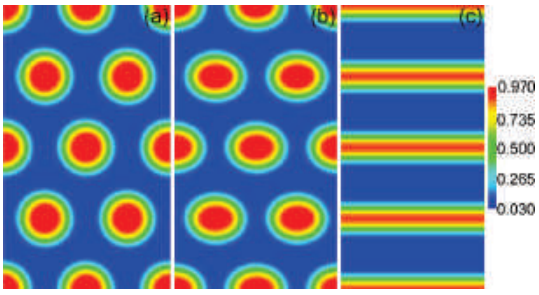


Рисунок 2. Переход HEX (a, b) → LAM (c) в пленке диблок-сополимера AB при увеличении напряженности электрического поля. Цветом показана объемная доля блока A. $N_A/(N_A+N_B)$=0.3, $\chi(N_A+N_B)$ = 21.5.

Благодарность
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00411.

Литература

1. Merekalov, A.S., Derikov, Y.I., Artemov, V.V., Ezhov, A.A., Kudryavtsev Y.V. Vertical cylinder-to-lamella transition in thin block copolymer films induced by in-plane electric field // Polymers. – 2021. – Vol. 13, No. 22. – Art. No. 3959.
2. Ерухимович И.Я., Криксин Ю.А., Кудрявцев Я.В. Блок-сополимеры в высокочастотном электрическом поле. Среднеполевое приближение // Высокомолек. соед. А – 2022. – Т. 64. – № 2. – С. 134-141.

УДК УДК 541(128+64):539.199

СИНТЕЗ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИИМИДОВ РАЗНОЙ ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Кузнецов А. А., Солдатова А. Е., Цегельская А. Ю., Семенова Г. К.
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
E-mail: kuznetsov@ispm.ru:

Ключевые слова: полиимиды, поликонденсация, сверхразветвленные полимеры, звездообразные полимеры.

Развитие новых синтетических подходов в полимерной химии открыло возможности для получения разветвленных полимеров различной, часто весьма сложной топологии. Интерес к сильно разветвленным полимерам связан с их необычными свойствами, которые существенно отличаются от свойств аналогичных линейных полимеров того же химического строения и близкой молекулярной массы. К настоящему времени синтезировано громадное количество полимеров разветвленной и дендритной структуры, принадлежащих к разным классам по химическому строению. Химия полигетероариленов (ПГА) также получила новое “топологическое” направление развития. Действительно, комбинирование в одном полимере специальных свойств, присущих разветвленным и дендритным структурам – хорошей растворимости, низкой вязкости, большого свободного объема, возможности размещения большого количества функциональных групп и т.п. – при сохранении базовых свойств ПГА – химической, термической, радиационной стойкости, с нашей точки зрения, является чрезвычайно плодотворной идеей для создания новых функциональных материалов с улучшенными характеристиками. Полиимиды (ПИ) в ряду ПГА занимают особое место, поскольку, несомненно, среди них являются одним из наиболее представительных классов. Задача настоящего мини обзора представить свежую информацию по синтезу, структуре и потенциальным областям применения разветвленных и дендритных полиимидов. Тематика обзора включает рассмотрение макромолекул, содержащих только полиимидные цепи. важным направлением исследований является создание подходов, позволяющих по возможности упростить и сделать эффективным процесс синтеза разветвленных, сверхразвевленных, и звездообразных полиимидных макромолекул. Разработке такого подхода, развиваемого в ИСПМ РАН и позволяющего синтезировать сильно разветвленные и звездообразные полиимиды в одну стадию, посвящен отдельный раздел доклада [1].

Литература

1. Кузнецов А.А., Солдатова А.Е., Цегельская А.Ю., Семенова Г.К. Синтез разветвленных полиимидов разной топологической структуры// Высокомолекулярные соединения (серия С).- 2020. -Т.62,-№2.-С. 122-144

УДК 678.8

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗИНОВОЙ КРОШКИ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕН-ДИЕНОВОГО КАУЧУКА

Кузнецов В.А.[1], Резниченко С.В.[1], Емельянов С.В.[2]
[1] *МИРЭА–Российский технологический университет*
[2] *Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова*
E-mail: vadimkuzn2000@yandex.ru

Ключевые слова: этилен-пропилен-диеновый каучук, резиновая крошка, минеральные наполнители, мел, бентонит, разработка материла.

На детских и спортивных площадках с целью повышения их безопасности используют покрытия (бесшовные или из формовых изделий) на основе резиновой крошки, которая преимущественно является продуктом переработки автомобильных покрышек. При эксплуатация таких материалов могут выделяться низкомолекулярные соединения, повышенное содержание которых в воздушной среде повышает риск ухудшения самочувствия у некоторых групп граждан. Альтернативным вариантом является изготовления покрытий с использованием резиновой крошки на основе этилен-пропилен-диенового каучука (ЭПДК). В этом случае покрытия будут отличаться атмосферостойкостью и экологичностью, т.к. материал крошки имеет известный состав состоять, а качество контролируется на всех стадиях производства.

Целью работы является разработка высоконаполненной цветной эластомерной композиции на основе ЭПДК для покрытия детских и спортивных площадок.

Резиновые смеси изготовлены с использованием трёх марок ЭПДК: Royalene 512 (Голландия), SABIC 245(ОАЭ), SABIC 855(ОАЭ)) (таблица 1) [1].

Таблица 1. Сравнительная характеристика каучуков

Марка каучука	Характеристика		
	Вязкость по Муни при 125 °С	Содержание диеновой фракции, %	Соотношение Э/П, масс. ч.
Royalene 512	57	3,9 ENB	68/32
SABIC 245	25	4,5 ENB	50/50
SABIC 855	80	5,2 ENB	55/45

ENB - этилиденнорборнен

В качестве минеральных наполнителей был использован мел природный марки ММС-2 или бентонит. Изготовлены и исследованы смеси, содержащие до 400 м.ч. наполнителя. В качестве пластификатора в смесь вводили индустриальное масло И-12а. Содержание масла варьировали в зависимости от количества наполнителя. Для вулканизации резиновых смесей использовали серосодержащую вулканизующую группу: сера, сульфенамид Ц, оксид цинка, стеариновая кислота. Цветные смеси получены при введении промышленных марок пигментов в сочетании с TiO_2 или SiO_2. Рецептуры смесей представлены в таблице 2.

Таблица 2. Базовые рецептуры разработанных смесей

Номер смеси	Содержание компонентов, масс. ч.		
	Каучук	Минеральный наполнитель	Масло
1	100	100	-
2		200	7
3		200	50
4		200	30
5		300	50
6		400	70
7		300	30
8		400	30
9		400	70

Литература

1. Резниченко С. В., Большой справочник резинщика, Часть 1, Каучуки и ингредиенты / Резниченко С.В., Морозов Ю.Л. – М.: ООО «Издательский центр Техинформ» Международной академии информатизации. 2012.

УДК 547.896.1/.8

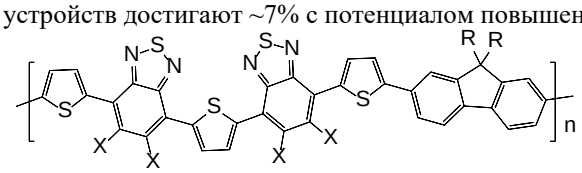
СИНТЕЗ И ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ФЛУОРЕНА И БИСАЛКОКСИБЕНЗОЛА

Кузнецов И.Е.[1], Сидельцев М.Е.[1], Курбатов В.Г.[1], Клюев М.В.[2], Аккуратов А.В.[1]
[1] *Институт проблем химической физики РАН*
[2] *Ивановский государственный университет*
E-mail: kusnetsovilja@gmail.com

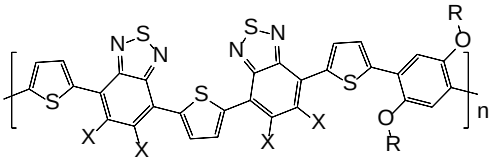
Ключевые слова: сопряженные полимеры, органические полупроводники, органические солнечные батареи, фотостабильность.

Сопряженные полимеры являются перспективными полупроводниковыми материалами для органических фотовольтаических устройств на основе p-n перехода. Органические солнечные батареи, светоизлучающие диоды, органические фотодетекторы и другие типы устройств привлекают внимание благодаря таким достоинствам как легкость, гибкость, растяжимость, полупрозрачность и др. [1]. В перспективе устройства органической электроники будут доступны благодаря печатным технологиям, которые позволят их производить в большим объемах и по низкой стоимости [2]. Одной из важных задач остается разработка новых материалов, обеспечивающих их стабильную и эффективную работу.

Нами были получены четыре новых сопряженных полимера $(X\text{-}DADAD)_n$ типа с расширенной системой чередующихся донорно-акцепторных блоков (D-тиофен, A-бензотиадиазол, X-солюбилизирующий фрагмент). Для полученных полимеров были исследованы молекулярно-весовые, оптоэлектронные и термические свойства. Было показано, что вариация фрагмента X и введение электроотрицательных атомов фтора позволяет управлять положением граничных орбиталей и шириной запрещенной зоны полимеров. Исследование фотостабильности пленок разработанных полимеров в ускоренных тестах показало, что фторсодержащие полимеры являются перспективными материалами для создания фотопреобразователей с длительным сроком эксплуатации. Фотовольтаические свойства новых полимеров были исследованы в органических солнечных батареях стандартной конфигурации. Эффективности лучших устройств достигают ~7% с потенциалом повышения до >10%.



P1:X=H, R=2-octyldodecyl
P2:X=F, R=2-octyldodecyl



P3:X=H, R=2-octyldodecyl
P4:X=F, R=2-octyldodecyl

Рисунок 1. Структуры сопряжённых полимеров P1-P4

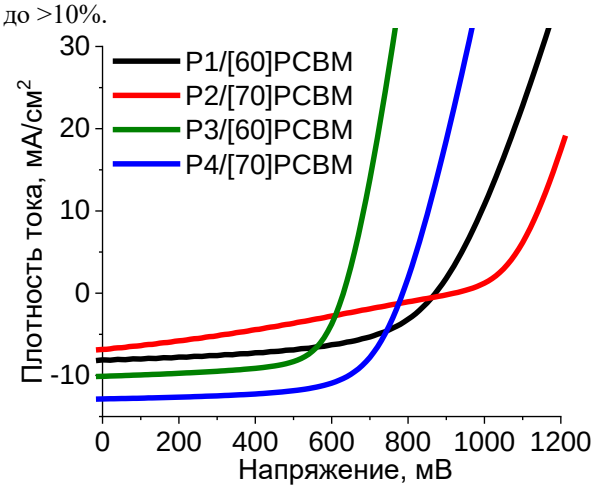


Рисунок 2. Вольтамперные кривые органических солнечных батарей на основе полимеров P1-P4

Благодарность
Работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (проект No. 20-03-00309) и Министерством Науки и Высшего Образования Российской Федерации (проект No. АААА-А19-119101590029-0). Мы выражаем благодарность к.ф.-м.н. Кузнецову П.М. за исследования наших материалов в органических солнечных батареях. Также авторы выражают благодарность к.х.н. Трошину П.А. за предоставление приборной базы лаборатории ФМЭМ ИПХФ РАН для проведения исследований, представленных в работе.

Литература

1. Y. Xu, J. Yuan, S. Zhou, M. Seifrid, L. Ying, B. Li, F. Huang, G. C. Bazan and W. Ma Ambient Processable and Stable All-Polymer Organic Solar Cells // Adv. Funct. Mater. - 2019. - Т. 29. - № 8. - С. 1806747.
2. Chang J. S., Facchetti A. F., Reuss R. A Circuits and Systems Perspective of Organic/Printed Electronics: Review, Challenges, and Contemporary and Emerging Design Approaches // IEEE J. Emerg. Sel. Topics Circuits Syst. - 2017. - Т. 7. - № 1. - С. 7–26.

УДК 678: 691.57

НОВЫЙ ПОДХОД К ОПТИМИЗАЦИИ СОСТАВОВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ВОДООСНОВНЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ИНТУМЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Кузнецова Д.А.[1], Попов А.В.[2], Яшин Н.В.[3]
[1] *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*
[2] *Институт новых углеродных материалов и технологий*
[3] *Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова*
E-mail: mallolo1111@gmail.com

Ключевые слова: интумесцентные огнезащитные материалы, поливинилацетатные сополимеры, огнезащитная эффективность.

Интумесцентные (терморасширяющиеся) покрытия являются основным типом средств огнезащиты, применяемых для увеличения пределов огнестойкости металлических конструкций [1]. Данные покрытия получают путем нанесения на защищаемые поверхности композиционных лакокрасочных материалов на основе полимерных связующих и целевых наполнителей, обеспечивающих в условиях резкого термического воздействия в условиях пожара объемное расширение покрытия с образованием углеродно-фосфатного пенококса, обладающего низкой теплопроводностью. Формирование пенококса с высокими теплоизолирующими свойствами и низкой проницаемостью для газопламенных потоков достигается путем введения в полимерную матрицу покрытия специальных наполнителей, к числу наиболее распространенных из которых относятся полифосфат аммония, меламин, пентаэритрит, борная кислота и бораты, окисленный графит. В состав композиций также могут включаться минеральные или углеродные волокна, выполняющие армирующие функции в образующемся при термоударе пенококсе.

Ключевым показателем, характеризующим огнезащитные свойства интумесцентных материалов, является огнезащитная эффективность, определяемая на основании данных температурно-временной зависимости в рамках огневого эксперимента, проводимого в соответствии с ГОСТ 53295. Подбор оптимального состава интумесцентной композиции определяется путем варьирования соотношения указанных выше интумесцентных наполнителей лакокрасочной системы, обеспечивающих объемное расширение покрытия при огневом воздействии. Цель настоящей работы состояла в разработке структурированного подхода, позволяющего проводить итеративную оптимизацию многокомпонентной системы интумесцентных наполнителей терморасширяющихся огнезащитных материалов (ОЗМ).

Метод оптимизации был основан на следующих основных принципах:

1) соотношение суммы масс компонентов интумесцентной системы к массе остальных компонентов состава оставалось постоянным в ходе всей процедуры оптимизации; изменению подвергалось только соотношение компонентов, составляющих интумесцентную систему;
2) В ходе одной итерации проводилось изменение на одну и ту же величину концентраций каждого из компонентов интумесцентной системы базовой рецептуры для всех возможных сочетаний этих компонентов;
3) Критерием выбора оптимальной рецептуры в ходе итерации являлась огнезащитная эффективность покрытия для температурного режима стандартного пожара согласно ГОСТ 53295.
4) Оптимальная рецептура становилась базовой для следующей итерации;
5) Шаг изменения концентрации компонентов интумесцентной системы на последующей итерации сокращали по мере уменьшения прибавки огнезащитной эффективности для лучшей рецептуры.

В качестве модельной системы для апробации метода была использована водоосновная огнезащитная композиция на основе поливинилацетатной дисперсии. В ходе эксперимента варьировали соотношения следующих компонентов интумесцентной системы: полифосфат аммония, меламин, пентаэритрит, диоксид титана. Каждая итерация содержала 14 возможных вариаций данных 4-х компонентов. Определение огнезащитной эффективности покрытий проводили на стальных пластинах размером 150×150 мм. В ходе проведения двух итераций огнезащитная эффективность базового состава была увеличена с 31 мин до 45 мин, третья итерация к увеличению огнезащитной эффективности не привела, что показывает на достижения оптимума соотношения компонентов интумесцентной системы (для выбранного соотношения полимерного связующего и компонентов интумесцентной системы).

Далее планируется апробация разработанного метода для оптимизации составов ОЗМ с другими полимерными связующими: полиакрилатами, эпоксидными и полихлорвиниловыми полимерами.

Благодарности
Работа выполнена в раках тематики АААА-А21-121011590086-0 МГУ им. М.В. Ломоносова.

Литература

1. Zybina O., Gravit M. Intumescent Coatings for Fire Protection of Building Structures and Materials. – Springer Nature Switzerland, 2020. – 210 с.

УДК 541.64;547.326

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

Кузьмина Н.С., Прохорова А.А., Портнова С.В.
Самарский государственный технический университет
E-mail: kusminans@yandex.ru

Ключевые слова: биоразлагаемый сополиэфир, яблочная кислота, янтарная кислота, гидрофильность.

Алифатические полиэфиры занимают лидирующее положение среди различных биоразлагаемых полимеров, применяемых в качестве медицинских материалов. К ним предъявляются важные требования относительно биосовместимости и биорезорбируемости. В настоящее время ведется активное изучение методов модификации свойств существующих полимеров за счет введения других мономеров.

Полиэфиры на основе яблочной кислоты со свободными боковыми гидроксильными группами имеют большой потенциал для медицинского применения, благодаря образованию нетоксичных веществ в организме человека при их разложении и высокой биосовместимости. Кроме того, они также могут быть использованы для синтеза биоразлагаемых полиуретанов.

В работе изучено влияние введения яблочной кислоты и ее сложного эфира к полибутиленсукцинату. Синтез образцов проходил в две стадии. На первой был получен олигомер янтарной кислоты с 1,4-бутандиолом, на второй – к полученному полиэфиру добавляли яблочную кислоты или дибутиловый эфир яблочной кислоты.

Полученные образцы были проанализированы методами вискозиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, а также ^{1}H, ^{13}C ЯМР-спектроскопии. На ДСК-термограммах образцов видно снижение температуры плавления и кристаллизации с увеличением содержания фрагментов яблочной кислоты или ее сложного эфира.

Таблица 1. Физико-химические показатели сополиэфиров

Исходные компоненты	Содержание второго мономера, %	$T_{пл}$, ºC	$T_{кр}$, ºC	Характеристическая вязкость [η], мл/г	$M_w \times 10^3$, г/моль
Янтарная кислота+Бутандиол-1,4	0	118	86	194,3	3,6
Янтарная кислота:Яблочная кислота:1,4-бутандиол	10	95	84	185,5	5,4
	20	93	61	222,3	6,1
	30	84	-	170,4	5,1
	50	54	-	89,1	3,4
	60	42	-	77,4	3,1
Янтарная кислота: Дибутиловый эфир яблочной кислоты:1,4- бутандиол	10	108	77	211,9	5,9
	20	104	73	155,2	4,8
	30	100	64	138,7	4,5
	50	-	-	43,3	2,1

При увеличении содержания яблочной кислоты и ее эфира молекулярная масса полиэфиров также снижается. Обращает на себя внимание максимум в значении вязкости при введении 20% яблочной кислоты. В результате анализа ^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектров в образцах с фрагментами яблочной кислоты присутствуют сигналы, свидетельствующие о разветвлениях в структуре. В образцах на основе дибутилового эфира яблочной кислоты данные пики отсутствуют.

Введение ОН-группы влияет на кристалличность, полярность, а также снижает время деградации полиэфиров. При подборе оптимальных свойств материала количество малатовых единиц внутри полиэфиров может быть уменьшено до такой степени, что полимер будет являться высококристаллическим, но будет иметь достаточное количество функциональных групп.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-08-01050а).

УДК 54.03:538.9:678

РОЛЬ СТРУКТУРЫ В РЕОЛОГИИ ПОЛИМЕРОВ

Куличихин В.Г., Малкин А.Я.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН
E-mail: klch@ips.ac.ru

Ключевые слова: реология, нелинейные эффекты, релаксационный спектр, фазовое состояние растворов и расплавов полимеров, композиты.

В данном сообщении в качестве определяющих проанализированы основные соотношения между индуцированными деформацией структурными трансформациями в растворах и расплавах полимеров и наблюдаемыми реологическими свойствами, среди которых выделены нелинейные эффекты. Три уровня нелинейности рассматриваются в качестве наиболее показательных. Первый относится к изменению релаксационного спектра вязкоупругой жидкости и являются слабыми нелинейными явлениями. Второй тип обусловлен такими изменениями структуры среды, который приводит к появлению нового релаксационного состояния полимерной системы, и он может быть отнесен к сильной нелинейности. Третий тип нелинейности характеризуется вызванным деформацией изменением фазового состояния и, как правило, сопровождается возникновением бифуркаций и нестабильности течения.

Со структурной точки зрения, общей причиной нелинейных эффектов является макромолекулярная ориентация и изменение межмолекулярного взаимодействия, причем доминирующим фактором в динамике полимерных жидкостей является упругость. Современное понимание роли упругости в проявлении таких нелинейных эффектов как тиксотропия, вязкопластичность (наличие предела текучести), инициированных течением фазовых переходов, демонстрирует необходимость учета упругости в общем реологическом отклике деформируемого семейства полимерных цепей. Данный подход позволяет обнаружить прямую корреляцию между структурой и реологией полимерных жидкостей, включая композиционные, причем различные примеры такой корреляции изложены в обзоре [1].

Благодарность
Авторы благодарны РНФ за финансовую поддержку, поскольку приведенные в докладе результаты были получены в ходе выполнения проекта РНФ №17-79-30108.

Литература

1. Kulichikhin V.G., Malkin A.Ya. The role of Structure in Polymer Rheology- Review // Polymers. – 2022. – Vol. 14. – P. 1262. https://doi.org/10.3390/polym14061262

УДК 667.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ АКРИЛОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ АНТИОТРАЖАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ В ARF ФОТОЛИТОГРАФИИ

Пугачёва Т.А.[1], Тарусина К.А.[2], Курбатов В.Г.[1,2]
[1] *Институт проблем химической физики РАН*
[2] *Ярославский государственный технический университет*
E-mail: kurbatovvg@list.ru

Ключевые слова: акриловые олигомеры, аминоформальдегидные отвердители, покрытия, отверждение, кислотный катализатор

Композиции на основе акриловых олигомеров, а также полиэфирных смол в композиции с аминоформольдегидными олигомерами находят широкое применение в различных областях техники, например при разработке материалов для рулонной окраски металла [1], а также в микроэлектронной промышленности для получения антиотражающих покрытий при фотолитографии [2]. К антиотражающим покрытиям предъявляются достаточно высокие требования. В частности, необходимо получать покрытия с небольшой толщиной ~100 нм и при этом отверждение их должно происходить в течение 90 секунд и до глубоких содержаний сетчатого полимера, так как данное покрытий не должно после отверждения набухать в компонентах фоторезиста. Для выполнения данных требований необходим обоснованный подбор структуры олигомера, отвердителя и катализатора, а также их количества в композиции. Таким образом целью работы являлось изучение процесса отверждения композиций на основе акриловых терполимеров в присутствии аминоформальдегидных сшивающих агентов различного строения.

В качестве отвердителя для композиций использовали гексаметоксиметилмеламин (ГММ), тетраметоксиметилгликолурил (ТММГ), тетрабутоксиметилгликолурил (ТБМГ). Содержание сшивающего агента варьировалось в диапазоне от 4,3 до 17 % от массы сополимера. В качестве катализатора отверждения использовали *п*-толуолсульфоновую кислоту. Содержание катализатора отверждения варьировалось от 2,5 до 10 % масс. В работе были использованы акриловые олигомеры с различным содержанием 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) от 20 до 45 % мол. Отверждение композиций производилось в сушильном шкафу при температуре от 155 до 215 ^{o}C в течение 120 сек. Реологические свойства растворов сополимеров исследовали с использованием измерительной системы «плита-плита» на реометре MCR 702 TwinDrive. Определение содержания сетчатого полимера осуществлялось с помощью экстракции ацетоном в аппарате Сокслета.

Были изучены реологические свойства растворов акриловых сополимеров в метоксипропаноле с различным содержанием звеньев 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) в сополимере. Увеличение содержания ГЭМА в составе сополимера приводит к увеличению динамической вязкости композиции, что обусловлено увеличением количества центров сильного межмолекулярного взаимодействия.

Использование в качестве сшивающего агента гексаметоксиметилмеламина приводит к повышению содержания гель-фракции при малых временах отверждения (15 сек) и начальной скорости отверждения композиции 3 раза по сравнению с тетрабутоксиметилгликолурилом. При этом использование в качестве сшивающего агента тетрабутоксиметилгликолурила приведет к снижению начальной скорости отверждения и содержанию сетчатого полимера в начале процесса отверждения, но при этом полученные покрытия будут характеризоваться меньшими внутренними напряжениями и дефектностью за счет более равномерного протекания сшивки

Замена тетрабутоксиметилгликолурила на тетраметоксиметилгликолурил позволяет получать содержание гель-фракции и начальные скорости отверждения композиции соизмеримые с полученными на гексаметоксиметилмеламине.

Содержание сшивающего агента и кислотного катализатора в значительной степени влияет на процесс отверждения при содержании ГЭМА в сополимере 20 % мол. и менее. При этом при содержаниях сшивающего агента свыше 8,5 % масс. содержание ГЭМА в сополимере не существенно.

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. Heinrich L.A., Goux-Henry C., Paoli J.-D., Cogordan F., Andrioletti B. Weatherability of different monomers in melamine-crosslinked polyester binders: Towards increasing renewable content in coil coatings // Progress in Organic Coatings. – 2022. – Vol. 162. – P. 106536.
2. Suzuki K., Smith B.W. Microlithography: Science and Technology. – Taylor & Francis Group, 2007. – 846 p.

УДК 667.6

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНАИЕ СВОЙСТ ВОДОРАЗБАВЛЯЕМЫХ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Груздева М.А.[1], Марамыгина Е.С.[2], Курбатов В.Г.[1,2]
[1] *Ярославский государственный технический университет*
[2] *Институт проблем химической физики*
E-mail: kurbatovvg@list.ru

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, сшивающий агент, покрытия, физико-механические свойства.

Развитие защиты металлов от коррозии полимерными покрытиями идет как по пути создания новых материалов, так и в направлении совершенствования и разработки методов переработки их в покрытия. До 60-х годов почти все применяемые материалы наносились распылением (воздушным, безвоздушным, ручным или автоматическим, с подогревом или без нагревания), кистью, валиками, окунанием, обливом. В 20 веке возник принципиально новый метод окраски – электроосаждение водоразбавляемых ЛКМ [1, 2].

Катодное электроосаждение теоретически всегда считалась наиболее предпочтительным методом окраски по следующим причинам: 1) покрытия не подвержены воздействиям, отрывающим их от подложки; 2) смолы в катионной форме дают щелочную реакцию, т. е. по своей природе являются ингибиторами коррозии; кроме того, они устойчивы к омылению. Таким образом получение пленкообразующих, и в частности эпоксидных, для катодного электроосаждения и исследования их свойств является актуальной задачей.

В качестве пленкообразующих веществ использовались модифицированные диэтаноламином низкомолекулярные эпоксидные олигомеры. Соотношение диэтаноламин : эпоксидный олигомер составляло 1 : 1 и 2 : 1. В качестве нейтрализующих агентов использовались муравьиная и уксусная кислота. Отвердителем выступал гексаметоксиметилмеламин. Его количество в композиции варьировалось от 5 до 25 % от массы олигомера. Катализатором отверждения служила *п*-толуолсульфоновая кислота. Отверждение проводилось при 180°C в течение 30 минут.

Изучена стабильность водных растворов эпоксидного олигомера в зависимости от pH. Показано, что при увеличении pH коллоидных водных растворов эпоксидных пленкообразующих свыше 7,5 наблюдается укрупнение размеров частиц с 30 нм до 1,7 мкм, что связано с потерей растворимости модифицированного эпоксидного олигомера. Причем данная тенденция наблюдается для растворов олигомеров независимо от соотношения диэтаноламин : эпоксидный олигомер.

Покрытия после отверждения при 180°C не претерпевают изменений после 50 двойных протирок тампоном, смоченным метилэтилкетоном (МЭК-тест), что позволяет сделать вывод о достаточно высоком содержании сетчатого полимера в покрытии после 30 минут отверждения.

Изучен процесс отверждения модифицированных эпоксидных олигомеров гексаметоксиметилмеламином. При малых временах отверждения до 10 минут в покрытиях не происходит образования сетчатого полимера или содержание его не превышает 2-3%. Данная тенденция наблюдается во всем исследуемом диапазоне содержаний сшивающего агента. Наибольше содержаниеаибольшее содержание гель-фракции наблюдается для композиции, содержащих от 20 до 25 % мас. сшивающего агента.

Для покрытий на основе модифицированного продукта, полученного при соотношении эпоксидный олигомер : диэтаноламин равном 1:1, изменение содержания сшивающего агента в композиции не влияет на физико-механические свойства. При этом содержание сетчатого полимера в этих композициях различно. Для продукта, полученного при соотношении эпоксидный олигомер : диэтаноламин равном 1:2, изменение содержания сшивающего агента влияет только на прочность покрытий на удар. При содержаниях сшивающего агента до 20 % масс. прочность покрытий на удар находится на уровне 35 см, а при дальнейшем увеличении достигают 50 см. Адгезия и прочность покрытий на изгиб так же, как и в предыдущем случае не зависят от содержания отвердителя в композиции

Литература

1. Крылова И.А., Коган Н.Д., Ратников В.Н. Окраска электроосаждением. – М.: Химия, 1982. – 248 с.
2. Яковлев А.Д. Химичя и технология лакокрасочных покрытий. – Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ, 2020. – 446 с.

УДК 54.052

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПЭДОТ:ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ С ТРЕХМЕРНОЙ АРХИТЕКТУРОЙ

Лаишевкина С.Г., Шевченко Н.Н.
Институт высокомолекулярных соединений РАН
E-mail: s.laishevkina@gmail.com

Ключевые слова: Полиэлектролитные микросферы, полиэлектролитные гели, комплексы ПЭДОТ:полиэлектролит.

Формирование комплексов на основе полиэлектролита и электропроводящего полимера – поли(3,4-этилендиокситиофена) (ПЭДОТ), например, ПЭДОТ:ПСС, представляет собой одно из перспективных направлений современной химии высокомолекулярных соединений. Однако промышленно полученный комплекс ПЭДОТ:ПСС содержит большое количество свободных цепей, которые ухудшают электропроводящие свойства.

В работе были получены комплексы с трехмерной структурой на основе ПЭДОТ и полиэлектролитов различной природы и структуры. Полиэлектролитные матрицы представляют собой ковалентно сшитые микро- и макрогели. Микрогели представляли собой микросферы, диаметром от 3 до 150 мкм (согласно СЭМ), полученные методом обратной эмульсионной полимеризации полистиролсульфокислоты. При этом природа используемого эмульгатора в значительной степени повлияла как на диаметр, так и на структуру поверхностного слоя микросфер (Рисунок 1). Макрогели в свою очередь представляли собой ковалентно сшитые гели на основе поли(3-сульфопропилметакрилата) калия или полисульфобетаин метакрилата со степенью набухания от 10-150 г/г, полученные методом критропного гелеобразования. Все полиэлектролитные матрицы имели высокую концентрацию сульфогрупп (не менее 2 ммоль/г) необходимых для дальнейшего формирования комплекса с ПЭДОТ.

Синтез ПЭДОТ осуществляли без использования внешнего окислителя в присутствии HCOOH [1]. Полученные комплексы имели трехмерную архитектуру, а структура ПЭДОТ (хиноидная или бензоидная) различалась в зависимости от природы полиэлектролитной составляющей. В присутствии акрилатного полимера формировалась хиноидная структура ПЭДОТ, о чем свидетельствовали спектры комбинационного рассеяния света. Кроме того, гели с более низкой степенью набухания имели лучшие электропроводящие свойства за счет более плотной упаковки цепей ПЭДОТ.

Литература

1. Tomšík, E. Method of preparation of soluble PEDOT: self-polymerization of EDOT without oxidant at room temperature / E. Tomšík, I. Ivanko, J. Svoboda, I. Šeděnková, A. Zhigunov, J. Hromádková, J. Pánek, M. Lukešová, N. Velychkivska, L. Janisová // Macromol. Chem. Phys. - 2020. - Vol. 221, № 18. - P. 1–11.

УДК 541(64+515):547:39

ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ АМФИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Лебедев О.А., Григорьева А.О., Зайцев С.Д.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
E-mail: Belved2014@ya.ru

Ключевые слова: RAFT-сополимеризация, N-винилпирролидон, фторакрилаты, изотермы Ленгмюра, амфифильность, атомно-силовая микроскопия.

Псевдоживая радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (RAFT полимеризация) является одним из наиболее удобных способов контролируемой радикальной полимеризации, который показывает высокую эффективность в создании материалов с заданными свойствами [1].

Фторсодержащие полимеры обладают высокой химической стойкостью, низкой поверхностной энергией и гидрофобностью. 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 компонента амфифильных сополимеров. Одним из основных применений таких сополимеров может стать создание покрытий для изготовления биосенсоров, искусственных эндопротезов, митральных клапанов и других имплантатов, для которых недопустимо прилипание тромбообразующих компонентов [3].

Целью данной работы является исследование особенностей RAFT сополимеризации N-винилпиролидона (NВП) с 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилатом (ГФИПА) и 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилатом (ОФПА), а также изучение поверхностных свойств полученных сополимеров.

Как в случае сополимеров поли(NВП-со-ГФИПА), так и поли(NВП-со-ОФПА), на графиках зависимости конверсии в полулогарифмических координатах от времени наблюдались линейные зависимости, кривые молекулярно-массового распределения сдвигались в область больших молекулярных масс с ростом конверсии, а дисперсность снижалась. Эти факты подтвердили протекание сополимеризации в контролируемом режиме.

Во всех случаях кривые состава имели S-образный характер, что говорит о возможной тенденции к чередованию мономерных звеньев. С ростом доли NVP в исходной мономерной смеси до 30% росла его доля в сополимере. Далее состав сополимера оставался практически неизменным и составлял 40-45% NВП в широком интервале содержания NВП в исходной мономерной смеси.

NВП обладает основными свойствами, поэтому ожидаемо влияние pH субфазы на вид изотерм поверхностного давления сополимеров. В случае поли(NВП-со-ГФИПА) при изменении pH сохранялось плато, отвечающее погружению гидрофильных звеньев в водную субфазу, но поверхностное давление этого процесса различалось. В кислой среде звенья NВП полностью ионизируются и погружаются в субфазу перед сжатием барьеров, в нейтральной – частично, в щелочных условиях ионизация отсутствует, а давление плато выше, чем в остальных случаях. Для сополимеров поли(NВП-со-ОФПА) изменение среды на кислую слабо сказывалось на характере изотерм, возможно «перекрывание» гидрофильных звеньев NВП длинными фторированными цепями, которые затрудняют взаимодействие фрагментов NВП с водной субфазой.

На АСМ-изображении топографии поверхности поли(NВП-со-ГФИПА) при F_1(NVP) = 0,19 наблюдалось большое количество сферических агрегатов (диаметр 135 нм, высота 6 нм), некоторые из них при сжатии барьеров сливались в более крупные. Это объясняется слиянием гидрофобных звеньев, которые в этом сополимере преобладают над гидрофильными. В сополимерах с F_1(NVP) = 0.43 и 0.49 также наблюдались крупные червеобразные агрегаты (диаметр 180 нм и 160 нм, высота 8 нм и 8 нм соответственно). В случае поли(NВП-со-ОФПА) наблюдались изолированные круглые мицеллы меньшего диаметра (130, 105 и 100 нм соответственно) и высоты (во всех составах не более 2 нм). Это связано со строением октафторпентильной группы.

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. Zamyshlyayeva, O.G. Selforganization and aggregation of amphiphilic block copolymers of N-vinylpyrrolidone-block-2,2,3,3-tetrafluoropropylmethacrylate at interfaces / O.G. Zamyshlyayeva, O.S. Lapteva, M.A. Baten´kin [et al.] // Russian Chemical Bulletin, International Edition. – 2014. – Vol. 63. – № 8. – P. 1823–1836.

УДК 678

ВЛИЯНИЕ ШИРОКОДОСТУПНЫХ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

Леднева П. А.[1], Беркович А. К.[1]
[1] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*
E-mail: ledneva.polia@gmail.com

Ключевые слова: полилактид, биоразлагаемый, крахмал, компаунд.

Биоразлагаемые полимеры являются перспективными материалами, которые сочетают в себе хорошие технологические свойства и относительно слабое воздействие на окружающую среду. Растущий интерес к этим материалам создает потребность в адаптации методов производства и формования к специфике биоразлагаемых полимеров. Работа посвящена изучению закономерностей изменения термодинамических свойств и технологических свойств композиций на основе полилактида с добавлением широкодоступных биоразлагаемых добавок, в том числе используемых в сельскохозяйственной промышленности.

Целью работы является анализ возможности использования традиционных компонентов сельскохозяйственных удобрений для модификации свойств полилактидных материалов. Влияние таких добавок на механические свойства. В рамках работы проводилось изучение закономерностей их обработки при компаундировании методом экструзии, а также их способности к формванию стабильных пленок.

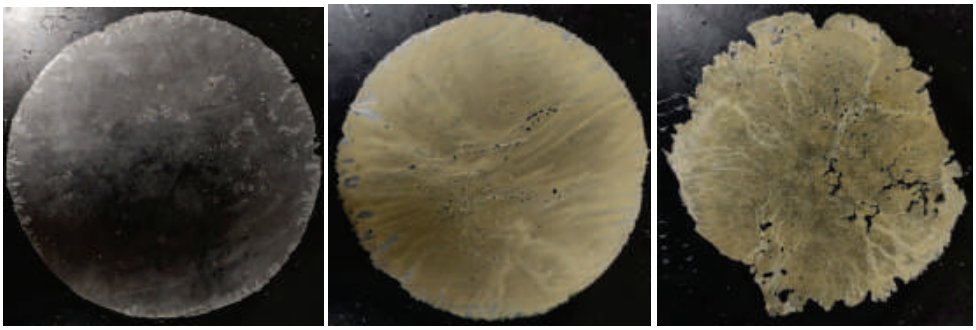


Рисунок 1. Пленки получаемые из композиций с различным содержанием мочевины и крахмала

Предметом исследования являются высоконаполненные смеси на полилактида с различным содержанием крахмала и мочевины.

Литература

1. Meihong Y. Study on the biodegradability of modified starch/polylactic acid (PLA) composite materials / Meihong Y., Yongjie Z. and Jingzhi T. // The Royal Society of Chemistry. – 2020. – No. 10. – P. 26298–26307.
2. Xiaosong Xia Low-Temperature Flowable Poly(lactic acid)/Polycaprolactone Blends for the Solvent-Free Preparation of Slow-Released Urea Fertilizer in a Thermal Shear Field // The Royal Society of Chemistry. – 2020. – No. 47. – P. 20601–20611.

УДК 541.64

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВОДОДИСПЕРСИОННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОДЕКСТРИНА

Лезина Е.А.[1,2], **Джалмуханова А.С.**[1], **Карпов С.В.**[1]
[1] *Институт проблем химической физики РАН*
[2] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*
E-mail: evgenija.la@yandex.ru

Ключевые слова: вододисперсионный полиуретан, β-циклодекстрин, пестицид.

Современное сельское хозяйство невозможно представить без пестицидов: они играют огромную роль в получении нужного количества качественной продукции, так как растения подвержены заражениям болезнями и вредителями. Согласно статистике Продовольственной и Сельскохозяйственной Организации Объединенных Наций (ФАО), борьба с паразитами и болезнетворными организмами с помощью пестицидов восстановила 30% общего объема производства сельскохозяйственной продукции во всем мире [1]. Тем не менее, технология применения пестицидов недостаточно эффективна. Для применения биоактивных веществ их нужно перевести в жидкую фазу, наиболее простой и распространенный способ – использовать органический растворитель. Однако из таких растворов высвобождение пестицида происходит практически сразу после нанесения, из-за чего большая его часть разлагается либо смывается дождевыми водами. Также часть вещества теряется при распылении. Таким образом, согласно исследованиям, всего10% используемых в мире пестицидов выполняют свою функцию по защите растений [2]. Остальное же попадает в окружающую среду, загрязняя почву и воду, что в свою очередь приводит к отравлению живых организмов. В итоге неэффективное использование пестицидов посредственно негативно влияет на человека.

Для снижения отрицательного воздействия на природу в настоящее время ведутся разработки новых способов доставки пестицидов. Перспективным направлением является использование полимерной матрицы в качестве наноконтейнеров для молекул пестицида. Предметом настоящего исследования были выбраны вододисперсионные полиуретаны. Они склонны к самоорганизации и могут образовывать мицеллы. Поэтому гидрофобные молекулы биологически активных веществ, попадая в водную дисперсию полимера, могут инкапсулироваться в него. Существует соединения, способные образовывать комплексы включения с различными пестицидами. Поэтому для повышения емкости загрузки вододисперсионного полиуретана по отношению к пестицидам было предложено включить в полимерную цепь неполные нитраты β-циклодекстрина.

В ходе проделанной работы были получены 9 устойчивых водных дисперсий полиуретанов, содержащих составе 5, 10 и 15% ковалентно связанных неполных нитратов β-циклодекстрина. Содержание гидрофилирующего агента в каждом из вышеперечисленных образцов составляло 5,0, 7,5 и 10,0% масс. Для установления влияния производных циклодекстрина на гидродинамические и теплофизические характеристики исследуемых полимеров были также получены образцы сравнения, не содержащие в своем составе макроциклических соединений.

По результатам анализа полимерных пленок, полученных из исследуемых дисперсий, методом ИК-спектроскопии было установлено, что неполные нитраты β-циклодекстрина встраиваются в полимерную цепь в результате образования ковалентных связей. В результате анализа теплофизических и термохимических характеристик полученных полимерных пленок было установлено, что введение нитропроизводных β-циклодекстрина в состав полимерной матрицы способствует подавлению кристаллизации мягкого блока. Также было показано, что в образцах, содержащих неполные нитраты β-циклодекстрина, имеет место экзотермический пик в области 100-250°C, наличие которого обусловлено разложением нитратных групп. В результате исследования гидродинамических характеристик водных дисперсий полиуретанов было установлено, что введение в состав вододисперсионных полиуретанов производных β-циклодекстрина приводит к смещению кривых распределения частиц по размерам в сторону больших радиусов.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2020-794).

Литература

1. International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides Guidelines for the Registration of Pesticides, 2010.
2. Zhao X., Cui H., Wang Y., Sun C., Cui B., Zeng Z. // Development Strategies and Prospects of Nano-based Smart Pesticide Formulation J. Agric. Food Chem. – 2018. – V. 66. – № 26. – P. 6504–6512.

УДК 665.939.57

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИАМИННЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Лобан О.И., Леонтьева Я.В., Олихова Ю.В., Ковалев М.В.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
E-mail: leonteva.yana@inbox.ru

Ключевые слова: эпоксидная смола, аминный отвердитель, температура стеклования, доотверждение.

Эпоксидные композиции широко применяются в качестве связующего для армированных пластиков, основы при получении герметиков, а также для склеивания материалов. Это обусловленно высокой адгезионной способностью эпоксидных смол к различным субстратам, высокой прочностью и низкой усадкой отвержденных композиций [1].

Одним из методов термического анализа, позволяющим определить температуру релаксационного перехода и рассчитать параметры сетчатой структуры эпоксидных композиций, является термомеханический анализ (ТМА).

В работе исследовали термомеханические свойства отвержденных эпоксидных композиций на основе смолы ЭД-20, модифицированной пластификатором в соотношении 5,7÷1 для улучшения технологичности состава. Аминными отвердителями служили:
- Арамин, представляющий собой модифицированную смесь алифатических и ароматических аминов;
- смесь Jeffamine T-403 и аминоэтилпиперазина (АЭП) в соотношении 1,8÷1;
- смесь Jeffamine D-400 и АЭП в соотношении 2,5÷1.

ТМА композиций проводили на консистометре Хепплера после 14 суток отверждения при нормальных условиях. Типичные термомеханические кривые исследуемых композиций приведены на рис. 1.

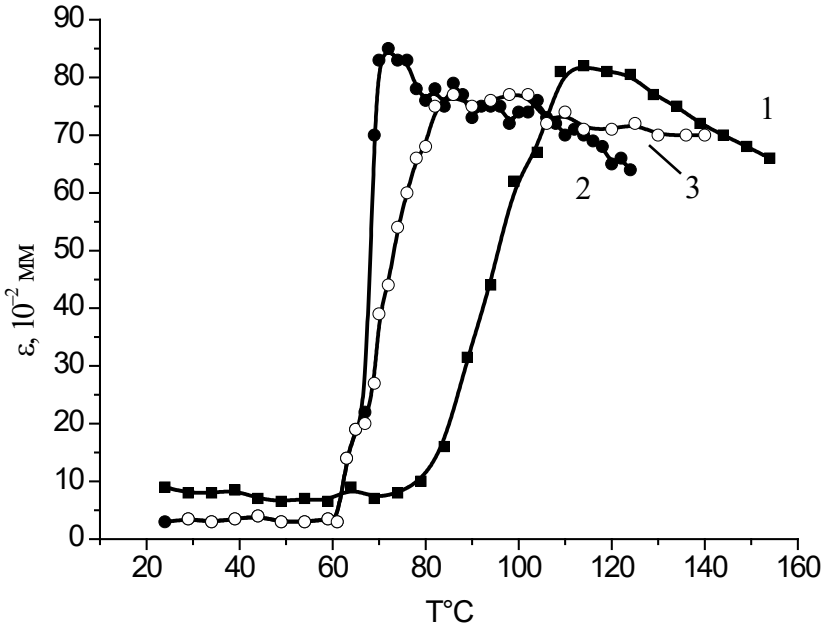


Рисунок 1. Термомеханические кривые исследуемых композиций с различными отвердителями:
1 – Арамин; 2 – Jeffamine T-403 с АЭП; 3 – Jeffamine D-400 с АЭП

В результате проведенных исследований было установлено, что в процессе ТМА наблюдается доотверждение композиции с Арамином, что проявляется в уменьшении деформируемости образца при температурах выше 100°С. Были определены температуры стеклования и рассчитана плотность сшивки эпоксидных композиций [2]. Установлено, что наиболее высокое значение температуры стеклования характерно для состава с Арамином, а натбольшая плотность сшивки наблюдаются у композиции, отвержденной смесью Jeffamine D-400 с АЭП.

Литература

1. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе / Л.В. Чурсова, Н.Н. Панина, Т.А. Гребенева, И.Ю. Кутергина // СПб: ЦОП "Профессия", 2020 ,576 с.
2. Акопова Т.А., Олихова Ю.В., Осипчик В.С. Изучение процесса отверждения модифицированных эпоксисодержащим силсесквиоксаном эпоксиаминных связующих термоаналитическими методами // Клеи. Герметики. Технологии. 2014. № 11. С. 22-26.

УДК 628.3364:577.15

ОТБЕЛКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОМОЩЬЮ ФЕРМЕНТОВ КЛАССА ЭСТЕРАЗ

Липин В.А., Федоскин И.А., Тараченкова М.Н., Эрнандес Гарсиа Д.Д., Софронова Е.Д.
Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна
E-mail: vadim.lipin@km.ru

Ключевые слова: целлюлозно-бумажная промышленность, отбелка, ферменты, эстеразы.

Большинство химических реакций, используемых в промышленности, являются каталитическими реакциями. По этой причине много усилий направлено на синтез новых катализаторов и усовершенствование уже известных каталитических систем. При этом наблюдается постоянная тенденция адаптации технологии «зеленой химии». Было обнаружено, что ферменты являются благоприятными материалами, отвечающими этим требованиям, благодаря разнообразию катализируемых реакций, которые можно проводить при температуре, близкой к комнатной, и с высокой селективностью. В настоящее время ферменты широко используются в различных отраслях промышленности, в том числе в целлюлозно-бумажной. В настоящее время до 10% беленой целлюлозы из древесного сырья получают с использованием ферментов. Предварительная ферментная обработка крафт-целлюлозы приводит к более легкой ее делигнификации и отбелке без снижения прочностных характеристик. Кроме того, ферментная обработка позволяет снизить расход химических реагентов и, соответственно, количество сбросов в окружающую среду [1].

Ферменты класса эстераз представляют около10% мирового рынка ферментов с широким спектром промышленного применения: моющие средства, нефтепереработка, пищевая промышленность и конечные потребители в фармацевтике. Промышленные ферменты могут быть получены из микробных, растительных и животных источников. Большинство ферментов, разработанных в настоящее время для промышленного применения, получают из микроорганизмов (бактерий, дрожжей или грибков). На микробные ферменты приходится 90% мирового рынка [2,3]. В отбелке целлюлозы могут быть использованы липазы, причем их эффективность по некоторым позициям выше, чем используемых в настоящее время для этой цели в целлюлозно-бумажном производстве ксиланаз и лакказ [4-6].

Целью работы являлось изучение влияния условий обработки сульфатной небеленой целлюлозы обработкой ферментом липаза Lipex 200L.

Было установлено, что использование малого количества фермента позволяет снизить число Каппа на 4-5 единиц. При увеличении дозировки фермента дальнейшего снижения числа Каппа не происходит и наблюдается отрицательный эффект, выражающийся в повышении числа Каппа до исходных значений. Обработка ферментом сульфатных целлюлозных волокон различных пород древесины способствует удалению аморфных компонентов, в том числе гексенуроновых кислот или их модификации. Фермент липаза, вызывая деструкцию и изменение поверхностно расположенных компонентов смолы, приводит к увеличению содержания связанной с волокнами целлюлозы воды.

При помощи метода RSM и множественного регрессионного анализа (ANOVA) была получена репрезентативная статистическая модель, показывающая соотношение между числом Каппа и независимыми переменными процесса делигнификации целлюлозы (температурой, временем реакции и концентрацией фермента). В программе Design-Expert 11 было определено, что наиболее значимыми факторами являются температура и сочетания температура-концентрация и продолжительность-концентрация, и были найдены оптимальные значения температуры, количества фермента и времени реакции, которые равны, соответственно 80°C, 5% и 1 ч 20 мин. Степень делигнификации при оптимальных значениях параметров, предсказанная моделью, была определена как 4,61 ед.

Литература

1. Bajpai P. Biotechnology for Pulp and Paper Processing.- Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2018. - 588 p.
2. Guerrand D. Lipases industrial applications: focus on food and agroindustries // OCL, 2017. – Vol.24. No. 4. – D. 403.
3. Chandra P., Enespa, Singh R., Arora P.K. Microbial lipases and their industrial applications: a comprehensive review // 2020. – 19. 69.
4. 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.
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. Lipin V.A., Fedoskin I.A., Demyantseva E.Yu. Delignification of craft cellulose with lipases // Fibre Chemistry, 2021. - Vol. 53. No. 3. - P. 149-154.

УДК 54.03

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИАМИННОЙ КЛЕЕВОЙ КОМПОЗИЦИИ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

Вялов А.И.[1], Олихова Ю.В.[2], Щербина А.А.[2], Лобан О.И.[2]
[1] *АО «Композит»*
[2] *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*
E-mail:loi990@mail.ru

Ключевые слова: эпоксидная клеевая композиция, отверждение, ДСК, механизм реакции, степень превращения

Клеи на основе эпоксидных олигомеров, благодаря комплексу ценных свойств, нашли широкое применение в различных отраслях промышленности и в быту. Требования к эпоксидным клеевым композициям существенно зависят от сферы их применения. Особое место занимают клеи, применяемые при производстве ракетно-космической техники, что обусловлено жесткими условиями эксплуатации склеенных элементов конструкций. Изучение особенностей процесса отверждения эпоксидных композиций является необходимым условием получения конструкционных клеев с требуемыми характеристиками.

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) широко применяется для исследования кинетики отверждения реактопластов. Исследования проводят как в изотермическом, так и в сканирующем режимах. На основании кривых ДСК определяют тепловые эффекты реакции, температуры фазовых и релаксационных переходов, степень превращения и другие характеристики [1].

В данной работе при помощи метода ДСК был изучен процесс отверждения эпоксиаминной композиции на основе эпоксидной смолы ЭД-20, отвердителя ПО-300 и разбавителей – эпоксидированных олигоэфиров марки Лапроксид: дифункционального Э-181 и трехфункционального 603, взятых в соотношении 1:2. Смесью Лапроксидов заменяли 50% смолы ЭД-20, что позволило снизить вязкость эпоксиаминной композиции с 40 до 10 Па·с. Отверждение проводили без нагревания.

Анализ отвержденной композиции в сканирующем режиме показал, что степень превращения (β) через трое суток отверждения составляет 97,6%. В результате исследования неотвержденной композиции в изотермическом режиме при трех температурах были получены зависимости степени превращения от времени. Было установлено, что на первом этапе отверждения полученные зависимости удовлетворительно аппрокисимруются уравнением второго порядка, в дальнейшем – уравнением с автоторможением. Коэффициенты корреляции составляют 0,97-0,99. На рис. 1 приведены анаморфозы, полученные при температуре 50 °С.

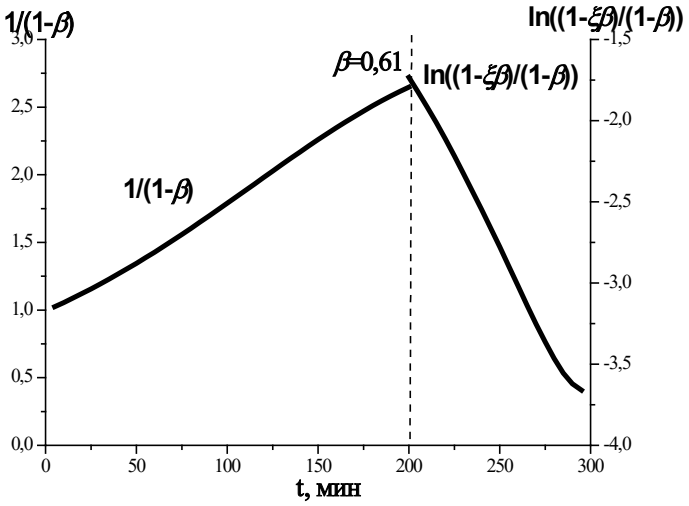


Рисунок 1. Анаморфоза процесса отверждения в координатах кинетического уравнения второго порядка и уравнения с автоторможением для исследуемой композиции при температуре 50 °С

На рис.1 показана степень превращения и время, при которых происходит смена механизма реакции с кинетического на контролируемый диффузией []. С увеличением температуры отверждения значения β, при которых изменяется механизм отверждения, возрастают и составляют 0,32; 0,61 и 0,81 при температурах отверждения 40, 50 и 60 °С соответственно. Напротив, значения константы автоторможения ξ снижаются и составляют 1,51; 1,42 и 1,19 соответственно. Это свидетельствует о более полном протекании реакции.

Литература

1. Bornosuz N.V., Gorbunova I.Yu., Petrakova V.V., Shutov V.V., Kireev V.V., Onuchin D.V., Sirotin I.S. Isothermal Kinetics of Epoxyphosphazene Cure. // Polymers. – 2021. – Vol. 13. – № 2. – P. 1-16.

УДК 544.6.076.342

ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ

Лоза С.А., Романюк Н.А., Коржов А.Н., Заболоцкий В.И.
Кубанский государственный университет
E-mail: s_loza@mail.ru

Ключевые слова: ионообменная мембрана, доннановский диализ, тернарный электролит, электродиализ, концентрирование, гибридная мембранная технология.

Мембранные технологии переработки растворов являются экологически безопасными и эффективными и позволяют создавать замкнутые технологические циклы с возвратом ценных компонентов в производство. Уменьшение количества отходов позволяет снизить экологическую нагрузку производства на окружающую среду [1, 2]. Поэтому актуальным является повышение эффективности мембранных технологий. Электродиализ с ионообменными мембранами позволяют обессоливать и концентрировать различные технологические растворы и сточные воды, содержащие электролиты [3]. Однако до сих пор остается актуальной проблема разделения смешанных растворов электролитов, которыми являются большинство реальных жидких технологических отходов. Несмотря на то, что в последние годы появляется большое количество работ, посвящённых приданию мембранам, специфической селективности в процессах электромембранного разделения, коэффициенты разделения ионов одного знака заряда на таких мембранах имеют небольшие значения или мембраны являются экспериментальными лабораторными образцами. Кроме того, относительно при токах выше предельного селективность таких мембран значительно снижается, что уменьшает практическую значимость применения таких процессов в промышленности [4].

Весьма перспективным является метод разделения смесей электролитов методом диффузионного диализа, поскольку не требует высоких энергозатрат на его реализацию. Такой способ разделения зачастую имеет ряд преимуществ по сравнению с электродиализом. Высокая эффективность разделения кислот и солей наблюдается при использовании для диализа анионообменных мембран из-за аномально высокой подвижности ионов водорода, который как коион будет определять скорость диффузионного переноса.

В настоящей работе исследован процесс переработки отходов производства стальной проволоки с покрытием. Перед нанесением покрытия проволоку протравливают в соляной кислоте с концентрацией 180 г/л. При увеличении концентрации ионов железа свыше 90 г/л раствор утилизируют известково-содовым способом. Отработанный раствор был переработан диффузионным диализом с использованием анионообменных мембран. Совместно с диффузионным диализом был использован метод электродиализного концентрирования. При извлечении более 90% соляной кислоты остаточное содержание железа в ней не превышает 15% от первоначального. Такой раствор можно повторно использовать в производственном цикле после доукрепления соляной кислотой. За счет уменьшения потребности предприятия в концентрированных кислотах и снижения нагрузки на существующую установку нейтрализации кислых стоков произойдет пропорциональное уменьшение экологической нагрузки на окружающую среду. Получаемые после рекуперации кислоты остаток, содержащий хлорид железа после дополнительной переработки могут быть использованы при водоподготовке в качестве коагулянта и флокулянта, что позволит организовать полностью безотходное производство (ZLD-технология).

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда и ООО «Абинский ЭлектроМеталлургический завод» в рамках научного проекта № МФИ-П-20.1/15.

Литература

1. Panagopoulos, A. Desalination brine disposal methods and treatment technologies - A review / A. Panagopoulos, K. J. Haralambous, M. Loizidou // Science of the Total Environment. – 2019. – Vol. 693. – 133545
2. Yaqub, M. Zero-liquid discharge (ZLD) technology for resource recovery from wastewater: A review / M. Yaqub, W. Lee // Science of the Total Environment. – 2019. – Vol. 681. – P. 551-563.
3. Ярославцев, А. Б. Ионообменные материалы: свойства, модификация и практическое применение / А. Б. Ярославцев, В. В. Никоненко // Обзоры российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4, №3 – 4. – С. 8-29.
4. Заболоцкий, В.И. Перенос ионов в мембранах / В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко. – Москва : Наука, 1996. – 392 с. – ISBN 5-02-001677-2.

УДК 544.023.26, 544.726

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИНЕРТНОГО КОМПОНЕНТА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ МЕМБРАН

Фалина И.В., Рыбалко М.В., Лоза Ю.С., Лентюгов Д.В.
Кубанский государственный университет
E-mail: julialoza@list.ru

Ключевые слова: гомогенная катионообменная перфторированная мембрана, обменная емкость, электропроводность, инертный компонент.

Продвижение альтернативной энергетики тесно связано с развитием проточных редокс батарей с водным и неводным электролитом. Одним из компонентов таких устройств является перфторированная катионообменная мембрана, которая используется в качестве твёрдого полиэлектролита. К этим мембранам предъявляют следующие требования: высокая проводимость, термическая и химическая стабильность, механическая прочность, низкая проницаемость по электрохимически активным компонентам для достижения высокой кулоновской эффективности [1]. В процессе работы гомогенные мембраны подвергаются агрессивным воздействиям, приводящим к их деградации, а использование более устойчивых армированных мембран существенно снижает селективность [2]. Возможным путем решения данной проблемы может стать добавление инертного полимера в состав гомогенной мембраны для улучшения её механических характеристик. В связи с этим целью работы являлось получение образцов перфторированных катионообменных мембран с различным содержанием инертного фторполимера и исследование их физико-химических свойств.

Мембраны получали путем смешения раствора инертного фторполимера Ф-26 и 9 % раствора перфторсульфокислоты методом ультразвукового диспергирования с последующей отливкой и сушкой. В результате была получена серия образцов с массовой долей инертного полимера от 0 до 40% в расчете на массу сухой мембраны. Для полученных мембран были определены обменная емкость, общее влагосодержание, удельная электропроводность.

Показано, что обменная емкость, влагосодержание и удельная электропроводность образцов снижаются пропорционально доле ионообменного полимера в мембране. Так, обменная емкость образца с 40 % содержанием инертного полимера уменьшается в 1,7 раза по сравнению с контрольным, а влагосодержание – в 2,15 раз (рис. 1). Величина удельной электропроводности уменьшается от 1,20 См/м для контрольного образца до 0,21 См/м для образца с содержанием инертного компонента 10 %.

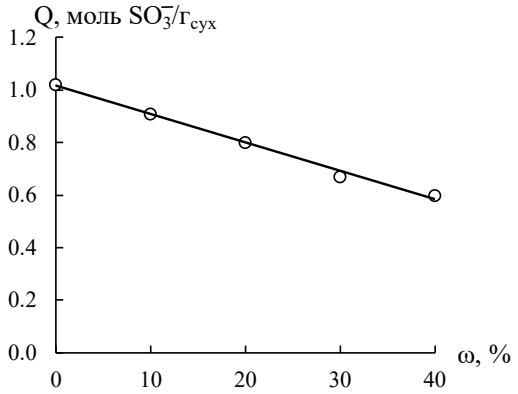


Рисунок 1. Зависимость обменной емкости образцов от содержания инертного компонента

Анализ характеристик мембран показал, что зависимости обменной емкости и влагосодержания от массовой доли инертного полимера имеют линейный характер в исследованном диапазоне составов. Для выбора оптимального образца необходимо оценить прочностные характеристики полученных материалов.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта № Н-21.1/23/21.

Литература

1. Yuan, J., Membranes in non-aqueous redox flow battery: A review / J. Yuan , Z.-Z. Pan, Y. Jin, Q. Qiu, C. Zhang, Y. Zhao, Y. Li // J. Power Sources. – 2021. - Vol. 500. – 229983.
2. Kononenko, N.A., Structure of perfluorinated membranes investigated by method of standard contact porosimetry / N.A. Kononenko, M.A. Fomenko, Yu.M. Volfkovich, // Adv. Colloid Interface Sci. 2015. Vol.222. P. 425–435.

УДК 541.6:678(063)

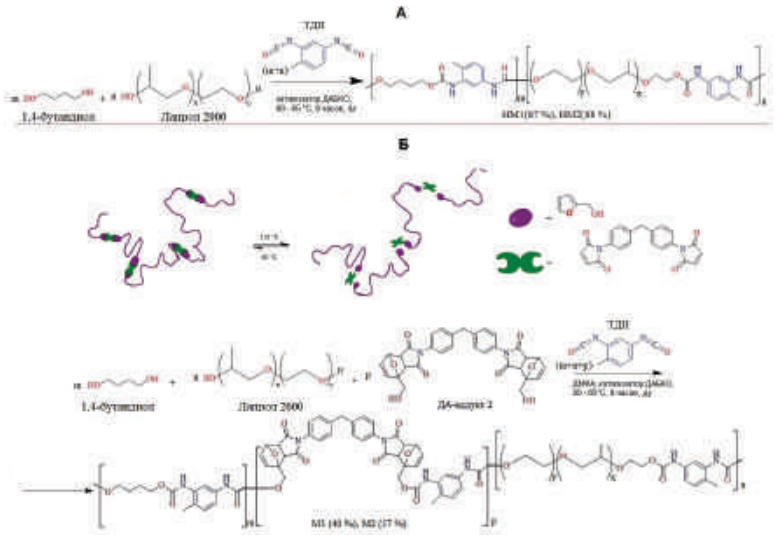
НОВЫЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ С САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИМИСЯ СВОЙСТВАМИ

Локьяева З.А.[1], Захарова Д.В.[1,2], Эксакусто П.О.[1], Сторожук И.П.[1,2], Полежаев А.В.[1,2]
[1] Московский государственный технический университет им. Н. Э.Баумана
[2] Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
E-mail: lokyaevazal@gmail.com

Ключевые слова: полиуретаны, защитные покрытия, блок-сополимеры, самовосстановление, реакция Дильса–Альдера.

Свойство самовосстановления для полиуретановых материалов может быть достигнуто путем введения микрокапсул с заживляющим агентом или фрагментов, способных к динамическим обратимым ковалентным взаимодействиям [1]. Однако, самовосстановление может сопровождаться низким массопереносом в вязкой среде, низкой скоростью протекания реакции полимераналогичного превращения по Дильс-Альдеру [2]. Решением данной проблемы может стать введение в структуру полимера низкомолекулярных удлинителей цепи на основе заранее синтезированных аддуктов, полученных по реакции Дильса-Альдера между различными бисмалеимидами и фурфуриловым спиртом [3].

Мы разработали серию полиуретан-полиалкиленоксидных (ПУ-ПАО) блок-сополимеров (БСП) с соотношением жесткого и мягкого блоков 60:40(НМ1), 50:50(НМ2), 60(40/20):40(М1) и 50(30/20):50 масс. % (М2). В качестве динамического Дильс-Альдеровского аддукта для синтеза жестких блоков полиуретана был использован продукт реакции (4,4'-дифенилметан)-бисмалеимида и фурфурилового спирта. Были изучены химическое строение, свойства и способность к самовосстановлению полученных блок-сополимеров.



А – уравнение синтеза НМ1 и НМ2; Б – уравнение синтеза М1 и М2
Рисунок 1. Уравнения синтеза блок-сополимеров

Благодарность
Авторы благодарят проект РНФ 21-73-20117 за поддержку синтетической работы, а также Министерство Образования и Науки Российской Федерации и Центр НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» МГТУ им. Н.Э. Баумана за предоставленную инфраструктуру для выполнения проекта.

Литература

1. Blaiszik B.J., Kramer S.L.B., Olugebefola S.C., et al. Self-Healing Polymers and Composites // Annual Review of Materials Research. – 2010. – Vol. 40. – P.179-211.
2. Chen X., Wudl F., Mal A.K., et al. New Thermally Remendable Highly Cross-Linked Polymeric Materials // Macromolecules. – 2003. – Vol. 36. – P.1802-1807.
3. Zakharova D. V., Lok'yaeva Z. A., Pavlov A. A., et. al. New Chain Extenders for Self-Healing Polymers // Key Engineering Materials. – 2021. – Vol. 899. – P. 628-637. 10.4028/www.scientific.net/KEM.899.628.

УДК 541.64:539(2+199)

СТРУКТУРА НАНООРГАНИЗАЦИИ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Соколова Л. В., Лосев А. В., Хрусталев А. Н.
МИРЭА - Российский технологический университет
E-mail: losevandrey95@mail.ru

Ключевые слова: наноорганизация, нанообразования, рефлекс.

Во время синтеза высокомолекулярных соединений (ВМС) формируется их наноорганизация в той или иной степени в зависимости от условий его проведения и химического строения макромолекул, которая вмещает упорядоченно построенные образования и соединяющие их проходные цепи. Наноорганизация ВМС имеет термодинамическую природу по данным РСА в области больших углов, ДСК, ИК- и ЭПР-спектроскопии, а также диффузионного метода и перестраивается с четкой периодичностью с проявлением множественных фазовых переходов выше температуры стеклования не зависимо от химического строения макромолекул [1−4]. Температурный интервал наноорганизации ВМС определяется, в первую очередь, кинетической гибкостью макромолекул и молекулярной массой [2, 3].

Дифрактограммы, в частности, фторкаучуков СКФ-26 и СКФ-32 содержат интенсивные рефлексы с максимумами при $2\theta = 16.55^{o}$ и 17.14^{o}, обусловленные нанообразованиями размером 4 и 5 нм со средними межплоскостными расстояниями 5.36 Å и 5.17 Å соответственно. Термограммы ДСК фторсодержащих сополимеров содержат множественные эндо- и экзотермические эффекты, содержание которых зависит не только от строения их макромолекул, но и предыстории образцов, как и в случае полиизопренов. Нанообразования и их размер сохраняются, в частности, в вулканизатах на основе каучука СКФ-32, наполненных активными наполнителями – модификациями диоксида титана с размером частиц 12 нм (Н-ДТ) и 28 нм (Д-ДТ) даже в присутствии малоактивного наполнителя – фторида кальция (рис. 1). Формируются и нанообразований второго вида большего размера (7-82 нм), чем первые. О структурных параметрах последних и их содержании в вулканизатах свидетельствуют интенсивность и угловое положение рефлекса с максимумом при $2\theta \sim 12^{o}$ (рис. 1). В вулканизатах формируется слой нанообразований размером 12 нм со средними межплоскостными расстояниями 2.20 Å вокруг частиц активного наполнителя, о котором свидетельствует рефлекс с максимумом при $2\theta = 41.10^{o}$ (рис. 1). Фрагменты макромолекул полимера в этом чрезвычайно плотном слое имеют выпрямленную конформацию. Аналогичные слои обнаружены нами и в других композитах.

У слоя вокруг частиц наполнителя более высокая температура разложения, чем полимерной матрицы (рис. 2). Температура разложения этого слоя определяется в основном активностью наполнителя. Структура наноорганизации полимера в присутствии активного наполнителя изменяется кардинально согласно данным РСА и ДСК (рис. 1, 2). Композит находится в фазовом состоянии – наноорганизация, которая не способна переходить в аморфное состояние в отличие от исходного полимера (рис. 2).

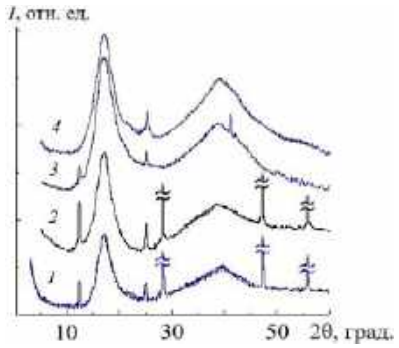


Рисунок 1. Дифрактограммы вулканизатов, содержащих 0.5 (1, 2), 1 (3) и 3 мас. % Д-ДТ (1), Н-ДТ (2-4) и 35 мас. % фторида кальция (1, 2)

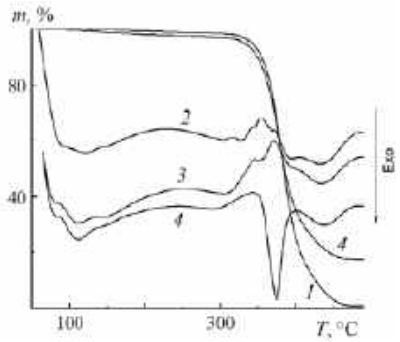


Рисунок 2. Синхронные ТГА (1,4) и ДСК-термограммы (2-4) смесей цис-1,4-полиизопрена с 10 (2) и 30 мас. % белой сажи (3, 4) с разной предысторией

Литература

1. Соколова Л.В. Исследование структурных переходов цис-1.4-полиизопрена // Высокомолек. соед. – А. 1987. – Т. 29. – № 8. – С. 1731-1736.
2. Соколова Л.В. Особенности высокотемпературных переходов в полимерах // Пластич. массы. – 2006. – № 5. – С. 13-18.
3. Соколова Л.В. Гибкость макромолекул и структурообразование в аморфных полимерах // Высокомолек. соед. – А. 2017. – Т. 59. – № 4. – С. 318-330.
4. Соколова Л.В. Изучение структуры природного и синтетического цис-1.4-полиизопренов методом ИК-спектроскопии // Высокомолек. соед. – Б. 1994. – Т. 36. – № 10. – С. 1737-1749.

УДК 677.494.7

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ С УПОРЯДОЧЕННОЙ СТРУКТУРОЙ

Луканина К.И., Волков Д.А., Шарикова Н.А., Шариков Р.В., Григорьев Т.Е.
[1] *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»*
E-mail: Lukanina_KI@nrcki.ru

Ключевые слова: электроспиннинг, лиофилизация, технический углерод, хитозан, целлюлоза.

В последнее время стремительно возрастает интерес к электропроводящим полимерным материалам с разной архитектурой, при этом в равной степени приоритетными являются два подхода: разработка технологии переработки электропроводящих полимеров, имеющих значительные технологические ограничения, и создание электропроводящих композиционных материалов. В свою очередь при получении композитов, исследуются возможности поверхностной модификации или иммобилизации проводящего наполнителя в структуре полимерной матрицы. Электропроводящие полимерные материалы находят применения в различных сферах деятельности: от биотехнологии до тканевой инженерии. Например, электропроводящие композиты на основе биосовместимых полимеров с природными наполнителями представляются перспективными материалами для выращивания нервных тканей, требующих электростимуляции в процессе культивирования нейронов или для создания имплантируемых биосенсоров. Несмотря на значительный интерес исследователей, остается ряд проблем, связанных с тонкой настройкой функциональных свойств электропроводящих полимерных материалов и отладкой технологии их получения и производства изделий на их основе. Отдельным вопросом, требующим рассмотрения, является упорядоченность структуры электропроводящего материала: ориентация полимерных волокон или ламеллярных пор в губке. Таким образом, в данной работе рассмотрены высокопористые электропроводящие композиционные материалы на основе природных полимеров [1] (хитозана и диацетат целлюлозы) содержащие функциональные наполнители на основе технического углерода и коллоидного серебра.

В данной работе представлены исследования физико-механических и электропроводящих характеристик материалов полученных методом лиофильной сушки и «реверс» электроспиннинга [2]. В качестве полимерной основы выбраны: хитозан и диацетат целлюлоза, природные полимеры, обладающие адекватной биосовместимостью и требуемыми прочностными характеристиками. В качестве электропроводящего наполнителя выбраны технический углерод и коллоидное серебро. Метод лиофилизационной сушки позволяет получать высокопористые материалы (97-99% пористости) с контролируемой ориентацией пор, так как технология градиентной заморозки обеспечивает направленный рост кристаллов растворителя. Метод «реверс» электроспиннинга позволяет обеспечивать контролируемую укладку полимерных волокон за счет модификации приемного коллектора. Приемный коллектор выполнен в форме четного количества приемных электродов, на которые попарно подается напряжение в противофазе.

На основании проведенных исследований сделан вывод о потенциальном применении электропроводящих полимерных материалов в зависимости от их морфологии, физико-механических характеристик и проводимости.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РНФ 21-13-00321 по теме «Деформационное поведение биоразлагаемых матриксов различного типа при механических нагрузках».

Литература

1. Lukanina K.I., Grigoriev T.E., Krasheninnikov S.V., Mamagulashvilli V.G., Kamyshinsky R.A., Chvalun S.N. Multi-hierarchical tissue-engineering ECM-like scaffolds based on cellulose acetate with collagen and chitosan fillers // Carbohydrate Polymers. – 2018. – V. 191. – P. 119–126.
2. Rebrov I.E., Lukanina K.I., Grigoriev T.E., Chvalun S.N. Enhanced electrospinning: Multi-level fiber alignment by control of electrohydrodynamic jet motion for tissue engineering // Chemical Engineering Journal. – 2021. – V.418. – P.126561.

УДК 544.032.4; 546.865.31

ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ФОСФОРНОКИСЛЫМ МЕЖФАЗНЫМ СЛОЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ

Лупицкая Ю.А., Захарьевич Д.А., Ярошенко Ф.А., Филоненко Е.М.
Челябинский государственный университет
E-mail: lupitskaya@gmail.com

Ключевые слова: гетерогенные системы, развитая межфазная граница, гидрофосфаты металлов, полисурьмяная кислота, протонпроводящие мембраны, электрохимические топливные элементы.

В настоящее время актуальным направлением исследований в области водородной энергетики является разработка низко- и среднетемпературных топливных элементов с целью их практического применения в качестве альтернативы традиционным источникам тока. В этой связи научный интерес представляет поиск новых функциональных материалов, обладающих ионообменными свойствами, селективностью к различным ионам и высокой протонной проводимостью при низких температурах [1], что обусловлено перспективами развития электрохимических источников энергии для портативных устройств.

Среди различных типов топливных элементов преобладают низкотемпературные, выполненные на основе протонпроводящих ионообменных мембран типа Нафион (их аналог - МФ-4СК). Так, на сегодняшний день на мировом рынке им соответствует свыше 90% продаж. Однако несмотря на широкое практическое применение и высокий спрос, такие материалы имеют ряд недостатков, в частности, ограниченный интервал рабочих температур, снижение протонной проводимости при низкой влажности, отравление каталитического слоя СО содержащимся в топливе и др. Существующие недостатки препятствуют скорейшему развитию крупномасштабного производства топливных элементов и их повсеместному внедрению. Модификация различными добавками уже существующих и разработка способов синтеза нового класса протонпроводящих материалов в виде композитов с высокопроводящим межфазным слоем (интерфейсом), характеризующимся увеличенной концентрацией подвижных носителей заряда за счет поверхностной химической реакции между компонентами композита позволят оптимизировать свойства подобных мембран.

Особое внимание исследователей привлекли композиционные материалы, одним из компонентов которых является протонный проводник, помещенный в матрицу, обеспечивающую стабильность его химического (фазового состава) и/или выступающую в роли донора различных дефектов. Первые исследования показали не только перспективность такого подхода, но и поставили вопросы, касающиеся механизма увеличения проводимости и способов управления ею. К числу известных протонных проводников следует отнести полисурьмяную кислоту (ПСК), которая практически не растворима в воде и является хорошим катионообменником [2].

В работе проведено комплексное исследование композитов, образующихся при осаждении гидрофосфатов металлов из раствора на поверхность частиц полисурьмяной кислоты и ее производных. В результате взаимодействия компонентов на межфазной границе формируется граничный слой с составом близким к фосфорной кислоте, дополнительно обогащенный протонами. Полученные композиционные материалы характеризуются протонной проводимостью, значение которой на два порядка превышает проводимость чистой полисурьямной кислоты.

Благодарности
Работа выполнена при поддержке "Фонда поддержки молодых ученых" (ФПМУ-2022).

Литература

1. Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Низко- и среднетемпературные протонпроводящие электролиты // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53. – № 3. – С. 241-251.
2. 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 541.128+547.915

ПОЛУЧЕНИЕ ЖЕСТКИХ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ТАЛЛОВОГО МАСЛА

Львова Е.О., Васильева С.Ю., Насакин О.Е., Кольцов Н.И.
Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова
E-mail: vasiljeva75@yandex.ru

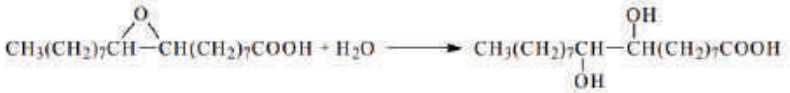
Ключевые слова: талловое масло, эпоксидирование, гидроксилирование, свойства, жесткий пенополиуретан.

Пенопоиуретаны (ППУ) используются практически во всех сферах современной жизни, в том числе в качестве утеплителя и шумопоглощающего слоя при строительстве зданий, сооружений. Индустрия полиуретанов проявляет все больший интерес к полиолам, полученным из различных типов натуральных масел [1]. Натуральные масла являются продовольственными культурами и, таким образом, являются сырьем первого поколения. Это означает, что производство этих полиолов конкурирует с производством продуктов питания. Дистиллированное талловое масло (ДТМ) может решить эту проблему, так как является отходом производства целлюлозы — переработки лесной биомассы, а не сельскохозяйственным продуктом. Одним из недостатков таллового масла, является наличие непредельных двойных связей в жирных и смоляных кислотах и отсутствие гидроксильных групп, которые необходимы для реакции с полиизоцинатами при получении ППУ. В связи с вышеуказанным, в данной работе проводятся исследования по гидроксилированию ДТМ по методике близкой к публикации [2] и изучению свойств полученного продукта.

Процесс гидроксилирование проводили с хвойным талловым маслом (йодное число - 170 г I_2/100 г, кислотное число 140 г КОН/г и динамическая вязкость при температуре 25°С - 1680 сП.). Вначале проводили эпоксидирование таллового масла в присутствии перекиси водорода и муравьиной кислоты. Ход реакции эпоксидирования контролировали по изменению концентрации непредельных групп (йодного числа) и концентрации образовавшихся эпоксидных групп. В связи с тем, что в жирнокислотном составе таллового масла преимущественно содержится олеиновая кислота (до 28%), то ниже приведена реакция эпоксидирования олеиновой кислоты:

Содержание эпоксидных групп составило 9-12%.

На второй стадии производилось раскрытие окисиранового кольца в водной кислой среде.



Для изучения практического применения ГТМ для получения ППУ, готовился компонент А, состоящий из ГТМ (80 м.ч.), триэтаноламина (15 м.ч.), кремнийорганического пенорегулятора Пента 483 (3 м.ч.) и воды (2 м.ч.). Таким образом, был получен гидроксилсодержащий компонент А. В качестве компонента Б использовали полиизоцианат (ПИЦ) марки Wannate PM-200 на основе дифенилметан-4,4'-диизоцианата с содержанием изоцианатных групп 32 %. Компонент Б брали в количестве (130 м.ч.). Для получения ППУ смесь из компонентов А и Б тщательно перемешивали с помощью верхнеприводной мешалки со скоростью 100 об/мин в течение 20 секунд.

Полученный ППУ имеет следующие свойства: кажущаяся плотность 65 кг/м^3, коэффициент теплопроводности – 0,029 Вт/(м×К), прочность при 10 % деформации сжатия – 2,3МПа, водопоглощение - 4,2 %. Согласно требованиям и стандартам, предъявляемым к жестким ППУ [3], полученный ППУ на основе ГТМ превосходит по прочности ППУ промышленных марок той же плотности, но имеет большее водопоглощение, что вероятно связано с большим содержанием в структуре ППУ открытых пор, что вероятно оптимально скажется на их теплоизолирующих и шумопоглощающих свойствах.

Литература

1. F. Cherubini. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals // Energy Conversion and Managemen. -2010. -V. 51.- № 7.- P. 1412 – 1421.
2. Картавцев П.А., Перегудова П.А., Перелыгина И.Э., Х.С. Шихалиев Х.С. Получение эпокси- и дигидроксипроизводных поверхносно-активных веществ на основе подсолнечного масла //Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. -2015.-№4. -С.19-22.
3. Гравит М.В., Кулешин А.С., Беляева С.В. Национальные стандарты для жестких напыляемых PUR и PIR пен // Строительные материалы. -2017.- № 10. -С. 58–64..

УДК 541.64: 546.26

ВЛИЯНИЕ МУЛЬТИФРАКТАЛЬНОСТИ СТРУКТУРЫ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ИХ СВОЙСТВА

Магомедов Гас.М.[1], **Долбин И.В.**[2]
[1]*Дагестанский государственный педагогический университет*
[2]*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*
E-mail: i_dolbin@mail.ru

Ключевые слова: нанокомпозит, карбид кремния, мультифрактальность, степень усиления.

Ранее было показано [1], что основным отличием полимерных нанокомпозитов от микрокомпозитов (композитов с наполнителем микронных размеров) является повышение фрактальной размерности $d_f^н$ структуры нанокомпозита по сравнению с d_f матричного полимера, тогда как для микрокомпозитов выполняется условие d_f=const. Изменение $d_f^н$ обусловлено формированием в нанокомпозитах высокомодульных межфазных областей, которые являются таким же армирующим элементом их структуры, как и собственно нанонаполнитель. Указанный эффект можно описать моделированием структуры нанокомпозита как массового мультифрактала в координатах D_q-q, где D_q – обобщенные размерности Реньи, q - индекс, принимающий целочисленные значения в интервале -∞÷+∞, а на практике обычно выбирают интервал -40÷+40. Одной из наиболее важных характеристик такого мультифрактала является параметр «скрытой упорядоченности» $\Delta_к$, который определяется следующим образом [1]:

$$\Delta_к = D_{-40} - D_{40}, \quad (1)$$

где D_{-40} и D_{40} – обобщенные размерности Реньи при q, равном соответственно -40 и +40.

Очевидно, что для монофрактала все размерности D_q равны (D_q=d_f), а диаграмма D_q-q, которая для мультифрактала имеет сигмоидальную форму, вырождается в прямую линию и в этом случае $\Delta_к$=0 [1].

Оценить параметр $\Delta_к$ можно с помощью следующего уравнения [1]:

$$d_f^н = d_f + 0{,}33\Delta_к^{1/2}. \quad (2)$$

Зависимость отношения $E_н/E_м(\Delta_к)$, где $E_н$ и $E_м$ – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно (отношение $E_н/E_м$ принято называть степенью усиления нанокомпозита) для дисперсно-наполненных нанокомпозитов полиэфиркетон/карбид кремния (ПЭК/SiC) показала линейный рост $E_н/E_м$ по мере увеличения $\Delta_к$, т.е. по мере повышения мультифрактальности структуры нанокомпозита:

$$\frac{E_н}{E_м} = 1{,}0 + 8{,}4\Delta_к. \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что для нанокомпозитов ПЭК/SiC величина $E_н/E_м$>1,0 достигается только для мультифрактальных структур, а максимальная величина $E_н/E_м$=9,4 реализуется при $\Delta_к$=1,0.

Таким образом, показано, что структура полимерных нанокомпозитов является мультифракталом. Повышение параметра «скрытой упорядоченности», т.е. степени мультифрактальности, приводит к улучшению механических свойств нанокомпозитов.

Литература

1. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. – М.: Наука, 2009. – 278 с.

УДК 541.64: 546.26

ПЕРКОЛЯЦИОННАЯ МОДЕЛЬ УСИЛЕНИЯ ГИБРИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Магомедов Гус.М.[1], **Долбин И.В.**[2]
[1]*Дагестанский государственный педагогический университет*
[2]*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*
E-mail: i_dolbin@mail.ru

Ключевые слова: нанокомпозит, органоглина, волокно, межфазные области, теория перколяции, усиление.

Гибридными обычно называют композиты, наполненные двумя и более типами наполнителей. Авторы [2] использовали усиление полиамида-6 (ПА-6) короткими стеклянными (СВ) и углеродными (УВ) волокнами, а также органоглиной – Na^+-монтмориллонитом (ММТ), т.е. микро- и нанонаполнителем. При содержании СВ и УВ 30 масс. % они получили увеличение модуля упругости таких гибридных нанокомпозитов более чем в 10 раз.

Рассмотрим физические основы такого значительного усиления ПА-6 указанным способом. Как известно [2], отношение $E_н/E_м$, где $E_н$ и $E_м$ – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно (отношение $E_н/E_м$ принято называть степенью усиления нанокомпозита), можно определить в рамках теории перколяции следующим образом [2]:

$$\frac{E_н}{E_м} = 1 + 11(\varphi_н)^a , \quad (1)$$

где $\varphi_н$ – объемное содержание наполнителя, a – перколяционный показатель, который определенным образом зависит от структуры нанокомпозита.

Для полимерных композитов межфазные области являются таким же армирующим элементом их структуры, как и собственно наполнитель. Поэтому было сделано предположение, что в рассматриваемых гибридных нанокомпозитах показатель a является функцией относительной доли межфазных областей $\varphi_{мф}$. Построение зависимости a от $\varphi_{мф}^{1/2}$ (с целью ее линеаризации) показало линейное снижение a по мере роста $\varphi_{мф}^{1/2}$, что дается следующим уравнением:

$$a = 1{,}60 - 1{,}72\varphi_{мф}^{1/2} . \quad (2)$$

Из уравнения (2) следует, что в отсутствие межфазных областей ($\varphi_{мф}$=0) показатель a=1,60 и такой материал является истинным микрокомпозитом. Для композитов ПА-6/СВ и ПА-6/УВ a=0,423-0,731 и такой композит относится к промежуточному типу этих материалов, т.е. он усиливается и наполнителем, и межфазными областями. Гибридные нанокомпозиты ПА-6/ММТ/СВ и ПА-6/ММТ/УВ имеют значения a в интервале 0,216-0,590 и они близки к истинным нанокомпозитам, которые усиливаются в основном межфазными областями (для них $\varphi_{мф}$=0,433-0,751).

Таким образом, показано, что для гибридных композитов с нанокомпозитной матрицей степень усиления контролируется содержанием межфазных областей. Применение такой матрицы определяет качественное изменение типа композита и его переход в класс нанокомпозитов.

Литература

1. Wu S.-H., Wang F.-Y., Ma C.-C.M., Chang W.-C., Kuo C.-T., Kuan H.-C., Chen W.-J. Mechanical, thermal and morphological properties of glass fiber and carbon fiber reinforced polyamide-6 and polyamide-6/clay nanocomposites // Mater. Lett. – 2001. – V. 49. - № 3. – P. 327-333.
2. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. – М.: Наука, 2009. – 278 с.

УДК 617-7: 678

РАЗРАБОТКА БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ИЗ ПОЛИЛАКТИДА ДЛЯ ХИРУРГИЧЕСКИХ ШОВНЫХ НИТЕЙ

Малафеев К.В.[1, 2], **Москалюк О.А.**[3], **Юдин В.Е.**[1,2], **Попова Е.Н.**[2], **Иванькова Е.М.**[2], **Суслов Д.Н.**[4]
[1] *Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого*
[2] *Институт Высокомолекулярных соединений РАН*
[3] *Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта*
[4]*Российский научный центр радиологии и хирургических технологий им. акад. А. М. Гранова*
E-mail: kostya_malafeev@mail.ru

Ключевые слова: полилактид, композитные нити, хитин, серебро, биодеградация, in vivo тест.

Создание биорезорбируемых нитей для медицинского применения является актуальной задачей современной науки о биоматериалах [1]. Помимо применения в медицине в качестве шовного хирургического материала, нити могут использоваться для получения различных стентов и сеток. Однако, сегодняшние реалии требуют наличия новых свойств от биоматериалов таких как выход лекарственных средств, регулирование срока резорбции, антибактериальность, улучшенные механические характеристики и т.д. [2]. Существуют различные способы придания полимерным нитям новых свойств: разработка новых химических соединений, химическая или физическая модификация уже готовых материалов и создание композиционных материалов, которые содержат несколько веществ различной природы.

Авторами получены композитные нити на основе ПЛА с добавлением хитиновых нанофибрилл исходных и модифицированных полиэтиленгликолем (ПЭГ) и медицинского препарата «Повиаргол», который представляет собой композицию из высокодисперсного серебра и поливинилпирролидона. Структура наполнителей, механические свойства, надмолекулярная структура нитей описаны в статьях [3,4].

В результате работы было показано, что модификация хитиновых нанофибрилл полиэтиленгликолем (ХН-ПЭГ) и добавление их в количестве 5 масс.% в ПЛА увеличивает механическую прочность и одновременно скорость in vivo биорезорбции таких нанокомпозитных ПЛА нитей. Также показано, что введение 1 масс.% Повиаргола в ПЛА для получения нитей по расплавному методу обеспечивает антибактериальную активность против *Staphylococcus aureus* у полифиламентных биорезорбируемых нитей на основе ПЛА, а также приводит к увеличению механической прочности биорезорбируемых мононитей на 20%. Было выяснено, что прототипы хирургических нитей на основе композитов из ПЛА с добавлением 1 масс.% Повиаргола или 5 масс.% ХН-ПЭГ не приводят к осложнениям при ушивании мышечной ткани в районе белой линии живота, а также способствую формированию более эластичного рубца.

Таким образом было показано, что композитные нити на основе ПЛА и наполнителей в виде нанофибрилл хитина, модифицированных ПЭГ и Повиаргола обладают повышенной скоростью биорезорбции in vivo, и способствуют образованию более эластичного послеоперационного рубца.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 19-73-30003

Литература

1. Добровольская И.П., Юдин В.Е., Попрядухин П.В., Иванькова Е.М. Полимерные матрицы для тканевой инженерии. — СПб. : Издательско-полиграфическая ассоциация университетов России, 2016. - 224 с.
2. Nicolae A., Grumezescu A.M. Polymer fibers in biomedical engineering // Materials for Biomedical Engineering: Biopolymer Fibers. Elsevier, 2019. P. 1–20.
3. Malafeev K.V. et al. Study of Physicomechanical Properties of Composite Fibers Based on Polylactide and Modified Chitin Nanofibrils // Polymer Science - Series A. 2020. Vol. 62, № 3.
4. Malafeev K.V. et al. The Influence of Biodegradable Dispersed Fillers Obtained by Spray Drying on the Mechanical Properties of Polylactide Fibers // Nanotechnol Russ. 2020. Vol. 15, № 7–8.

УДК 675.043.84:547.97

МЕТАЛЛООГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ И КАТИОНОВ МЕДИ

Мамардашвили Г.М.
Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН
E-mail:gmm@isc-ras.ru

Ключевые слова: металлопорфирины, хелатные циклы, металлоорганические каркасы (MOF), пленочные металлоорганические каркасы (SURMOF), сенсоры.

Дизайн металлоорганических каркасов (MOF) в виде пленок на поверхности является активно развивающейся областью химии полимеров. Одним из подходов к созданию пленочных пофириновых MOF (SURMOF) является самоорганизация функционализированных порфиринов в закрепленные на твердой поверхности монослои. Путем восходящей сборки компонентов на поверхности кварцевых пластинок, обработанных оксидом графена (GO), получены порфириновые монослои состоящие из мономерных пофириновых фрагментов с четырьмя и шестью хелатными группами.

В качестве мономерных фрагментов был использован 5,10,15,20-тетра-[4-амино-(4´-амино-2-пиридил-5-метиленоксифенил)]-порфирин (H_2P2), полученный по методике [1], и его Co(II) и Zn(II) комплексы, способные связывать катионы меди (за счет образования пятичленных хелатных циклов) по четырем направлениям и Sn(IV)-комплекс с тиразиновыми (L1) и октопаминовыми (L2) аксиальными лигандами - по шести направлениям. Изучены процессы полимеризации H_2P, ZnP, CoP и $SnP(L)_2$ с катионами Cu^{2+} в водных средах. Растворимые и нерастворимые в водных средах продукты полимеризации исследованы комплексом физико-химических методов. Получены порфириновые монослои состоящие из мономерных пофириновых фрагментов с четырьмя и шестью хелатными группами. Послойная самосборка SURMOF порфиринатов олова(IV) на поверхностных слоях GO контролировалась по ЭСП. Первой стадией сборки является формирование слоя шаблона, который непосредственно прикреплен к поверхности и на котором происходит дальнейшая самосборка SURMOF снизу вверх. Спектральная картина последовательной послойной самосборки следует регулярной зависимости изменения интенсивности поглощения от химического состава осажденного слоя. Поглощение увеличивается линейно с количеством собранных слоев порфирина, что свидетельствует о равномерном последовательном увеличении количества нанесенного материала. В зависимости от структуры пленок флуоресцентные свойства порфиринатных макроциклов могут как сохраняться, так и усиливаться. Так, в металло-координированных пленках $[SnP(OH)_2\text{-}Cu]_4$, $[SnP(L1)_2\text{-}Cu]_4$ и $SnP(L2)_2\text{-}Cu]_4$, на слое GO порфиринатные фрагменты в целом сохраняют свои флуоресцентные свойства.Для монослоев на чистом GO флуоресценция во всех случаях очень слабая. Эмиссия осажденных пленок увеличивалась с увеличением количества слоев до тех пор, пока пленка не становилась слишком толстой и ее прозрачность не начинала уменьшаться. Рентгеноструктурные исследования показали, что свежеприготовленные пленки SURMOF имеют структуру в плоскости, отличную от структуры, полученной с помощью объемного синтеза, что свидетельствует о влиянии поверхностно-индуцированной сборки на структурные параметры системы на основе порфирина.

Исследованы сенсорные свойства полученных металлокоординированных пленок на основе сетчатых 2D-полимеров ($[ZnP\text{-}Cu]_n$ и $[CoP\text{-}Cu]_n$) по отношению к имидазол-содержащим фармацевтическим препаратам (метродиназол, гистамин) и NO. Выявлены механизмы формирования пофириновыми олигомерами и SURMOF спектральных откликов на присутствие субстратов в средах различной природы, установлены концентрационные пределы обнаружения аналита в жидкой и газовой фазах. Чувствительность предлагаемых SURMOF (сдвиг полос и изменение их интенсивности в видимой области спектров поглощения) охватывает широкий диапазон измеряемых концентраций аналита, что позволяет рассматривать полученные монослои металлопорфириновых координационных полимеров в качестве эффективных сенсорных материалов, способных формировать аналитический сигнал за счет химического взаимодействия рецептора с молекулами субстрата. Оптимизация структуры ячеек сетчатых 2D и 3D полимеров, исследованных в работе, и их энергетические параметры были определены методом DFT с набором B3LYP/3-21G.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект № 22-23-00018.

Литература

1. Soares, A. R. M., Martínez-Díaz, M. V., Bruckner, A., Pereira, A. M. V. M., Tomé, J. P. C., Alonso, C. M. A., Guldi, D. M. Synthesis of NovelN-Linked Porphyrin−Phthalocyanine Dyads // Organic Letters.– 2007. – V. 9 – №8. – P.1557–1560.

УДК 675.043.84:547.97

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ SN(IV)-ПОРФИРИНА, ПОЛУЧЕННЫЕ ХЕЛАТИРОВАНИЕМ ЕГО АКСИАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ С CU(II)

Мамардашвили Н.Ж.
Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН
E-mail: ngm@isc-ras.ru

Ключевые слова: Sn(IV)-порфирины, аксиальные лиганды, *бис*-хелатные циклы, олигомеры, полимеры.

Металлокоординационные полимеры представляют собой гибридные материалы, состоящие из ионов или кластеров металлов, связанных между собой жесткими органическими молекулами (тектонами). Упорядочивание компонентов в трех измерениях, возможность использования тектонов различной природы и размеров, а также динамические свойства каркасов придают координационным полимерам уникальные люминесцентные, нелинейно-оптические, окислительно-восстановительные, магнитные, сорбционные, каталитические, ионно-обменные, сенсорные и другие свойства. Молекулы тетрапирролов благодаря своему строению и уникальным физико-химическим и фотофизическим характеристикам, в частности фотоактивности, оптоэлектронным и электрохимическим свойствам, являются чрезвычайно перспективными объектами для конструирования металлокоординационных полимеров различного назначения. Известно, что металлокомплексы порфиринов и порфириноидов способны к селективному обратимому связыванию молекул субстрата и, таким образом, могут быть использованы для построения супрамолекулярных систем различных размеров и архитектуры.

Целью данной работы было получение новых гибридных координационных олигомеров и 1D-полимеров с хелатирующим связыванием аксиальных комплексов Sn(IV)-порфиринов [*бис*-тиразин-Sn(IV)-5,10,15,20-(4-сульфонатофенил)порфирин (I) и бис-диаминогидрохинон-Sn(IV)-5,10,15,20-(4-сульфонатофенил)порфирин (II)] с катионами Cu^{2+}. Комплексы I и II использовались в качестве тектонов, координирующих катионы Cu^{2+}. Такие лиганды обладают способностью образовывать устойчивые хелатные циклы с катионами d-металлов за счет одновременного взаимодействия катиона металла с реакционными центрами лигандов различной природы (кислород гидроксигруппы и азот аминогруппы). Цепная олигомеризация *бис*-аксиальных комплексов Sn(IV)-порфиринов $[SnP(L)_2]$ через катионы Cu^{2+} обеспечивается одним катионом меди, образующим два стабильных пятичленных хелатных кольца с аксиальными лигандами, принадлежащими соседним порфиринатам. Результатом такой олигомеризации является образование стабильных наночастиц (по сравнению с менее стабильными олигомерами, которые могут быть образованы четырех- или шестичленными хелатными кольцами на основе катионов меди), размеры и свойства которых зависят от природы аксиальных лигандов и соотношения концентраций аксиальных комплексов Sn(IV)-порфиринов и катионов d-металлов.

Полученные порфириновые полимеры, образованные пятичленными хелатными кольцами с Cu^{2+}, являются устойчивыми соединениями в нейтральных средах. Конкретный состав продуктов взаимодействия зависит от соотношения концентраций реагентов. Если при эквивалентном соотношении концентраций реагентов основными продуктами являются димеры порфиринов, то избыток Cu^{2+} приводит к образованию более крупных олигомерных массивов порфиринов. Растворимые продукты хелатирования *бис*-аксиальных комплексов Sn(IV)-тетра-(сульфонатофенил)порфиринов с Cu^{2+} представляют собой координационные олигомеры порфиринов с различным числом тетрапиррольных фрагментов (от 2 до 6). Более крупные олигомеры в процессе олигомеризации выпадают в осадок. Структура синтезированных полипорфириновых массивов исследована методами ЯМР ^{1}H-, ИК- и электронной спектроскопии, масс-спектрометрии, ЭПР, элементного анализа и квантово-химических расчетов. Данные масс-спектрометрии, элементного анализа и термического анализа свидетельствуют о процессах олигомеризации. Образование пятичленных хелатов тирозина и диаминорезорцина с Cu^{2+} подтверждено данными ЭПР, 1H ЯМР, УФ-вид, ИК. Методом диффузионно-упорядоченной DOSY-спектроскопии определен состав продуктов реакции полимеризации между Sn(IV)-порфириновыми аксиальными комплексами и Cu^{2+}. Поученные координационные олигомеры и полимеры представляют собой интерес для создания т.н. «хемо-чувствительных» (т.е. избирательно взаимодействующих с другими химическими веществами в качестве рецепторов, сенсоров или фотокатализаторов) или «размеро-чувствительных» (т.е. способных выполнять функции разделения, хранения и транспортировки агрессивных, токсичных или взрывоопасных газов и веществ различной природы) материалов, функциональные свойства которых контролируются количеством мономерных фрагментов в полипорфириновых массивах.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект № 22-23-00018.

УДК 544.25

ВЕЗИКУЛЫ ИЗ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АМФИФИЛОВ

Марясевская А.В., Анохин Д.В., Иванов Д.А.
Институт проблем химической физики РАН
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
E-mail: alina.maryasevskaya@yandex.ru

Ключевые слова: полимерные везикулы, самосборка, капсулирование лекарственных средств.

Комплексообразование полимерных цепей низкомолекулярными амфифильными лигандами посредством нековалентных взаимодействий является распространенным способом создания наноструктурированных надмолекулярных структур. Из-за несовместимости между полимером и неполярной частью лигандов эти комплексы самоорганизуются в структуры, демонстрирующие микрофазное разделение, в частности, такие материалы образуют везикулы, например, липоплексы, которые самоорганизуются в многослойную структуру, состоящую из чередующихся слоев нуклеиновых кислот и липидов.

В данной работе была изучена самосборка комплекса блок-сополимера PDMAEA-*b*-PNIPAM с клинообразной амфифильной кислотой в объеме и в водных суспензиях. Структура этого комплекса представляет собой бислои лигандов с частично пересекающимися алкильными хвостами и головными группами, связанными с полимерной цепью PDMAEA, рис.1(а). В водной суспензии эти комплексы образуют стабильные моно- и мультиламеллярные везикулы, которые были исследованы методами ДСР, малоуглового рентгеновского рассеяния (рис.1(б)), крио-ПЭМ (рис.1(в)) и атомно-силовой микроскопии (рис.1(г)). Было обнаружено, что структура комплекса в стенках везикул аналогична структуре в объеме, где полимерные цепи расположены между бислоями, образованными молекулами лиганда. Наличие в лиганде азофрагмента делает систему чувствительной к УФ-излучению, а термочувствительного PNIPAM, в качестве одного из полимерных блоков, может вызывать коллапс везикул и высвобождение их содержимого. Варьирование степени нейтрализации данных комплексов не приводит к изменению конформации основной цепи полимера, таким образом, наличие большого количества свободных сайтов связывания позволит включать различные функциональные молекулы в структуру везикул. Данный подход будет применен для разработки высокоэффективных векторов для доставки лекарственных препаратов.

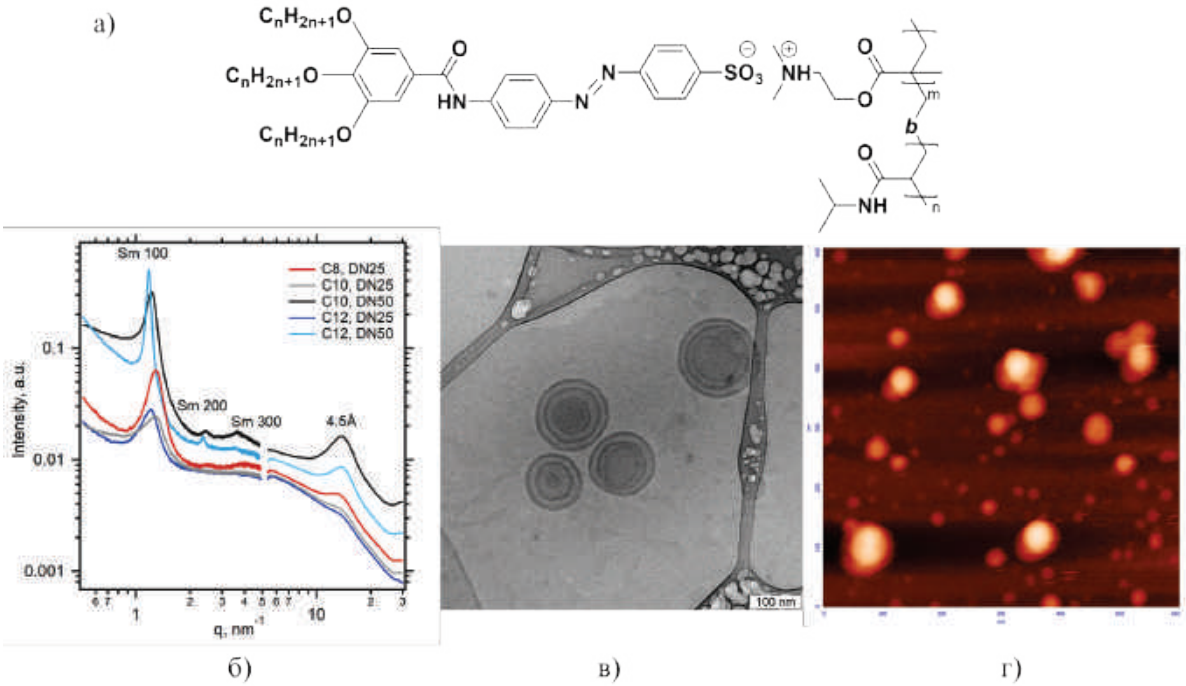


Рисунок 1. Комплекс блок-сополимера PDMAEA-*b*-PNIPAM

Благодарность
Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А19-119101590029-0).

УДК 678

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ ПОЛИЭФИРНОЙ ПРИРОДЫ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИЛАКТИДА

Масталыгина Е.Е., Тюбаева П.М., Киселёв Н.В., Попов А.А.
Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова
Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН
E-mail: elena.mastalygina@gmail.com

Ключевые слова: биоразлагаемый полиэфир, полимолочная кислота, полилактид, пластификация, поликапролактон, полибутиленадипаттерефталат.

На сегодняшний день поли(лактид) (поли(молочная кислота), ПЛА) является наиболее крупнотоннажным биоразлагаемым полимером, используемым для различных сфер применения. ПЛА обладает высокой прочностью и модулем упругости, однако, характеризуется хрупкостью [1]. Для придания ПЛА гибкости и расширения температурного диапазона переработки применяют различные подходы к пластификации, в частности, используют компаундирование с более гибкими полимерами [2].

В работе исследовали возможности пластификации ПЛА марки Revode 195 (Zhejiang Hisun Biomaterials) сложными полиэфирами гидроксикарбоновых кислот: поли(капролактоном) (ПКЛ) (600C, Shenzhen ESUN Industrial) и поли(бутилен адипат/терефталатом) (ПБАТ) (TH801T, Shanghai Hengsi New Material Science). Получали плёнки толщиной 170-180 мкм из смесей ПЛА с 10-40 мас.% пластифицирующего полимера (ПКЛ или ПБАТ) с помощью техники формования из раствора. ПЛА растворяли в дихлорметане с помощью магнитной мешалки при 400-500 об/мин и 30-35°C в течение 1 часа. Далее к раствору ПЛА добавляли ПКЛ или ПБАТ и производили смешение в течение 1 часа. Концентрация растворяемых компонентов составляла 12 г/ 100 мл растворителя. Полученные смесевые растворы отливали в стеклянные чашки Петри с последующим кондиционированием при 25±2°C до полного испарения растворителя.

Было показано, что гомогенной структурой характеризовались образцы с содержанием ПКЛ и ПБАТ до 20 мас.%, включительно. Далее наблюдалось расслоение компонентов смеси с образованием многочисленных дефектов (рис. 1), в связи с различным кристаллизационным поведением полимеров.

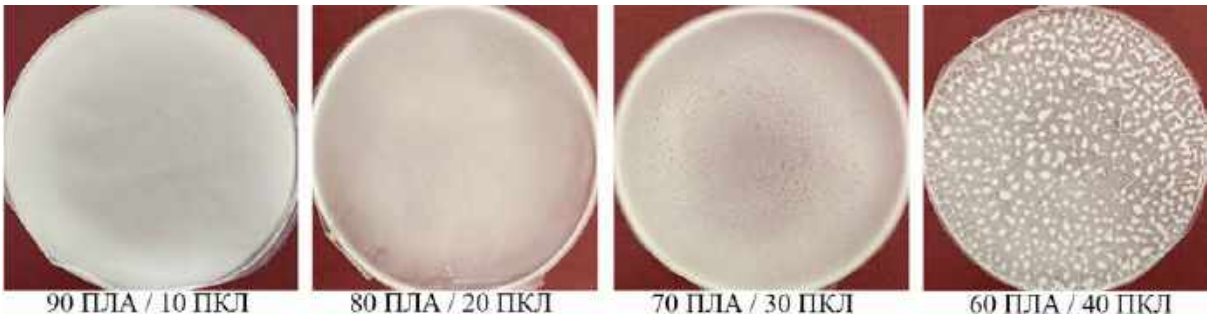


Рисунок 1. Плёночные образцы смесей ПЛА/ПКЛ, полученные формованием из раствора

Влияние ПКЛ и ПБАТ на структуру ПЛА изучали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и анализа деформационно-прочностных свойств при растяжении. Было показано уменьшение удельной теплоты плавления (с 38 до 34-35 Дж/г) и температуры плавления (с 173,1 до 170,9°C) ПЛА при добавлении 20 мас.% ПКЛ/ПБАТ. Относительное удлинение при разрыве плёночных образцов увеличивалось на 19% при введении в смесь 10 мас.% пластифицирующего полимера и на 51% при введении в смесь 20 мас.% относительно чистого ПЛА.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (МК-3573.2022.1.3, «Создание биоразлагаемых полимерных материалов для медицинских трубок на основе полимолочной кислоты и адипиновых производных»). Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования РЭУ им. Г.В. Плеханова.

Литература

1. Van De Velde K., Kiekens P. Biopolymers: Overview of several properties and consequences on their applications // Polymer Testing. – 2002. – V. 21. – № 4. – P. 433-442.
2. Farah S., Anderson D.G., Langer R 2016 Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications – A comprehensive review // Advanced Drug Delivery Reviews. – 2016. – V. 107. – № 15. – P. 367-392.

УДК 66.081.6

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОСАДИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ПЛОСКИХ АСИММЕТРИЧНЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИСУЛЬФОНА

Матвеев Д.Н., Бахтин Д.С., Василевский В.П.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
E-mail: dmatveev@ips.ac.ru

Ключевые слова: полимерная плоская мембрана, полисульфон, инверсия фаз, морфология, газопроницаемость.

Свойства асимметричных полимерных мембран непосредственно связаны с ее морфологией. Структура мембран, получаемых методом инверсии фаз, в основном определяется термодинамическими и кинетическими факторами. Термодинамические аспекты инверсии фаз во многом определяются конкретной системой полимер/растворитель/осадитель, для исследования которой требуется построение тройных фазовых диаграмм. Данные диаграммы важны для определения термодинамически предпочтительных фазовых переходов, которые могут произойти в полимерном растворе во время процесса образования мембраны [1]. На основании этих данных выбирается состав формовочного раствора и осадителя. В то же время, кинетика фазового разделения определяет скоростью протекания процесса фазового распада [1]. Следовательно, кинетика напрямую влияет на выбор параметров проведения процесса получения мембраны. Все это, в свою очередь, обеспечивает реализацию термодинамически предпочтительных фазовых переходов в получении желаемой морфологии мембраны.

Для понимания термодинамики процесса осаждения мембран были получены трехкомпонентные фазовые диаграммы системы полимер/растворитель/осадитель, где в качестве растворителя использовался N-метилпирролидон (МП). В качестве осадителей использовали воду, этанол и изопропанол. Было показано, что вода - значительно более жесткий осадитель, чем этанол и изопропанол, для системы ПСФ/МП. Так для осаждения раствора ПСФ/МП с концентрацией полимера 26 масс.% необходимо воды в 5,5 и 6,0 раз меньше, чем этанола и изопропанола, соответственно.

Плоские пористые мембраны из полисульфона (ПСФ) были получены методом инверсии фаз способом мокрого формования из формовочного раствора, где МП использовался в качестве растворителя и полиэтиленгликоль со средней молекулярной массой 400 г/моль (ПЭГ-400) – в качестве порообразующей добавки. В качестве осадителей были выбраны вода, этанол, изопропанол, водно-спиртовые смеси этанол/вода (20/80, 50/50, 80/20) и изопропанол/вода (20/80, 50/50, 80/20). Транспортные свойства плоских мембран из ПСФ были исследованы измерением газопроницаемости по индивидуальным газам (He, N2, O_2, CO_2). Геометрию и структуру полученных мембран из ПСФ исследовали методом сканирующей электронной микроскопии.

Было установлено, что с уменьшением силы осадителя снижается проницаемость по всем исследуемым газам, разделительные свойства при этом улучшаются. Максимальная проницаемость наблюдается для плоской ПСФ мембраны, когда осадителем являлась вода: проницаемость P/l (CO2) = 19,6 $м^3/(м^2 \cdot час \cdot атм)$. Однако эта мембрана демонстрирует худшие показатели идеальной селективности по паре газов He и CO_2: α (He/CO_2) составляет 2,3. Максимальное значение α (He/CO_2) демонстрируют мембраны, когда в качестве осадителя использовались этанол и изопропанол: 3,2 и 3,1, соответственно. Установлено, что по мере уменьшения жесткости осадителя наблюдается тенденция в сторону уменьшения размеров и количества макропустот в поддерживающем слое ассиметричной мембраны. В случае увеличения концентрации этанола в осадителе губчатая структура подложечного слоя у получаемых мембран начинает наблюдаться, когда его концентрация достигает 50 масс.% в воде. В случае изопропанола такая структура наблюдается при его концентрации 80 масс.% в воде.

Полученные в ходе работы данные будут использованы для создания асимметричных пористых половолоконных мембран из ПСФ, устойчивых к трансмембранным давлениям до 30 атм и оптимальных для создания на их основе композиционных газоразделительных мембран [2].

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90236.

Литература

1. Van de Witte P., Dijkstra P.J., van den Berg, J.W.A., Feijen J. Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation // Journal of Membrane Science. - 1996. Vol. 117 (1-2), 1–31.
2. Matveev D.N., Vasilevsky V.P. Influence of Spinneret Dimensional Parameters on Gas Separation Properties of Polysulfone Hollow Fiber Membranes // Key Engineering Materials. - 2021. – Vol. 899. – P. 451-455.

УДК 66.081.6-278

НОВЫЙ МЕТОД НЕПРЕРЫВНОГО СКАНИРОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН

Матвеев Д.Н., Борисов И.Л., Кутузов К.А., Василевский В.П.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
E-mail: dmatveev@ips.ac.ru

Ключевые слова: экспресс метод, пористая структура, электрические поля высокой напряженности, полимерные половолоконные мембраны.

Важной практической и фундаментальной проблемой при создании полимерных пористых половолоконных мембран является исследование их пористой структуры и обнаружение «дефектов» или крупных пор по длине мембраны. Известные методы порометрии не могут решить эту проблему. Поэтому важной задачей мембранной науки является реализация метода непрерывного сканирования сформованной половолоконной мембраны по всей ее длине с выявлением проблемных участков для их более детального исследования по прицельно отобранным образцам. В данной работе предложен новый вариант измерительной части электропорометрической установки, описанной нами ранее в работе [1]. Важно подчеркнуть, что новый вариант установки позволяет непрерывно исследовать протяженные участки половолоконной мембраны. Демонстрация возможности нового метода электропорометрии продемонстрирована на образцах половолоконных мембран из полисульфона (ПСФ) с различной пористой структурой: пальцевидной и губчатой.

Образцы половолоконных мембран из ПСФ с различной пористой структурой получали методом инверсии фаз с подачей внутрь жидкого капилляра полимерного раствора различных осадителей: дистиллированная вода или смесь изопропанол/вода (50/50). Сформованное полое волокно, пройдя по приемным роликам через осадительные ванны с водой, наматывалось на приемный барабан [2]. Основу измерительной части электропорометрической установки составляет система из двух подвижных роликов, обеспечивающих плотное огибание исследуемой мембраной конического ручья неподвижного полуролика с имеющимся в его верхней части тонким каналом с коронирующим электродом. Ток в цепи измерительного электрода контролируется микроамперметром. Кинематически устройство сблокировано с блоком намотки установки получения половолоконных мембран [2], обеспечивающим управляемую смотку сухой мембраны с катушки хранения на сухой приемный барабан установки. Количественные параметры электрического поля измерительной части установки выбирались из соображений эффективной и стабильной работы устройства в стандартных условиях. Коронный разряд формировался системой "игла-плоскость" с отрицательным коронирующим острием. Рабочее напряжение устройства выбиралось из соображений безопасности возникновения искрового разряда, стабильного зажигания короны и возможности надежного контроля тока коронного разряда. Контролируемым параметром в предлагаемой схеме является ток коронного разряда, величина которого сигнализирует о нарушении морфологической однородности исследуемой мембраны.

Половолоконные мембраны из ПСФ были исследованы на лабораторной электропорометрической установке при непрерывном сканировании по длине образца половолоконной мембраны при высоком напряжении 15 кВ. Длина каждого образца половолоконной мембраны с различной пористой структурой составляла 100 метров. У данных половолоконных мембран предложенным методом электропорометрии были обнаружены дефекты, природа которых затем исследовалась с применением сканирующей электронной микроскопии. Было установлено, что результаты, полученные предложенным методом электропорометрии, коррелируют с данными, полученными с применением современных разрушающих методов анализа морфологии мембран (СЭМ). Таким образом, разработанный метод электропорометрии может эффективно использоваться в качестве экспресс-метода для исследования однородности пористой структуры половолоконных мембран на протяженных участках с геометрической локализацией возможных дефектов.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00814.

Литература

1. Matveev D.N., Borisov I.L., Vasilevsky V.P. New Express Method of Non-Destructive Controlling of the Porous Structure of Asymmetric Membranes // Key Engineering Materials. - 2021. – Vol. 899. – P. 456-462.
2. Матвеев Д.Н.,.Кутузов К.А, Василевский В.П. Влияние постфильерной вытяжки на морфологию половолоконных мембран из полисульфона // Мембраны и Мембранные Технологии. - 2020. – Т. 10. - № 6. – С. 373-379.

УДК 547.639.5+541.64

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ХЕМОСЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ГЕКСАМЕРОВ 1,4-ДИЗАМЕЩЕННОГО БЕНЗОЛА

Махмутова Л.И., Шурпик Д.Н., Стойков И.И.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова
E-mail: lays_9393@mail.ru

Ключевые слова: олигомеры, супрамолекулярная химия, имидазолы, поликонденсация.

Развитие хемосенсорных технологий приводит к созданию новых решений в области иммунологического тестирования или создания стимул-отзывчивых динамических систем для адресной доставки лекарственных средств [1]. В основе работы большинства современных хемосенсорных систем лежит способность к связыванию молекулами-рецепторами биологических субстратов (белки, молекулы РНК, ДНК, лекарственные препараты или биозагрязнители) [2-4], что в свою очередь приводит к изменению электрохимического сигнала, который затем анализируется. В связи с этим поиск соединений, способных к управляемому взаимодействию с биосубстратами, является актуальной задачей.

Нами был предложен и реализован one-pot синтез ациклического аналога пиллар[6]арена - гексамера 1,4-бис(2-бромэтокси)бензола, содержащего в своём составе шесть замещённых гидрохиноновых фрагментов. Полученный целевой продукт обладает флуоресцентыми свойствами, с максимумом испускания при 450 нм. На основе ациклического аналога пиллар[6]арена был синтезировано его водорастворимое производное, содержащее полярные имидазолиевые фрагменты. Было установлено, что флуоресценция полученных продуктов обусловлена эффектом агрегационно-индуцированной эмиссии. Данный факт подтверждает наличие самоассоциатов гексамеров как в органической, так и в водной средах (D = 141 нм, PDI=0.26). Изучено взаимодействие водорастворимого продукта с бычьим сывороточным альбумином. Методом спектрофотометрического титрования были установлены стехиометрия образующихся ассоциатов (2:1) и константы ассоциации ($K_{1:1}$ = 5165.8 M^{-1}, $K_{2:1}$ = 102334.2 M^{-1}).

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

Литература

1. Ganguly, S. Microwave assisted green synthesis of Zwitterionic photolumenescent N-doped carbon dots: An efficient ‘on-off’ chemosensor for tracer Cr(+6) considering the inner filter effect and nano drug-delivery vector / S. Ganguly, P. Das, S. Das, U. Ghorai, M. Bose, S. Ghosh, M. Mondal, A.K. Das, S. Banerjee, N.C. Das // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2019. – V. 579. – Reg. 123604.
2. Sarveswari, S. Thiocarbohydrazide based Schiff Base as a Selective Colorimetricand Fluorescent Chemosensor for Hg^{2+} with “Turn-Off” Fluorescence Responses/ R. Bhaskarand S. Sarveswari// Chemistry Select- 2020.- № 5. - P.4050–405.
3. Timothy E. Glass. Development of a Fluorescent Chemosensor for the Detection of Kynurenine/ L.Jessica Klockow, E. Timothy Glass // Org. Lett.- 2013.-№15.- V.2. - P. 235–237.
4. Yang, J. Highly selective ratiometric peptide-based chemosensors for zinc ions and applications in living cell imaging: a study for reasonable structure design/ J. Yang, H. Rong, P. Shao, Ya. Tao, J. Dang, P. Wang, Yu. Ge, J. Wu , Dan Li// J. Mater. Chem. B.- 2016.- V.4.- P. 6065-6073

УДК 541.6

НЕКОТОРЫЕ ПАРАДОКСЫ НАНОТЕХНОЛОГИИ В ПОЛИМЕРНОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

Машуков Н.И.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
E-mail: mnurali@mail.ru

Ключевые слова: парадокс, ПЭВП, нанокомпозиционный полимерный материал НКПМ, ультрадисперсная металлическая среда, физико-химические свойства.

Ультрадисперсное состояние вещества (УДС) представляется как переходное состояние от ассоциатов «считанных» атомов (молекул) к компактному конденсированному массивному материалу [1]. Фундаментальной особенностью такого перехода можно считать термодинамическую неравновесность переходных систем УДС из-за «неклассического поведения-конфликта» между поверхностными, приповерхностными и внутренними атомами. Поскольку в «конфликте» участвуют квазиколичества тех и др. атомов, то для достижения компактного конденсированного состояния формируется колебательный спектр различных фракций с переменными амплитудами и частотой. При достижении определенной (критической) дисперсности системы в силу уравнивания числа поверхностных и внутренних атомов, а также относительного равенства поверхностной и внутренней энергий частицы (Es=Uвн), появляется выраженный дисбаланс в амплитудах и частотах колебаний между поверхностными атомами (в них колебания происходят с большей амплитудой и меньшей частотой) и атомами в объеме. В результате частицы, попадающие в дисбаланс, становятся метастабильными, а система переходит в термодинамически неравновесное состояние. Поведение наносистемы УДС (атомных и молекулярных структур) в термодинамически неравновесном состоянии настолько отличается от поведения массивных материалов, что УДС иногда называют «пятым агрегатным состоянием вещества». Последнее обстоятельство порождает в теории и практике нанотехнологии и наноматериалов немало «серых и темных пятен», в том числе вызывающих тревогу у исследователей и технологов, и требующих разумного объяснения [2]. Проявлением таких обстоятельств является ряд парадоксов, увиденных автором. Один из них приведен ниже.

Парадокс. Что случилось с НКПМ состава (ПЭВП+УДС), где УДС=Fe/FeO и получена термолизом по схеме:

$$FeC_2O_42H_2O \xrightarrow{T} 2H_2O\ Fe + FeO + CO + CO_2 + 2H_2O)?$$

Хронология событий.

В процессе исследовательской работы были постадийно выполнены следующие операции:

1. свежие порошки ПЭВП и УДС тщательно перемешаны;
2. смесь загружена в канал капиллярного вискозиметра ИИРТ для определения показателя текучести расплава ПТР и выдержана при T=190ºC в течение 6 мин. при перемешивании;
3. далее, в процессе измерения ПТР наблюдается резкое повышение вязкости расплава. Расплав выходит из канала ИИРТ-а очень медленно, хотя по ГОСТу для ПЭВП ПТР=6-7 г/10мин. Повышается нагрузка на расплав с 5 кгс до 21,6 кгс. Расплав не выходит из ИИРТ-а;
4. к нагрузке ИИРТ-а в 21,6 кгс автор добавляет собственный вес (95 кгс). Расплав не вытекает из капилляра;
5. ничего не понятно. Еще 25 мин. ожидания;
6. через 25 мин. выбираю силой капилляр из канала цилиндра ИИРТ-а вместе с НКПМ в конденсированном состоянии;
7. НКПМ с трудом выходит кольцами из канала цилиндра и рассыпается в порошок с потерей всех свойств полимерного материала (?!).

Наблюдаемый эффект можно было бы объяснить конкурирующими процессами деструкции и структурирования ПЭВП. Но в свежий ПЭВП, достаточно стабильный при этих условиях сам по себе, добавлен свежеприготовленный эффективный стабилизатор-модификатор - УДС (Fe/FeO)! Разумный ответ не найден.

Литература

1. Mashukov, N.I. The Effect of “Double” Nanotechnology as a Tool for Regulation of Physicochemical Properties in the Development of Crystallizing / N.I. Mashukov, A.M. Kharaev, R.Ch. Bazhevaa, R.A. Kharaeva // Polymer Nanocomposites. Polymer Science. Series D. - 2020. - Vol. 13, No. 2. - P. 201–205.
2. Mashukov, N.I., Kharaev, A.M., Kyarov, A.A., Bazheva, R. Ch. Mechanisms of Formation of Macrodynamic Thermal Properties of Crystallizing Polymer Nanocomposites. PolymerScience. Series D. - 2019. - Vol. 12, No. 3. - P. 305–310.

УДК 546.711, 538.214

СТАБИЛЬНОСТЬ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПЭВП КАК СЛЕДСТВИЕ АДАПТИВНЫХ СВОЙСТВ

Машуков Н.И., Кяров А.А.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
E-mail: mnurali@mail.ru

Ключевые слова: ПЭВП, адаптивные свойства, наномодификатор, напряжение растяжения.

В последние десятилетия в полимерном материаловедении взят курс на создание мультифункциональных материалов, необходимых в энергетике, машиностроении, электротехнике, электронике, микро-, нано- и оптоэлектронике, медицине и т.д. Основой послужила концепция «умных» адаптивных материалов (“smart materials”), приспосабливающихся к изменениям внешних условий (термо- и фотоокислительной деструкции, влажности среды, воздействие циклических механических, электромагнитных и др. полей). Важным с точки зрения ресурса эксплуатации материала является сохранение (иногда и улучшение) исходного комплекса свойств в течение длительного срока эксплуатации в условиях реализации адаптивных свойств [1]. Основным компонентом такого комплекса являются механические характеристики. В связи с этим в данной работе приведены результаты сравнительного анализа состояния напряжения растяжения σ_p 2-х образцов: ПЭВП промышленного и ПЭВП+ Fe/FeO через 35 лет (рис. 1).

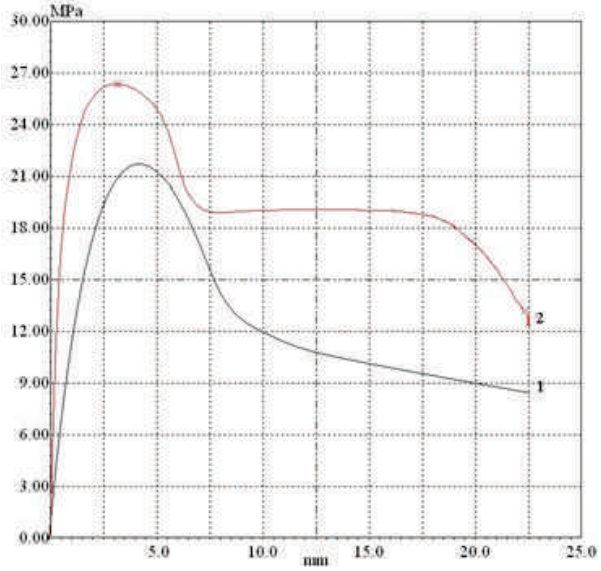


Рисунок 1. Кривые «напряжение-деформация» образцов после 35 лет хранения в естественных условиях: ПЭВП промышленный (1) и ПЭВП+ Fe/FeO (2)

Ресурс эксплуатации ПЭВП+ Fe/FeO определяется выражением: $\tau=\kappa l^2[Z]/D_0\, e^{13\lambda рм}\, [O_2]_o+\tau'$ (А), где: τ - время жизни образца ПЭВП+0,05%Z; к-стехиометрический коэффициент~1,0; l-толщина материала; Z-стабилизатор-модификатор Fe/FeO; D_0 - коэффициент диффузии кислорода в полимер; λ-доля аморфной фазы полимера; $[O_2]_0$-концентрация растворенного кислорода в полимере; τ'- время жизни немодифицированного полимера. Анализ данных рисунка, в интерпретации выражения (А), показывает повышенную длительную стабильность σ_p нанокомпозита ПЭВП+ Fe/FeO (2) по сравнению с промышленным образцом (1). Основным «агрегатором» наблюдаемых эффектов является наномодификатор Fe/FeO, обеспечивающий резкое понижение диффузионных факторов (см. выражение А) в аморфной фазе, что ингибирует термо- и фотоокислительную деструкцию. Важным элементом является также переход ламелярных кристаллитов из разноразмерных (до 400-800 Å) к усредненным (400-500) [1].

Литература

1. Машуков Н.И. Адаптивные свойства дисперсно-наполненных кристаллизующихся термопластичных нанокомпозитов / XVII Международная научно-практическая конференция. Новые полимерные композиционные материалы. Сборник статьей. Нальчик, 2021. - С. 153.

УДК 541.6

ЭФФЕКТ СИНЕРГИЧЕСКИХ КОМБИНАЦИЙ АНТИОКСИДАНТОВ РАЗЛИЧНОГО МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ ПРИ СТАБИЛИЗАЦИИ ТЕРМОПЛАСТОВ

Машуков Н.И.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
E-mail: mnurali@mail.ru

Ключевые слова: ПЭВП, антиоксидант, синергизм, ингибирование, термоокислительная деструкция.

В процессах хранения, переработки и эксплуатации полимерные материалы подвергаются воздействию факторов внешней среды, приводящих к ухудшению исходных свойств. Основным разрушительным фактором является термоокислительная деструкция (ТОД). В настоящее время существует множество способов торможения и нивелирования ТОД путем введения в полимер специальных химических веществ – стабилизаторов, без которых нельзя эксплуатировать изделия из термопластов. В этом отношении основной задачей технологов является подбор эффективной системы стабилизаторов, способной блокировать процессы ТОД. Существуют 2 концепции ингибирования термоокислительного старения:

1. цепной механизм, при котором стабилизаторы-ингибиторы обрывают свободно-радикальные цепные реакции окисления путем дезактивации активных радикалов ($R\cdot$, $RO\cdot$, $RO_2\cdot$) с образованием малоактивных продуктов: $ROO\cdot + IH \rightarrow ROOH + I\cdot$, где I - ингибитор. В качестве ингибиторов окисления используют антиоксиданты: ароматические амины АМАО и фенолы ФАО с разветвленными алкильными заместителями;

2. нецепное ингибирование ТОД акцепторами кислорода: $Z+O_2 \rightarrow$ инертные продукты, где Z - антиоксидант-акцептор кислорода. Этот метод отличает научная обоснованность, превентивность, универсальность и прогнозирование на основе количественных критериев. Стабилизаторы (они же и модификаторы) это ультрадисперсные частицы УДС переходных металлов и их оксиды низшей валентности, получаемые из соответствующих органических солей металлов.

Синергическое сочетание 2-х типов антиоксидантов (I+УДС) проявляет повышенное синергическое действие при стабилизации различных классов полимеров (рис. 1).

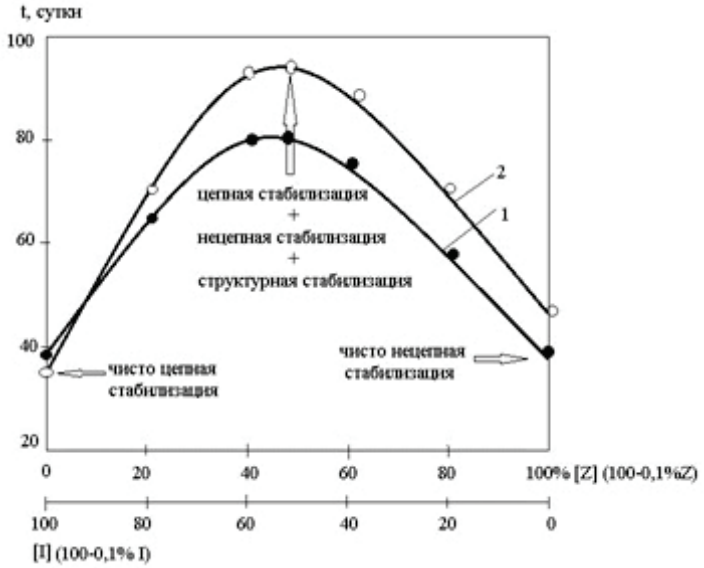


Рисунок 1. Зависимость индукционного периода термостабильности t ПЭВП от времени термостарения при 80ºС и состава синергического сочетания [I]/[Z]

На рис. 1 кривая 1 - оценка по значениям показателя текучести расплава ПТР, кривая 2 - оценка по значениям ударной вязкости по Шарпи Ар. За индукционный период термостабильности t принято время, соответствующее отклонению значений ПТР и Ар на +/- 15% от исходного. Из рисунка следует выраженный эффект синергизма при совместном использовании I+Z.

Литература

1. Mashukov, N.I. The Effect of “Double” Nanotechnology as a Tool for Regulation of Physicochemical Properties in the Development of Crystallizing / N.I. Mashukov, A.M. Kharaev, R.Ch. Bazhevaa, R.A. Kharaeva // Polymer Nanocomposites. Polymer Science. Series D. - 2020. - Vol. 13, No. 2. - P. 201–205.

УДК 677.494.745.32

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ 4-МЕТИЛМОРФОЛИН N-ОКСИДА НА СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Медведева С.С.[1], Томс Р.В. [1,2], Гервальд А.Ю. [1], Черникова Е.В. [2,3], Куличихин В.Г. [2], Прокопов Н.И.[1], Плуталова А.В.[3], Голубев Я.В.[2]

[1] МИРЭА – Российский Технологический Университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

[2] Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

[3] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: svetlana.sergeevna.m@mail.ru

Ключевые слова: ПАН-прекурсор, 4-метилморфолин N-оксид.

Основным сырьём для производства углеродных волокон служит прекурсор, получаемый на основе сополимеров акрилонитрила (ПАН-прекурсор). Важную роль в формованиии ПАН волокна играет растворитель, используемый для приготовления прядильного раствора. В последние годы в качестве растворителя ПАН предложено использовать 4-метилморфолин N-оксид (ММО), который широко применяется в производстве целлюлозного волокна в качестве растворителя. Он представляет собой твёрдое вещество при комнатной температуре, самой распространённой товарной формой которого является его моногидрат с температурой плавления около 70 °С. Преимуществом использования ММО является то, что данный растворитель можно восстановить из загрязненной воды на 99,5 %, что делает производство более экологичным.

Цель данной работы исследовать ММО как растворитель при полимеризации АН и изучить свойства полученного продукта.

Впервые проведена полимеризация АН в ММО в присутствии ДАК при 80 °С. Концентрацию ММО варьировали от 2 до 50 мас%. Показано, что с увеличением содержания ММО до 10 мас% конверсия АН снижается, при этом с дальнейшим увеличением содержания ММО конверсия возрастает и достигает максимального значения 54 % при 50 мас% ММО в системе. Установлено, что во всем диапазоне концентраций ММО вызывает снижение ММ полимера. При содержании ММО в исходной смеси 10 мас% и выше значение ММ полимера не изменяется и остается равным ~ 1000 Да. При этом продукт с содержанием ММО больше 10 мас% представляет собой твёрдое вещество черного цвета. Анализ полимеров методом ИК-спектроскопии показал, что появление окраски связано с циклизацией нитрильных групп. Установлено, что отношение количества циклизованных нитрильных групп к нециклизованным растёт с увеличением содержания ММО.

Анализ термического поведения полимеров методом ДСК позволил установить, что при содержании ММО больше 10 мас% происходит резкое уменьшение экзотермического пика, соответствующего процессу циклизации. На практике явление практически полного отсутствия пика наблюдается в том случае, если образец ПАН перед исследованием является предварительно циклизованным.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что начиная от содержания ММО 10 мас% и выше продукт синтеза представляет собой частично циклизованый олигомер, который переходит в вязкотекучее состояние уже при 100 °С. Методом ТГА было обнаружено, что при нагревании масса образца падает линейно от температуры 150 до 500 °С, а остаточная зольность составляет 55-60 %.

Эксперименты показали, что при сополимеризации АН с виниловыми мономерами, например, метакрилатом, стиролом, акриловой кислотой, винилацетатом и акриламидом с концентрацией от 15 до 20 мол% также образуются олигомерные продукты с ММ ~1000 Да.

Предварительные результаты показывают, что олигомерный ПАН, полученный в ММО, не влияет на термическое поведение высокомолекулярного ПАН, но может быть перспективным в качестве пластифицирующей добавки при формовании ПАН-волокна.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 17-79-30108-П).

УДК 661.183.2

СИНТЕЗ НОВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СМЕСИ ПОЛИМЕРНЫХ ПРЕКУРСОРОВ

Меметова А.Е.[1], Зеленин А.Д.[1], Меметов Н.Р.[1], Герасимова А.В.[1] , Бабкин А.В.[2] , Нескоромная Е.А.[3]
[1] Тамбовский государственный технический университет
[2]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
[3] Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет»
E-mail: Anastasia.90k@mail.ru

Ключевые слова: нанопористый материал, полимерный прекурсор, активация, пористая структура, полимеризация.

Углеродные нанопористые материалы (НУМ) можно получить из различных прекурсоров (например, торф, ископаемые угли, сельскохозяйственные отходы и др.), активируя их с помощью парогазовой или химической активации [1, 2]. Однако, сложный состав и структура данных прекурсоров затрудняют понимание процесса формирования текстуры НУМ и не позволяют установить взаимосвязь между условиями проведения синтеза и их структурой, которая определяет их свойства, в частности сорбционные. В связи с этим, актуальной задачей является получение НУМ из полимерного сырья с известным составом и структурой, что позволит в дальнейшем выяснить механизм образования текстуры НУМ и синтезировать углеродные материалы с заданными свойствами.

Целью работы было получение нового полимерного прекурсора и исследование влияния температуры и времени его активации на пористые свойства углеродного материала.

В данном исследовании образцы НУМ были синтезированы из полимерного сырья (смеси фурфурола, гидрохинона и уротропина). Изучено влияние массового соотношения исходных компонентов на свойства получаемого НУМ и найден оптимальный состав тройной системы фурфурол - гидрохинон - уротропин. Изучено влияние условий и параметров процесса синтеза на структуру НУМ.

Влияние времени активации (от 0.5 до 5.0 часов) на площадь поверхности по БЭТ и объем пор НУМ было изучено при постоянных температуре активации 750°С и соотношении активирующего агента к прекурсору 2.5:1, соответственно. S_{BET} и V_T увеличились с 2823.906 до 3029.477 м^2/г и с 1.129 до 1.213 см^3/г, соответственно, при увеличении времени активации от 0.5 до 1 часа. Данный рост S_{BET} и V_T может происходить из-за реакции KOH с прекурсором, приводящей к образованию новых микромезопор. Активация, длительностью более 1 часа, приводит к практически неизменным параметрам S_{BET} и V_T.

Влияние температуры активации (от 500 до 800°С) на площадь поверхности по БЭТ и объем пор НУМ было изучено при постоянных времени активации 1 ч и соотношении активирующего агента к прекурсору 2.5:1, соответственно. S_{BET} и V_T увеличились с 1283.995 до 3029.477 м^2/г и с 0.476 до 1.231 см^3/г, соответственно, при увеличении температуры активации от 500 до 750°С. Дальнейшее повышение температуры не оказывает влияния на S_{BET} и V_T. Однако, при 800°С V_{mic} значительно уменьшился, а V_{mes} увеличился, что может быть связано с расширением уже образованных пор и уменьшением образования новых. Подобные результаты были также представлены, например, в [3].

Таким образом впервые показана возможность получения НУМ с развитой микропористостью из смеси соединений (фурфурол, гидрохинон, уротропин), а также возможность регулирования текстурных характеристик данных материалов путем изменения условий синтеза (время и температура активации гидроксидом калия).

Благодарность
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00026.

Литература

1. Pallarés J., González-Cencerrado A., Arauzo I. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam // Biomass Bioenergy. – 2018. – v. 115. – pp. 64-73.
2. Sreńscek-Nazzal J., Kamińska W., Michalkiewicz B., Koren Z.C. Production, characterization and methane storage potential of KOH-activated carbon from sugarcane molasses // Industrial Crops and Products. – 2012. – v.47. – pp. 153-159.
3. Pallarés J., González-Cencerrado A., Arauzo I. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam // Biomass Bioenergy. – 2018. – v.115. – pp. 64-73.

УДК 546.650+535.371

НОВЫЕ БИОСОВМЕСТИМЫЕ ПОЛИМОДАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ $NaYF_4$: Eu^{3+}, Gd^{3+}

Мерещенко А.С., Бетина А.А., Булатова Т.С.
Санкт-Петербургский государственный университет
E-mail: a.mereshchenko@spbu.ru

Ключевые слова: люминесценция, редкоземельные элементы, тербий, иттрий, наночастицы, МРТ, микроскопия.

Методом гидротермального автоклавного синтеза впервые синтезированы микро и нанокристаллические частицы β-$NaYF_4$: Eu^{3+}, со-легированные ионами Gd^{3+} и Lu^{3+}. Данные соединения кристаллизуются в гексагональной сингонии, структурный тип β-$NaYF_4$. По данным РФА сделан вывод, что перечисленные ионы лантаноидов способны изоморфно замещать ион иттрия в кристаллической решетке. Образующиеся частицы имеют форму гексоганальных призм диаметром от 40 до 1200 нм в зависимости от состава. Выявлено, что добавки ионов европия и гадолиния приводят к уменьшению, в то время как добавки ионов лютеция – к увеличению размера частиц. Показано, что материалы состава β-$NaYF_4$: Eu^{3+}, Gd^{3+}/Lu^{3+} проявляют стоксовую люминесценцию. При возбуждении ультрафиолетовым светом длиной волны 393 нм в спектре люминесценции наблюдаются характеристичные узкие полосы иона европия; полосы люминесценции имеют максимумы 591, 615, 650 и 695 нм. Выявлено, что оптимальная концентрация ионов европия составляет 30% в матрице $NaYF_4$. Добавка небольшого количества ионов гадолиния или лютеция приводит к увеличению интенсивности люминесценции до 2.5 раз [1]. Исследована зависимость намагниченности от напряженности магнитного поля, показано, что данные частицы проявляют выраженные парамагнитные свойства. Вследствие того, что материалы состава β-$NaYF_4$: Eu^{3+}, Gd^{3+} проявляют как магнитные свойства, так и люминесцируют в видимой области, на основе полученных материалов в ближайшем будущем могут быть получены новые полимодальные агенты биовизуализации раковых опухолей с помощью люминесцентной микроскопии, рентгеновской люминесценции и магнитно-резонансной томографии. Перспективность данных веществ в качестве биомедицинских агентов обусловлена их уникальными оптическими и химическими свойствами, такими как низкая автофлуоресценция, высокое соотношение сигнал/шум, высокая глубина проникновения в биологические образцы, пониженная токсичность, в том числе фототоксичность, высокая химическая стабильность, высокие величины антистоксовых сдвигов, возможность управления люминесцентными и магнитными свойствами на стадии синтеза таких соединений, а также относительная легкость и быстрота синтетической процедуры.

С целью дальнейшего использования полученных материалах как полимодальных агенты биовизуализации, частицы $NaGd_{0.7}Eu_{0.3}F_4$ размером около 40 нм были стабилизированы в водном растворе с помощью различных поверхностно-активных веществ: поливинилпирролидон (PVP), лаурилсульфат натрия (SDS) и цетримониум бромид (CTAB). Методом светорассеяния определен средний размер частиц и поверхностный потенциал. Показано, что SDS и CTAB стабилизируют коллоидный раствор, в то время как немодифицированные частицы и частицы, модифицированные PVP агрегируют. При возбуждении коллоидных растворов УФ-светом длиной волны 393 нм в спектре люминесценции наблюдаются характеристичные узкие полосы иона европия в красной области спектра. Магнитная релаксивность коллоидных растворов сравнима с коммерческими контрастными препаратами для магнино-резонансной томографии. Оценка цитотоксического действия коллоидных растворов частиц $NaGd_{0.7}Eu_{0.3}F_4$ проведена на клеточных линиях HeLa и HEK 293. Полученные значения выживаемости клеток IC_{50} составляют более чем 30 мг/л, что свидетельствует о низкой цитотоксичности данных материалов. Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования частиц $NaGd_{0.7}Eu_{0.3}F_4$, модифицированных ПАВ в качестве контрастов для МРТ и красителей люминесцентной микроскопии в живых организмах.

Благодарности
Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и ««Термогравиметрические и калориметрические методы исследования»», «Криогенный отдел», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Магнитно-резонансные методы исследования». Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - докторов наук (МД-1191.2022.1.3)

Литература

1. Kolesnikov, I.E. The effect of Eu^{3+} and Gd^{3+} co-doping on the morphology and luminescence of $NaYF_4$:Eu^{3+}, Gd^{3+} phosphors / I.E. Kolesnikov, A.A. Vidyakina, M.S. Vasileva, V.G. Nosov, N.A. Bogachev, V.B. Sosnovsky, M.Y. Skripkin, I.I. Tumkin, E. Lahderanta, A.S. Mereshchenko // New J. Chem. - 2021. - Vol. 45. - PP. 10599–10607.

УДК 544, 541.6, 539.199, 539.2, 539.25, 544.777, 544.77.052.5

ПОЛИМЕРЫ С ФЕРРОЦЕНОМ И ТЕРПИРИДИНОМ В БОКОВЫХ ЦЕПЯХ И КОМПЛЕКСЫ НА ИХ ОСНОВЕ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ГИДРОДИНАМИКИ

Перевязко И.Ю., Микушева Н.Г., Губарев А.С., Лезов А.А., Цветков Н.В.
Санкт-Петербургский государственный университет
E-mail: n.mikusheva@spbu.ru

Ключевые слова: металлополимеры, металлополимерные комплексы, молекулярная гидродинамика, координационные связи, конформация макромолекул, ферроцен, терпиридин.

Полимеры, содержащие металлические координационные центры, находят применение, например, в (фото)каталитических, оптоэлектронных, нанотехнологических или биомедицинских приложениях. Они могут служить в качестве "умных" покрытий, самовосстанавливающихся материалов, использоваться в устройствах хранения энергии или даже в качестве биоразлагаемой упаковки. Было показано, что металлополимерные гидрогели обладают потенциалом использования в качестве перспективных абсорбентов антибиотиков. В качестве группы, образующей координационные связи с ионами металлов в полимерах для данного исследования выступает терпиридин, координационное число при этом может быть различным, вплоть до 9. Использование таких лигандов позволяет ожидать образование различных по конфигурации комплексов с различными ионами металлов, такими как Eu(III), Pd(II), Pt(II), и т.д. Для этих исследований были синтезированы гребнеобразные полимеры с терпиридином в боковой цепи.

С другой стороны, живой интерес представляют полимеры, содержащие в своем составе два различных металлических центра. Такие полимеры могут служить как прекурсорами для создания биметаллических наночастиц, так и представлять интерес сами по себе. В этом направлении многообещающим выглядит подход, когда полимерная цепь содержит в своем составе металлсодержащий сомономер (ферроцен или кобальтоцен) и мономер с терпиридиновой групой, способный присоединять ионы других металлов.

При этом синтез ферроцен-содержащих полимеров осложнен, обычно такие полимеры имеют очень низкую степень полимеризации и небольшой выход продукта. Схема синтеза, использованная для приготовления полимеров для данного исследования позволила получить методом РАФТ-полимеризации ферроцен-содержащие полимеры с молекулярной массой до 180 000 г/моль (только ферроцен в боковых цепях) или 250 000 г/моль (ферроцен и терпиридин в боковых цепях) [1, 2]. Приведены значения молекулярных масс, полученные комбинацией методов седиментации и динамического рассеяния света [2].

К методам классической молекулярной гидродинамики относятся такие методы как вискозиметрия, изотремическая диффузия, статическое и динамическое рассеяние света, скоростная седиментация, денситометрия. Комбинация этих методов позволяет определять молекулярные и конформационные характеристики исследуемых полимеров. Исследование полимеров проводятся в разбавленных растворах, что позволяет определять параметры отдельных макромолекул и, в нашем случае, отследить образование индивидуальных полимерных комплесов.

Таким образом в работе [2] определены молекулярные массы образцов полимеров и их равновесная жесткость, а в работе [1] детально изучено образование комплексов с ионами металлов Eu(III) и Pd(II) полимеров, содержащих терпиридин в боковой цепи: как гопомолимера, так и стат- и блок-сополимеров с ферроценом. Здесь интересно, что присутствие ферроцена не оказало влияние на характер роста комплекса, хотя абсолютные молекулярные массы пропорционально отличаются. Данные, полученные гидродинамическими методами, были наглядно дополнены исследованиями методом сканирующей электронной микроскопии. Был отмечен как видимый рост комплекса при изменении концентрации солей металлов, так и сохранение формы комплекса при изменении его размера, а также образование агломератов при определенных соотношениях концентраций полимера и соли.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 21-53-12034. Авторы благодарят Научный парк СПбГУ за предоставление доступа к оборудованию.

Литература

1. I. Perevyazko, N. Mikusheva, A. Lezov, A. Gubarev, M. Enke, A. Winter, U.S. Schubert, N. Tsvetkov Metallo-Supramolecular Complexation Behaviour of Terpyridine- and Ferrocene-Based Polymers in Solution – A Molecular Hydrodynamics Perspective // Polymers. – 2022. – T. 14. – 944.
2. A. Gubarev, A. Lezov, N. Mikusheva, I. Perevyazko, A. Senchukova, A. Lezova, A. Podsevalnikova, V. Rogozhin, M. Enke, A. Winter, U.S. Schubert, N. Tsvetkov Hydrodynamic Characteristics and Conformational Parameters of Ferrocene-Terpyridine-Based Polymers // Polymers. – 2022. – T. 14. – 1776.

УДК 547-304.1:54.057

РАЗРАБОТКА ПРИКЛАДНОГО МЕТОДА СИНТЕЗА 4,4'-(*М*-ФЕНИЛЕНДИОКСИ)-N-МЕТИЛФТАЛИМИДА – ПОЛУПРОДУКТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭФИРИМИДОВ

Мильто В.И.[2], Ножнин Н.А.[1], Тарасов А.В.[1], Рыбина Г.В.[1]
[1]*Ярославский государственный технический университет*
[2] *ООО ТехХим-Пром*
E-mail: nozhninna@ystu.ru

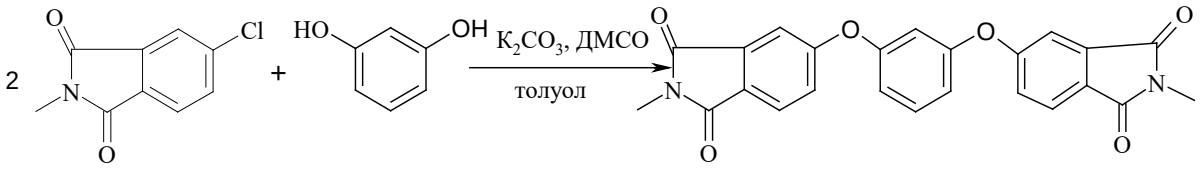
Ключевые слова: хлорфталимид, бисэфиримиды, полиэфиримиды.

Диангидриды ароматических тетракарбоновых кислот (ТКК) с оксидными мостиковыми звеньями используются как мономеры в синтезе полиэфиримидов (ПЭИ). Как известно, именно на получение мономеров приходятся основные затраты (до 70-80%) синтеза ПЭИ. Поэтому разработка эффективных методов получения ароматических ТКК с оксидными мостиками щелочным гидролизом замещенных диимидов, основанных на доступных и дешевых исходных реагентах, является актуальной задачей.

Замещение атома хлора в ароматических имидах имеет практические преимущества перед нитроимидами, функционализацию которых проводят реакцией нитрования с большим объемом кислотных стоков. Исходный 4-хлор-N-метилфталимид гораздо доступнее, его можно получить с высокой степенью чистоты из отечественного сырья хлорированием фталевого ангидрида гипохлоритом натрия с дальнейшей ангидридизацией хлорфталевой кислоты и имидизацией полученного хлорфталевого ангидрида метиламином.

Цель исследования – разработка препаративного синтеза бисэфиримидов из дешевого российского сырья, сокращение стадийности синтеза и экологичность процесса.

В настоящей работе представлены исследования реакции 4-хлор-N-метилфталимида (**I**) с резорцином (**II**). Реакцию проводили в среде ДМСО в присутствии карбоната калия по схеме:



Реакции контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol 254 (элюент бензол:уксусная кислота 6:1) и по выделению воды из зоны реакции. Структуры синтезированных соединений подтверждены данными ЯМР ^{1}H спектроскопии на спектрометре Varian Unity Plus (частота 400 MHz, внутренний стандарт ДМСО-d6), определением элементного состава на анализаторе CHN-1. Чистота продуктов подтверждена данными ТСХ (Silufol 254) и определением температуры плавления на приборе MPM-HV2.

Выполненные исследования показали, что за счет последовательного раскрытия и восстановления имидного цикла в исходном 4-хлор-N-метилфталимиде катион калия и анион гидроксила из поташа переходят в раствор. Гомогенные условия проведения реакции значительно снижают энергетический барьер при депротонизации резорцина с последующей генерацией феноксидов. Эти условия создают возможность проведения нуклеофильного замещения атома хлора в исходном имиде на феноксигруппу с получением конечного 4,4'-(*м*-фенилендиокси)-N-метилфталимида (**III**) с высоким выходом.

Разработка носит методологический характер и позволяет синтезировать бисэфиримиды замещением атома хлора в исходном имиде реакцией с другими бисфенолами в присутствии карбоната калия в апротонных диполярных растворителях, при этом не нужно предварительно получать бисфеноксиды и проводить реакцию в безводной среде, что значительно упрощает технологию процесса.

УДК 541.1

ГИБКИЕ ФОТОЛЮМИНОФОРЫ С РЕГУЛИРУЕМЫМ ЦВЕТОМ ЛЮМИНЕСЦЕЦИИ НА ОСНОВЕ ЛАНТАНИД-СОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИСИЛОКСАНОВ

Мирошниченко А.С.[1,2,3], **Паршина Е.К.**[1], **Дерябин К.В.**[1], **Мухин И.С.**[1,2,3], **Исламова Р.М.**[1]
[1]*Санкт-Петербургский государственный университет*
[2]*Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет РАН*
[3]*Национальный исследовательский университет ИТМО*
E-mail: anna.miroshnichenko.sergeevna@gmail.com

Ключевые слова: полисилоксаны, фотолюминесценция, металлополимерные комплексы.

Фотовозбуждаемые гибкие и самозаживляемые полимеры привлекают особое внимание исследователей в качестве материалов для передовых светоизлучающих покрытий. Лантанид-содержащие сополисилоксаны обладают люминесцентными свойствами и могут быть использованы для создания покрытий с регулируемым цветом излучения. В данной работе представлены красные, зеленые и голубые Eu^{3+}, Tb^{3+} и Tm^{3+}-бипиридиндикарбоксиамид-*со*-полисилоксаны (Ln-Bipy-PDMS), соответственно. Бипиридиновые лиганды обеспечивают получение координационно-насыщенных комплексов ионов лантанидов и высокую фотолюминесценцию в случае Eu^{3+} и Tb^{3+} (10.5% и 18.5% соответственно). Тонкие (100 мкм) пленки Ln-Bipy-PDMS являются преобразователями ультрафиолетового излучения, которые при наложении друг на друга позволяют получать желаемый цвет люминесценции в спектральном диапазоне от зеленого и желтого до красного. Свойства неавтономного самовосстановления позволяют превратить наложенные друг на друга пленки в «монолитный сэндвич» с требуемым цветом фотолюминесценции [1]. Полученные материалы могут найти применение в качестве фотолюминофоров при создании гибких светодиодов, а также в области светового дизайна и медицине [2–3].(Рисунок 1).

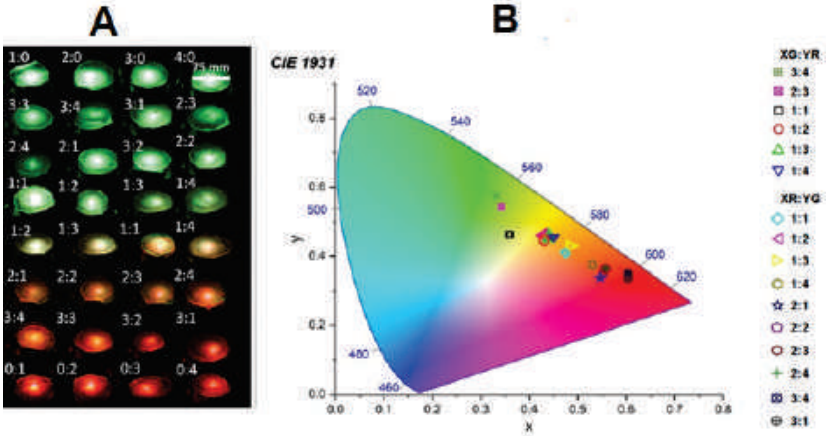


Рисунок 1. Оптические изображения наложенных друг на друга пленок Tb-Bipy-PDMS и Eu-Bipy-PDMS (A); диаграмма CIE 1931 промежуточных цветовых комбинаций пленок Tb-Bipy-PDMS и Eu-Bipy-PDMS (B). «XG:YR» относятся к комбинациям, состоящим из X зеленых (G) и Y красных (R) пленок.

Благодарности
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-19-00256). Также выражаем благодарность Ресурсным центрам СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследований», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества».

Литература

1. Miroshnichenko A. et al. Lanthanide(III)-incorporating polysiloxanes as materials for light-emitting devices//ACS Applied Polymer Materials. -2022. -Vol.4. -№4. -P. 2683–2690
2. Ranjan S. et.al. Luminescent Lanthanide Nanomaterials: An Emerging Tool for Theranostic Applications//Nanomed. -2015. -Vol. 10. -№ 9. -P. 1477–1491.
3. Xia Z. et.al. Progress in Discovery and Structural Design of Color Conversion Phosphors for LEDs // Progress in Materials Science. - 2016. -Vol. 84. -P. 59–117

УДК 677.014.2

ПЕРЕРАБОТАННЫЕ БУМАЖНЫЕ ОТХОДЫ КАК АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ ИСТОЧНИК ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ

Михаилиди А.М.[1], **Котельникова Н.Е.**[2]
[1] *Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна*
[2] *Институт высокомолекулярных соединений РАН*
E-mail: amikhailidi@yahoo.com

Ключевые слова: бумажные отходы, целлюлоза, гидрогели.

Бумажная макулатура является перспективным материалом для получения функциональных лигноцеллюлозных продуктов. Рациональная и щадящая окружающую среду утилизация макулатуры, особенно методами «зеленой химии», представляет большой экономический и экологический интерес. Ранее нами было показано, что бумажная макулатура может быть эффективно переработана для получения порошковых целлюлозных материалов [1]. Целью данного исследования было разработать экономически простой метод получения гидрогелей целлюлозы и охарактеризовать их физико-химические свойства.

В работе были использованы отходы упаковочного и фильтровального картона и бумаги, включая газетную и офисную. После предварительной термообработки в воде бумажные отходы подвергали растворению в смешанном растворителе N,N-диметилацетамид/хлориде лития [2]. Растворимость образцов в основном зависела от типа бумаги/картона, предварительной обработки и температуры растворения. Эта величина варьировалась для образцов в широком диапазоне от 21 масс.% до 99 масс.%. Газетная бумага имела наименьшую растворимость. Фильтровальный картон имел самую высокую растворимость, аналогичную для целлюлозы из твердых пород древесины, что связано с отсутствием примесей и наполнителей в его составе.

После удаления нерастворившейся части из полученных растворов (концентрация 0,3-1 вес. %) формировали устойчивые гели, регенерированные из растворов при комнатной температуре на воздухе. Путем многократных промывок и замещения растворителя водой получали супернабухшие гидрогели (ГГ). Часть ГГ были лиофильно высушены. Физико-химические свойства супернабухших и лиофилизированных ГГ (ЛФГ) изучали химическими методами (пористость и равновесное содержание воды (РСВ)) и с помощью рентгеновского анализа, ИК-Фурье спектроскопии и СЭМ.

Величины РСВ гидрогелей, полученных из картона, составляли до 4575 масс.%, для ГГ, полученных из бумаги, до 3720 масс.%. При этом ГГ сохраняли форму и оставались стабильными при хранении под слоем воды. Важной характеристикой ГГ, имеющей принципиальное значение для определения их функциональности, является пористость. Полученные ГГ проявляли высокую пористость, которая находилась в диапазоне 96,3-98,9%. Морфологию и микроархитектуру ЛФГ изучали с помощью СЭМ; было показано, что поверхность ЛФГ имела разупорядоченную структуру с хорошо развитой системой сквозных пор. Размеры пор ЛФГ, полученных из газеты (250–450 нм), были в основном меньше размеров пор ЛФГ, полученных из картона (30–4000 нм).

Анализ ИК-Фурье спектров показал: образцы исходных бумаги и картона имели полосы поглощения, характерные для целлюлозы I, но содержали небольшие количества лигнина и гемицеллюлоз. ГГ имели более высокую химическую «чистоту» и хорошее разрешение полос поглощения. В целом, спектры регенерированных образцов ГГ соответствовали полиморфной модификации целлюлозы I.

Набухшие ГГ и ЛФГ проявляли хорошую сорбционную способность по отношению к прямому красителю метиленовому голубому. Максимальная сорбционная способность ЛФГ, полученной из бумаги, составила 25,75 мг/г, а из картона - 21,37 мг/г. Для ГГ соответствующие значения составили 0,75 и 0,69 мг/г, однако эти значения сорбционной способности отнесены к 1 г ГГ, концентрация целлюлозы в котором менее 1 масс.%.

Таким образом, разработан малозатратный и эффективный способ получения гидрогелей из бумажной макулатуры. ГГ и ЛФГ имеют высокую пористость и обладают высокими сорбционными свойствами, что является перспективным для их использования в качестве адсорбентов и активных матриц.

Литература

1. Михаилиди А.М., Saurov Sh., Маркин В.И, Котельникова Н.Е. Функциональные материалы, полученные из макулатуры. I. От отходов бумаги и картона к высококачественным целлюлозным волокнам // Химия растительного сырья. – 2018. - №20. – С. 29–35 DOI: 10.14258/ jcprm.2018023693.
2. Михаилиди А.М., Котельникова Н.Е. Функциональные материалы, полученные из макулатуры. II. Целлюлозные гидрогели с высокой водоудерживающей способностью, полученные из растворов бумажной макулатуры в ДМАА/LiCl // Химия растительного сырья. – 2021. – №3. – С. 83-98. https://doi.org/10.14258/jcprm.2021039269.

УДК 677.494.674

ПЕРЕРАБОТКА ОКРАШЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Михайловская А.П., Калугина М.С.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
E-mail: mykhanya@yandex.ru

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, волокнистые материалы, переработка, щелочной гидролиз, четвертичные аммониевые соли.

Одним из самых распространенных полиэфиров, используемых для производства волокнистых материалов текстильной и легкой промышленности, является полиэтилентерефталат (ПЭТ). Текстильные изделия на основе ПЭТ характеризуются высокими эксплуатационными свойствами. Но из-за высокой устойчивости к разложению в естественных условиях, для переработки изделий из ПЭТ применяют механические или химические методы. Одним из химических способов переработки волокна из ПЭТ является щелочной гидролиз полимера, в результате которого получают терефталевую кислоту и этиленгликоль. Технология щелочного гидролиза ПЭТ постоянно совершенствуется путем подбора катализаторов и растворителей [1-2]. Согласно работе [3], повысить основные количественные характеристики процесса щелочного гидролиза ПЭТ на 5-20 % позволяет применение четвертичных аммониевых солей (ЧАС). Так, применение бромида тетраэтиламмония позволяет получать терефталевую кислоту с выходом 80 %, селективность процесса в этом случае составляет 92 %.

Было отмечено и интенсифицирующее действие некоторых ЧАС при крашении полиэфирных текстильных волокон дисперсными красителями [4]. Введение в красильную ванну бромида триметилцетиламмония или хлорида бензилдиметилгексадециламмония приводит к повышению химического сродства дисперсных красителей к полиэфирному волокну, при этом ЧАС оказывают пластифицирующее действие на аморфные зоны полимера, обеспечивающееся повышением подвижности сегментов макромолекул и увеличением свободного объема ПЭТ. Таким образом, цель настоящей работы – изучение процесса щелочного гидролиза полиэтилентерефталатного волокна, окрашенного дисперсными красителями с применением четвертичных аммониевых солей.

Щелочной гидролиз ПЭТ состоит из следующих этапов: 1) измельчение образцов; 2) нагревание и поддержание слабого кипения реакционной массы, содержащей кусочки ПЭТ в смеси этиленгликоля и гидроксида натрия, в течение 60 мин.; 3) охлаждение и растворение в воде твердых продуктов реакции; 4) фильтрование; 5) выделение терефталевой кислоты подкислением раствора до pH=2. Щелочному гидролизу подвергали следующие изделия из ПЭТ: обычная пластиковая бутылка; ткань неокрашенная; ткань неокрашенная, обработанная водным раствором ЧАС при нагревании; ткань, окрашенная с применением ЧАС; ткань, окрашенная без интенсификатора. Продукты щелочного гидролиза исследованных образцов идентифицировали методом ИК спектроскопии.

В ИК спектрах всех образцов имеются полосы поглощения при характеристических частотах колебаний групп атомов терефталевой кислоты: 3500–2800 см$^{-1}$ (валентные колебания связей О–Н карбоксильной группы и С–Н ароматического кольца); интенсивная полоса поглощения при 1700–1680 см$^{-1}$ (валентные колебания связи С=О), 1600-1424 см$^{-1}$ (доказывает ароматичность продукта гидролиза), 1270-1280 см$^{-1}$ (деформационные колебания связей группы –ОН), 1150-1100 см$^{-1}$ (валентные колебания С–О связи), ниже 900 см$^{-1}$ (внеплоскостные деформационные колебания связей С–Н ароматического кольца *n*-замещенного арена).

Определение количественных характеристик процесса щелочного гидролиза ПЭТ образцов показало, что химическая переработка образцов, окрашенных с применением ЧАС, протекает со степенью конверсии и селективностью процесса 100 %, выходом терефталевой кислоты 97 %.

Вывод: применение четвертичных аммониевых солей при крашении волокнистых материалов на основе полиэтилентерефталата дисперсными красителями способствует последующей переработке текстильных изделий по технологии щелочного гидролиза.

Литература

1. Сатбаева Н.С., Богачева Т.М., Рахматуллина А.П., Яруллин Р.С. Химическая переработка отходов полиэтилентерефтала // Вестник Казанского технологического университета. – 2015 – Т. 18 – № 2 – С. 195-197.
2. Genta M., Iwaya T., Sasaki M., Goto M. Supercritical methanol for polyethylene terephthalate depolymerization: Observation using simulator // Waste Management. – 2007 – № 27 – С. 1167-1177.
3. Михайловская А.П., Капоров А.А. Влияние аммониевых солей на гидролиз полиэфирного волокна // Химические волокна. – 2020 – № 5 – С. 25-28.
4. Михайловская А.П., Серова Н.Е., Киселев А.М. Использование четвертичных аммониевых соединений для интенсификации процесса крашения полиэфирных волокон // Технология легкой промышленности серии Известия вузов. – 2011 – № 1 – С. 57-61.

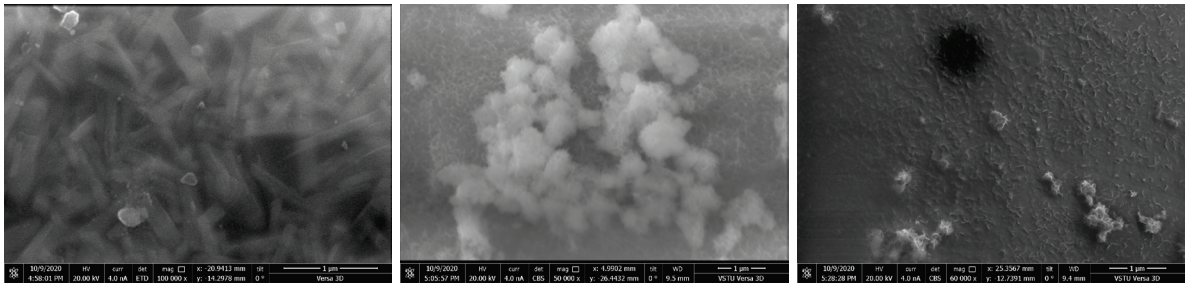
УДК 541.64

СТЕКЛЯННЫЕ МИКРОСФЕРЫ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСОМ ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С ЧАСТИЦАМИ КОБАЛЬТА

Михайлюк А.Е.[1], **Озерин А.С.**[2], **Новаков И.А.**[2]
[1] *Южный научный центр РАН*
[2] *Волгоградский государственный технический университет*
E-mail: Alla.bagi@mail.ru

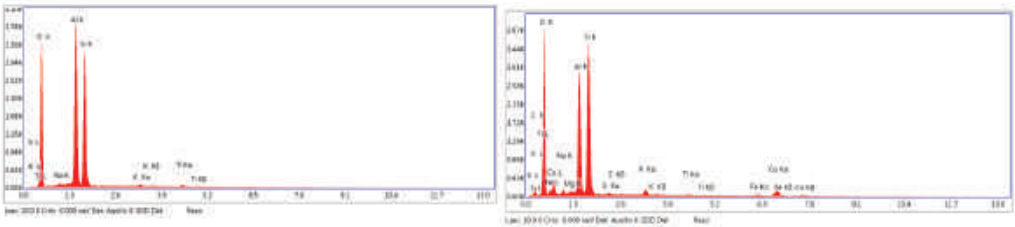
Ключевые слова: поли-N-винилпирролидон, ионы кобальта, наночастицы, стеклянные микросферы.

При изучении влияние поли-N-винилпирролидона на размерные характеристики, морфологию, состав частиц полученных восстановлением ионов кобальта в водных растворах и распределения частиц по поверхности стеклянных микросфер, было установлено, что восстановление ионов кобальта в отсутствии поли-N-винилпирролидона приводит к образованию частиц размером 200 нм на поверхности стеклянных микросфер. Использование поли-N-винилпирролидона позволило получить частицы размером от 30 до 300 нм, при этом наблюдалось более локальное размещение частиц на поверхности стеклянных микросфер (рисунок 1). Анализ элементного состава частиц, полученных на поверхности микросфер, позволяет сделать предположение о том, что восстановление проходит в основном с образованием металлического кобальта. Наличие кислорода в элементном составе (до 50% масс) объясняется химическим составом микросфер (рисунок 2).

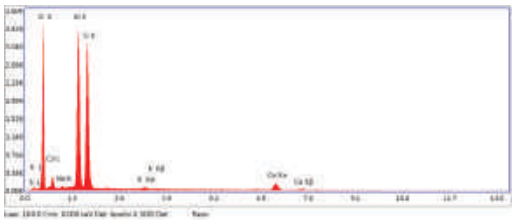


а) б) в)

Рисунок 1. СЭМ-изображения: а) стеклянных микросфер; б) стеклянных микросфер с частицами кобальта; в) стеклянных микросфер с частицами кобальта, полученных в присутствии поли-N-винилпирролидона



а) б)



в)

Рисунок 2. Микрорентгеноспектральный анализ поверхности: а) стеклянных микросфер; б) стеклянных микросфер с частицами кобальта; в) стеклянных микросфер с частицами кобальта, полученных в присутствии поли-N-винилпирролидона

Процесс модификации поверхности полых алюмосиликатных микросфер частицами кобальта в отсутствии поли-N-винилпирролидона приводит к получению звездоподобных наноразмерных частиц распределенных по поверхности носителя. Применение поли-N-винилпирролидона позволило получить частицы меньшего размера. При этом распределение таких частиц по поверхности носителя принимает более локальный характер, появляются крупные агрегаты частиц, что является результатом образования комплекса между несколькими частицами и макромолекулой полимера.

Благодарность
Публикация подготовлена в рамках реализации ГЗ ЮНЦ РАН, № гр. проекта 122020100282-6.

УДК 53.098

ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТОМЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ДЛЯ КОНТРОЛИРУЕМОГО ВЫСВОБОЖДЕНИЯ МОЛЕКУЛ ИЗ КОНТЕЙНЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО КОМПЛЕКСА И МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Михеев А.В.[1,2], Бурмистров И.А.[2], Веселов М.М.[1], Клячко Н.Л.[1], Паллаева Т.Н.[2], Букреева Т.В.[2,3], Трушина Д.Б.[2]

[1] Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова
[2] ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
[3] НИЦ «Курчатовский институт»
E-mail: mikheev.av16@physics.msu.ru

Ключевые слова: магнитомеханическая активация, полиэлектролитные микрокапсулы, магнитные наночастицы, воздействие низкочастотным магнитным полем.

Разработка методов, позволяющих избирательно доставлять различные вещества к патологическому очагу, в настоящее время является одним из важнейших направлений исследований в области биологии и медицины. На сегодняшний день разрабатывается ряд систем доставки, позволяющих обойти ограничения, возникающие при использовании некапсулированных лекарственных форм, и повысить потенциал лекарственных веществ. В качестве одной из таких перспективных систем рассматриваются контейнеры на основе полиэлектролитного комплекса [1] и магнитных наночастиц (МНЧ). Благодаря модификации оболочек микрокапсул магнитными наночастицами появляется возможность управлять локализацией контейнеров и контролируемым образом высвобождать инкапсулированные вещества с помощью воздействия внешним магнитным полем. Применение низкочастотных полей особенно привлекательно, поскольку они проникают в живые ткани без существенного нагрева или иного взаимодействия с ними, и могут достигать любого органа без заметного затухания. Под воздействием низкочастотного магнитного поля наночастицы в полиэлектролитных оболочках могут совершать колебательно-вращательные движения – происходит магнитомеханическая активация. Механическая энергия передается оболочке в форме деформаций сжатия и растяжения макромолекул, что приводит к изменению ее проницаемости и высвобождению инкапсулированных веществ [2].

В ходе работы синтезированы и охарактеризованы сферические наночастицы маггемита γ-Fe_2O_3 и показано, что характеристики наночастиц позволяют использовать их для магнитомеханической активации в переменном магнитном поле. На основе сферических частиц карбоната кальция методом послойной адсорбции получены полиэлектролитные капсулы на основе полиаллиламин гидрохлорида (ПАГ) и полистиролсульфоната натрия (ПСС), содержащие высокомолекулярный флуоресцентно меченный декстран. Оболочки контейнеров функционализированы наночастицами маггемита γ-Fe_2O_3 и имеют состав: ПАГ/ПСС/ПАГ/МНЧ/ПСС/ПАГ/ПСС. По результатам исследований цитотоксичности композитных микрокапсул на клетках фибробластов человека показано, что образцы являются малотоксичными вплоть до достаточно высокой концентрации (60 капсул на 1 клетку), что делает их безопасными контейнерами для доставки терапевтических препаратов. В работе систематически изучено влияние частоты магнитного поля с индукцией 100 мТл на проницаемость синтезированных композитных капсул для флуоресцентно меченного декстрана, и установлено, что при частоте магнитного поля 50 Гц достигается контролируемое высвобождение инкапсулированного вещества.

Благодарность
Работа выполнена в рамках государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Минобрнауки России в части синтеза и характеризации наночастиц оксидов железа. Работы по модификации оболочек капсул наночастицами оксидов железа и анализу влияния негреющего магнитного поля выполнены при поддержке Совета по грантам Президента РФ (грант № МК-1109.2021.1.3).

Литература

1. Sergeeva A. S., Gorin D. A., Volodkin D. V. Polyelectrolyte microcapsule arrays: Preparation and biomedical applications //BioNanoScience. – 2014. – Т. 4. – №. 1. – С. 1-14.
2. Головин Ю. И. и др. Новые подходы к нанотераностике: полифункциональные магнитные наночастицы, активируемые негреющим низкочастотным магнитным полем, управляют биохимической системой с молекулярной локальностью и селективностью //Российские нанотехнологии. – 2018. – Т. 13. – №. 5-6. – С. 3.

УДК 621.792

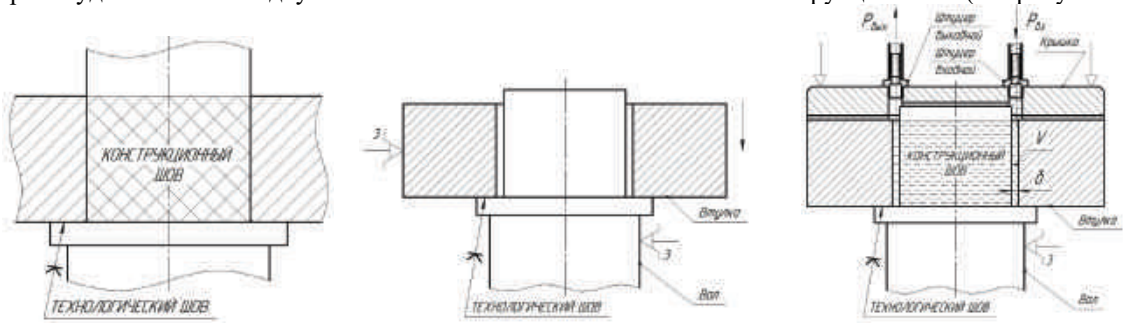
НАПРАВЛЕННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ КОМБИНИРОВАННОГО ПОЛИМЕРНОГО СЛОЯ ПРИ СБОРКЕ ВАЛ-ВТУЛОЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЕТАЛЕЙ МАШИН

Игнатов А.В., Мозгин С.А.
Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
E-mail: mozgin.stas@gmail.com

Ключевые слова: полимерные клеевые материалы, направленное формирование, комбинированный полимерный слой, избыточно-вакуумметрическое давление, прочность.

Вал-втулочные соединения используются для посадки на вал зубчатых колес, шкивов, звездочек, ступиц, втулок [1]. Для фиксации деталей на валу применяются соединения с натягом, шпоночные, шлицевые соединения, которые, как показывает практика, полностью соответствуют требуемым условиям эксплуатации. Однако, технологические процессы изготовления деталей для сборки перечисленных соединений отличаются достаточно высокой трудоемкостью и себестоимостью. Полимерные клеящие вещества образуют прочные соединения металлических деталей, которые наравне с перечисленными видами соединений способны выдерживать долговременное воздействие крутящего момента, высоких и низких температур, а также агрессивных сред [2]. Отсутствие механического зацепления между сопрягаемыми поверхностями деталей не требует обеспечения их высокой точности и шероховатости, а также дополнительных конструктивных элементов. В случае клеевых соединений скрепляющим элементом является жидкая среда, которая должна быть равномерно распределена в зазоре соединения в заданном количестве для обеспечения проектной прочности и стойкости соединения к внешним воздействиям. При применении существующих методов сборки клеевых вал-втулочных соединений нельзя повлиять на процесс распределения, направив течение клеевого состава в незаполненные объемы кольцевого зазора.

Авторами предложен следующий подход к сборке вал-втулочных соединений с применением жидких полимеров. Прежде всего предложено формировать комбинированный полимерный слой, который будет состоять из двух клеевых швов – технологического и конструкционного (см. рисунок 1а).



а) б) в)

Рисунок 1. а) Вал-втулочное соединение с комбинированной структурой полимерного слоя; б) формирование технологического шва; в) формирование конструкционного шва

Первый этап сборки обеспечивает ускоренное отверждение узкой полоски клея, которая будет являться технологическим швом, ограничивающая объем кольцевого зазора с одного из двух торцов (см. рисунок 1б). Конструкционный шов, обеспечивающий эксплуатационные характеристики соединения формируется на втором этапе сборки (см. рисунок 1в), при подачи клеящего вещества в кольцевой зазор при избыточно-вакуумметрическом давлении. Прочность клеевых цилиндрических соединений, собранных с направленным формированием полимерного клеевого слоя, превышает прочность обычных клеевых цилиндрических соединений по средним значениям в 1,2…2,5 раза в зависимости от зазора.

Литература

1. Ignatov A. V., Mozgin S. A., Belikov M.A., Korenkov N.Y. Improving the quality of adhesive joints in helicopter assemblies using directional formation of the adhesive layer combined structure. AIP Conference Proceedings. Vol. 2318. American Institute of Physics Inc., 2019. AIP Conference Proceedings. Web. https://doi.org/10.1063/5.0036410.
2. Игнатов А.В., Островский Ю.А., Мозгин С.А. Автоматизация выбора анаэробной композиции при сборке изделий в дизельном двигателестроении // Сборка в машиностроении, приборостроении. 2018. № 10. С. 442-450.
3. Игнатов А.В., Мозгин С.А. Сборка клеевых вал-втулочных соединений с направленным формированием комбинированного клеевого слоя // Высокие технологии в машиностроении: материалы XVIII Всероссийской научно-технической конференции / Самара: Самарский Государственный Технический Университет, 2021 – С. 63-67.

УДК 677.494.742.3+537.312

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА СТАБИЛЬНОСТЬ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНОНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Молчанов Д.В.[1,2], **Москалюк О.А.**[1]
[1] *Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта*
[2] *ООО «Ампертекс»*
E-mail: denmolw@gmail.com

Ключевые слова: нонокомпозиты, электропроводящий полимер, механические свойства материала.

Использование анизотропных электропроводящих частиц в составе полимерных нанокомпозитов в настоящее время привлекает внимание широкого круга ученых и коммерческих организаций по всему миру. Добавление в полимерную смесь углеродных нанотрубок, углеродных нановолокон позволяет увеличить объемную проводимость технических полимеров с 10^{-14}-10^{-16} См м$^{-1}$ примерно до 10^{-5} – 10^{3} См м$^{-1}$ при более низких концентрациях по сравнению с традиционными наполнителями (технический углерод, порошки металлов) [1, 2]. Благодаря уникальным характеристикам, таким как, малый удельный вес, низкая стоимость, гибкость, простота обработки области возможного применения дисперснонаполненных полимерных нанокомпозитов обширны и постоянно растут по мере появления новых исследований и материалов. Например, они хорошо подходят для создания антистатических, теплорассеивающих, тепло- и электропроводящих материалов, электронных компонентов, сенсорных датчиков, и других электротехнических изделий [3]. Одним из активно развивающихся направлений является использование дисперснонаполненных электропроводящих композитов, полученных на основе волокнообразующих полимеров (ПП, ПА, ПЭТФ), в качестве нагревательных элементов в «умном» текстиле [4]. Полученные в ходе исследований прочностные и электрические характеристики волокон, нитей на основе нанокомпозитных материалов хорошо масштабируются для промышленного производства и активно внедряются в повседневную жизнь.

Известно, что длительное воздействие электрического поля на проводник и окружающую его диэлектрическую оболочку негативно сказывается на их электрических и физико-механических свойствах в следствии электрического и теплового старения, степень разрушения сильно зависит от количества проведенной энергии и выделенной теплоты [5]. В случае проводящих композитов данные исследования находятся в зачаточном состоянии. В связи с этим перед научными коллективами стоит актуальная задача по определению стабильности и долговечности электропроводящих и механических свойств новых дисперснонаполненных полимерных волокнистых композитов при воздействии электрических и тепловых полей. Такие исследования позволят прогнозировать поведение изделий из новых полимерных композитов и определять их рабочий диапазон при заданных условиях эксплуатации.

Поэтому целью данной работы стало исследование влияния тепловых и электрических полей на стабильность механически свойств электропроводящих волокнистых материалов, полученных на основе дисперснонаполненных нанокомпозитов. Объектом исследования являлась- мононить полипропиленовая электропроводящая производства компании ООО «Ампертекс», предназначенная для производства текстильных материалов и элементов конструкций сложной формы с функцией подогрева.

Исследование устойчивости мононитей к циклическому нагреву электрическим током проводилось с использованием потенциостата-гальваностата и пирометра. Сущность испытаний заключалась в многоцикловом нагреве нити до 50 °С пропусканием постоянного тока в потенциостатическом режиме и последующим охлаждением нити до комнатной температуры. Оценка механических свойств нитей после циклического нагрева проводилась в режиме одноосного растяжения с использованием универсальной испытательной машины Instron. На основе полученных диаграмм растяжения определялись прочность, относительное удлинение и модуль упругости. Скорость растяжения составляла 200 мм/мин, базовая длина - 250 мм.

Литература

1. Winey K.I., Kashiwagi T., Mu M. Improving Electrical Conductivity and Thermal Properties of Polymers by the Addition of Carbon Nanotubes as Fillers // MRS Bulletin. - 2007. – 32. – С. 348–353.
2. Bauhofer W, Kovacs JZ. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. Compos Sci Tech 2009;69:1486-98.
3. Shukla, P., Saxena, P. Polymer Nanocomposites in Sensor Applications: A Review on Present Trends and Future Scope. Chin J Polym Sci 39, 665–691 (2021). https://doi.org/10.1007/s10118-021-2553-8
4. Di, J., Zhang, X., Yong, Z., Zhang, Y., Li, D., Li, R. and Li, Q. (2016), Carbon-Nanotube Fibers for Wearable Devices and Smart Textiles. Adv. Mater., 28: 10529-10538.
5. P.E. Sánchez-Jiménez, L.A. Pérez-Maqueda, A. Perejón, J.M. Criado Combined kinetic analysis of thermal degradation of polymeric materials under any thermal pathway. Polymer Degradation and Stability, Volume 94, Issue 11, 2009, Pages 2079-2085.

УДК 66.095.26-922.3:547.458.61

БИОДЕГРАДИРУЕМЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО КРАХМАЛА

Монина А.П., Смирнова Л.А., Апрятина К.В., Смирнова О.Н.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
E-mail: mon.alina99@mail.ru

Ключевые слова: полисахариды, крахмал, модифицированный крахмал, привитая полимеризация, биодеградируемый материал.

Изобретение пластика в 20 веке стало огромным прорывом в развитии науки и производства. За несколько десятилетий полимеры приобрели статус незаменимых материалов и в корне изменили нашу повседневную жизнь. Широкое распространение полимерных изделий (в основном, упаковки) создало серьёзную угрозу загрязнения окружающей среды в связи с длительным сроком биодеградации. Поэтому, в последние годы эта проблема стала предметом пристального внимания науки и общественности. На сегодняшний день всё большее внимание уделяется использованию природных полимеров, главным образом, полисахаридов [1] в качестве перспективной альтернативы синтетическому сырью. Наиболее распространенный и коммерчески доступный среди полисахаридов - крахмал. Он является возобновляемым, дешёвым и биоразлагаемым полимером. Его включение в состав пластиковых изделий ускоряет их разрушение под действием различных микроорганизмов и ряда природных факторов. Одним из самых перспективных направлений использования модифицированного крахмала является упаковочная отрасль.

Целью работы является получение биодеградируемого композиционного материала на основе модифицированного крахмала и изучение его свойств.

Модификацию крахмала осуществляли путём привитой полимеризации винилацетата [2]. Процесс проводили в щелочной среде, инициатором процесса выступил персульфат аммония $(NH_4)_2S_2O_8$. В ходе синтеза происходили прививка винилацетата и омыление поливинилацетата до поливинилового спирта. Методом ИК-спектроскопии показано, что привитые цепи сополимера крахмал:винилацетат содержат как звенья винилацетата, так и звенья винилового спирта (рисунок 1).

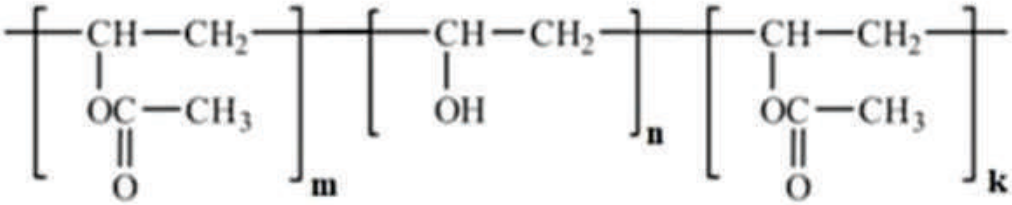


Рисунок 1. Структура привитых цепей сополимера крахмал:винилацетат

Сравнение спектров крахмала и сополимера демонстрирует появление чёткой полосы поглощения при 1743 см$^{-1}$, которая отсутствовала в спектре исходного картофельного крахмала. Это значение соответствует валентным колебаниям карбонильной группы C=O привитых цепей поливинилацетата. Наличие новых полос поглощения при 1244 и 1375 см$^{-1}$ относится к колебаниям связи C-O и метильной группы CH_3, присутствующих в ацетатном фрагменте поливинилацетата.

Выход продукта синтеза составил 97% при конверсии мономера 91,5%. Степень и эффективность прививки – 34 и 75%, соответственно.

Плёночные материалы на основе сополимера крахмал:винилацетат были получены методом полива из раствора на лавсановую подложку. Для пластификации материалов использовали триэтилцитрат. Введение 0,05% пластификатора позволило получить плёнки с величиной разрывного напряжения 24 МПа. Исследование биодеградации показало, что за 28 дней образцы плёнок модифицированного крахмала подверглись биологическому разложению на 95% по сравнению со своей первоначальной массой.

Проведённое исследование показывает, что композит на основе сополимера крахмал: винилацетат является перспективным материалом для изготовления биодеградируемой упаковки.

Литература

1. Teixeira-Costa, B. E. Natural Polymers Used in Edible Food Packaging – History, Function and Application Trends as a Sustainable Alternative to Synthetic Plastic / B. E. Teixeira-Costa, C. T. Andrade // Polysaccharides. – 2022. – Vol. 3, No.1. – P. 32-58.
2. Niu, Y. Controlled Release of Urea Encapsulated by Starch-g-poly(vinyl acetate) / Y. Niu, H. Li // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2012. – Vol. 51, No.38. – P. 12173-12177.

УДК 691.175

СОЗДАНИЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ ДЛЯ ИНТЕГРАЦИИ МАНГИФЕРИНА В НАНОВОЛОКНА ПВС-ХИТОЗАН

Ву Т.Х.Н, Успенская М.В., Морозкина С.Н.
Национальный исследовательский университет ИТМО
E-mail: i_norik@mail.ru

Ключевые слова: мангиферин, биополимеры, электроформование, ПВС, хитозан, нановолокна.

Создание систем для доставки лекарственных средств, включающих физиологически активные вещества - антиоксиданты — важнейшая задача персонализированной медицины, от лечения желудочно-кишечных расстройств до диабета и ожирения. Мангиферин - сильнейший природный антиоксидант, содержащийся в ряде растений, в том числе, в листьях, коре, стеблях, кожуре фруктов и корнях манго [1–3]. Многие научные исследования содержания, структуры и биологических свойств мангиферина проведены с момента его выделения из манго (*Mangifera indica L.*, семейство *Anacardisaceae*) в 1908 году.

Мангиферин долгое время используется как природное лекарство. Растения с высоким содержанием мангиферина используются в народной медицине для лечения различных заболеваний, включая сердечно-сосудистые заболевания, инфекции, гипогликемию, ожоги, заболевания печени и рак [1-4]. Согласно исследованиям *in vitro* и *in vivo*, мангиферин обладает превосходной биологической активностью, но до сих пор ему уделялось мало внимания из-за его ограниченной растворимости и низкой пероральной биодоступности [5]. Для преодоления существующих проблем для практического использования мангиферина как лекарственного препарата, связанные с растворимостью мангиферина, и усиления действия препарата на поражённые клетки и органы, нами успешно разработана система доставки мангиферина на основе биосовместимой полимерной матрицы и получены нановолокна на основе ПВА/хитозан с мангиферином.

Для создания нановолокна ПВС-хитозан-мангиферин необходимо было определить влияние трёх технологических параметров на процесс электроформования: расстояние между иглой и коллектором, скорость подачи раствора и напряжение.

Нами впервые создана система доставки и успешно осуществлено изготовление нановолокон на основе ПВС и хитозана, интегрированных с мангиферином. Концентрации компонентов раствора подобраны следующие: 4,0 % ПВС, 3,0 % хитозана, 0,5 % мангиферина, 45 % уксусной кислоты и 15 % этанола. Для получения нановолокон на основе ПВС/хитозан/мангиферин с минимальным средним диаметром определены оптимальные технологические параметры электроформования: расстояние между иглой и коллектором, скорость подачи раствора и напряжение между иглой и коллектором.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, номер проекта 21-74-20093.

Литература

1. Matkowski, A.; Kuś, P.; Góralska, E.; Woźniak, D. Mangiferin – a Bioactive Xanthonoid, Not Only from Mango and Not Just Antioxidant // Mini Rev Med Chem. – 2012. – V. 13. - №3. – P.439-455.
2. Vyas, A.; Syeda, K.; Ahmad, A.; Padhye, S.; Sarkar, F.H. Perspectives on Medicinal Properties of Mangiferin. // Mini Rev Med Chem. - 2012. – V. 12. – P.412–425.
3. Mujawdiya, P.; Kapur, S. Mangiferin: A Potential Natural Molecule for Management of Metabolic Syndrome // Int. J. Pharm. Pharm. Sci. – 2015. – V. 7. - P. 9–13.
4. Bera, S.; Chaudhuri, S.; Dutta, D. Assessment of Free-Radical Scavenging Activities of Mangiferin from Curcuma Amada Obtained by Non-Conventional Extraction Methods: A Comparative Study // Indian Journal of Biotechnology. – 2015. – V. 14. – P.179–185.
5. Morozkina, S.N., Nhung Vu, T.H., Generalova, Y.E., Snetkov, P.P., Uspenskaya, M.V. Mangiferin as new potential anti-cancer agent and mangiferin-integrated polymer systems-a novel research direction // Biomolecules – 2021. – V. 11 – № 1. - P.1–27.

УДК 620.22:537.5

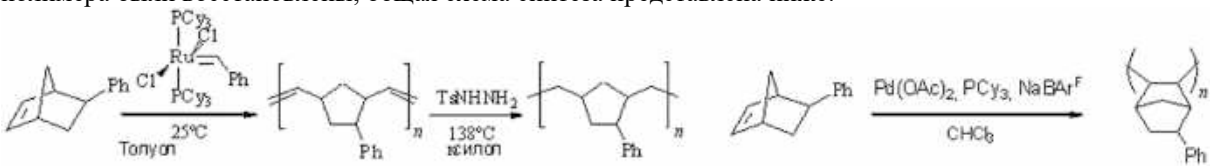
СУЛЬФИРОВАННЫЕ МЕТАТЕЗИСНЫЕ И АДДИТИВНЫЕ ПОЛИ(5-ФЕНИЛНОРБОРНЕНЫ) В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛОВ МЕМБРАН ДЛЯ ИОННЫХ АКТУАТОРОВ

Морозов О.С.[1], Бермешев М.В.[2]
[1] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
2 Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
E-mail: osmorozov@my.msu.ru

Ключевые слова: актуатор, ЭАП, иономер, ионная проводимость.

В отличие от обычных механических преобразователей, таких как, электродвигатели, двигатели внутреннего сгорания, а также пневматические устройства, в которых движение генерируется посредством изменения относительных положений между их частями, преобразователи на основе умных материалов демонстрируют гибкое движение, благодаря изменению формы или объема самого устройства. Одной из наиболее многообещающих технологий является электромеханические преобразователи на основе ионных электроактивных полимеров (ЭАП). Исполнительные устройства (актуаторы) на основе ЭАП представляют собой трехслойное устройство, состоящее из электролитной полимерной пленки, покрытой с двух сторон электродами. При приложении напряжения между электродами происходит набухание одной поверхности устройства за счет миграции ионов электролита, что приводит к деформации всего устройства. Основное внимание исследователей направлено на модификацию электродов, при этом ионная мембрана воспринимается как резервуар для электролита. Применение ионных полимеров способно увеличить эффективность ионных актуаторов за счет повышения концентрации подвижных ионов одного заряда. Наиболее распространенные ионные мембраны на основе Nafion обладают ионообменной емкостью (ИОЕ) на уровне 0,9-1,1 мэкв/г. Целью настоящей работы является получение новый иономеров с высоким содержание сульфогрупп и их применение в качестве материала мембран ионных актуаторов

На первом этапе работы были получены два типа полимеров 5-фенилнорборнена: аддитивной полимеризацией и метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла (ROMP). Кратные связи ROMP-полимера были восстановлены, общая схема синтеза представлена ниже:



На следующем этапе были подобраны условия сульфирования полимеров. В результате реакции сульфирования полимеров в гомогенных условиях был получен иономеры с высокой степенью сульфирования до 79%. Все полимеры были охарактеризованы методами ДСК, ГПХ, ^{1}H ЯМР и ИК-Фурье. Для увеличения растворимости и общего объема подвижных катионов полимеры модифицировали путем замены протонов сульфогрупп на имидазолий и метилимидазолий. На основе этих полимеров и ионной жидкости ($EMImBF_4$) были изготовлены электролитные мембраны. Механические, морфологические и электрохимические свойства мембран исследовали с помощью испытаний на растяжение, СЭМ и импедансной спектроскопии соответственно. Из всех мембран были изготовлены актуаторы с электродами на основе углеродных нанотрубок методом горячего прессования и испытаны при напряжении 1-3 В на максимальную генерируемую деформацию и механическое напряжение. Актуаторы с мембранами на основе иономеров, содержащих метилимидазолий, превзошли по своим характеристикам аналоги на основе Nafion и продемонстрировали высокие деформации (до 1,14% против 0.48%) и генерируемое механическое напряжение (до 1,21 МПа против 0,69 МПа) при низком напряжении 2 В.

В результате сульфированный поли(фенилнорборнен), обладающий высокой ионообменной емкостью в 3,36 мэкв/г, может стать перспективной платформой для производства полиэлектролитных мембран для широкого спектра применений благодаря высокой устойчивости, хорошей растворимости, достаточной ионной проводимости.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 20-53-76021 ЭРА_т.

Литература

1. Morozov Oleg S. et al. Ionomers Based on Addition and Ring Opening Metathesis Polymerized 5-Phenyl-2-norbornene as a Membrane Material for Ionic Actuators// Membranes. – 2022. – Vol. 12, No. 3. – P. 316.
2. Morozov Oleg S. et al. Data on synthesis and characterization of sulfonated poly(phenylnorbornene) and polymer electrolyte membranes based on it// Data in Brief. – 2019. – Vol. 27. – P. 104626.

УДК 544.023.57

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА АФФИННОГО ЛИГАНДА – БОРНОЙ КИСЛОТЫ НА КИНЕТИКУ СВЯЗЫВАНИЯ ГЛЮКОЗЫ С СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ 2-ГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Морозова П.Ю., Осипенко А.А., Гаркушина И.С.
Институт высокомолекулярных соединений РАН
E-mail: irin-g16@yandex.ru

Ключевые слова: кинетика сорбции, сорбция глюкозы, аффинный лиганд, борная кислота.

В связи с недостаточностью производства кристаллической глюкозы на крахмалопаточных заводах в России и восполнением дефицита данного продукта за счет импорта из стран Европы и Китая, а также с большой смертностью населения от сахарного диабета 2ого типа для которого является необходимым борьба с гипергликимей, получение и исследование специфичных сорбентов для глюкозы является перспективной и актуальной областью. Ранее в «Научно-учебной лаборатории физико-химических методов исследования полимерных наносистем и биотехнологических продуктов» ИВС РАН были синтезированы свободно радикальной эмульсионной полимеризацией в эмульсиях Пикеринга гранульные сорбенты на основе 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и этиленгликоль диметакрилата (ДМЭГ) с введением 4 мол%, 6 мол% и 8 мол% борной кислоты (БК) в поверхностном слое гранул для специфичной сорбции глюкозы.

Для исследования влияния количества введенной БК на кинетику связывания глюкозы с амфифильными сорбентами на основе ГЭМА и ЭГДМА были проанализированы кинетические кривые сорбции. На кривых описывающих зависимости степени заполнения сорбента F от времени t для КП, АФФ-4 и АФФ-6 наблюдались две зоны массопереноса: первая зона массопереноса молекул глюкозы при сорбции на КП до степени насыщения сорбента $F = 0.11$, на АФФ-4 – до $F = 0.74$ и на АФФ-6 – до $F = 0.66$; вторая зона массопереноса наблюдалась после первого плато на кинетических кривых до степени насыщения сорбента $F = 1$ (для КП с 8.0 мин, для АФФ-4 с 12.5 мин, для АФФ-6 с 6.0 мин). Наличие двух зон массопереноса на кинетических кривых может быть обусловлено диффузией к легко- и труднодоступным сорбционным центрам полимерных гранул.

Полное насыщение сорбционных центров КП (q_{eq} = 1.01 ммоль/г), АФФ-4 (q_{eq} = 1.3 ммоль/г) и АФФ-6 (q_{eq} = 1.2 ммоль/г) достигалось на 15 мин, 20 мин и 30 мин, соответственно. Полное насыщение сорбционных центров АФФ-8 (q_{eq} = 1.4 ммоль/г) было достигнуто только на 600 мин. При этом, диффузия молекул глюкозы в полимерной матрице АФФ-8 до достижения равновесия занимала длительное время (330 мин). Следовательно, с введением БК при синтезе в полимеризационную смесь сорбционная емкость аффинных сорбентов возрастала. С другой стороны, увеличение времени необходимого для полного насыщения сорбционных центров с ростом количества БК, введенной при синтезе, указывает на ухудшение диффузии молекул глюкозы.

При исследовании кинетики сорбции глюкозы КП связывание наблюдалось с 0.5 мин, т.е. для осуществления взаимодействия требовалось распределение молекул глюкозы в поровом пространстве неподвижной фазы и создание локального градиента концентрации в месте связывания.

Характер заполнения легкодоступных сорбционных центров АФФ-4, АФФ-6 и АФФ-8 отличался от кинетики связывания глюкозы с КП. Если массоперенос молекул глюкозы вглубь полимерных гранул на КП описывался плавной кинетической кривой до насыщения легкодоступной части сорбционных центров ($F = 0.11$), то для АФФ-4 и АФФ-6 наблюдался очень резкий подъем кинетической кривой до $F = 0.74$ и $F = 0.66$, соответственно. При этом первая зона массопереноса молекул глюкозы при сорбции на КП и на АФФ-4 протекала в течении 3 минут. В то время как при сорбции на АФФ-6 массоперенос молекул глюкозы осуществлялся значительно быстрее в течение 0.5 мин. Первая зона массопереноса и наблюдаемое первое плато кинетических кривых соответствуют диффузии молекул сорбтива к легкодоступным сайтам связывания в поверхностном слое и их насыщению, соответственно. При этом диффузия молекул глюкозы к легкодоступным сайтам связывания синтезированных сорбентов улучшалась с увеличением количества БК, введенной при синтезе.

Таким образом, с введением БК при синтезе возрастала сорбционная емкость аффинных сорбентов по сравнению с КП, а также улучшалась диффузия молекул глюкозы к легкодоступным сайтам связывания в поверхностном слое синтезированных полимеров.

УДК 535.012.2

АНИЗОТРОПНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ КАК МЕТОД СОЗДАНИЯ ПЛЕНОК С ОПТИЧЕСКИМ ГРАДИЕНТОМ

Морозова С.М.[1,2], **Стаценко Т. Г.**[1,2], **Ермолаев Г.А.**[3], **Гец Д. С.**[1], **Елисеев И.Е.**[4], **Уклеев В.А.**[5], **Волков В. С.**[3]
[1]*Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана*
[2]*Университет ИТМО*
[3]*Центр фотоники и 2D материалов, Московский Физико-технический институт*
[4]*Академический университет им. Ж.И. Алфёрова*
[5]*Paul Scherrer Institute*
E-mail: sofia.morozova@utoronto.ca

Ключевые слова: поли(ионные жидкости), градиент показателя преломления, нейтронная рефлектометрия, оптическая анизотропия.

Оптика на основе материалов с градиентом показателя преломления (ГПП) является перспективным направлением развития современного материаловедения [1]. Материалы с ГПП находят широкое применение в создании линз с экстремальным углом обзора, радаров на основе линз Люнебурга и орбитальных вихрей углового момента [1,2]. Ранее нами было обнаружено наличие ГПП в тонких пленках ионных полимеров и микролинзах на их основе. Данная работа направлена на изучение формирования ГПП и зависимости его величины от температуры формирования и толщины пленок на основе ионных полимеров.

Были получены пленки толщиной 50-800 нм на основе водного раствора поли(диметил диаллил аммоний нитрата) методом спинкоатинга с последующим отжигом выше температуры плавления полимера (60 °C). Методом оптической эллипсометрии показано, что в пленках с толщиной не более 300 нм присутствует ГПП в направлении оси z (от границы подложка-полимер до границы полимер-воздух, рис. 1а).

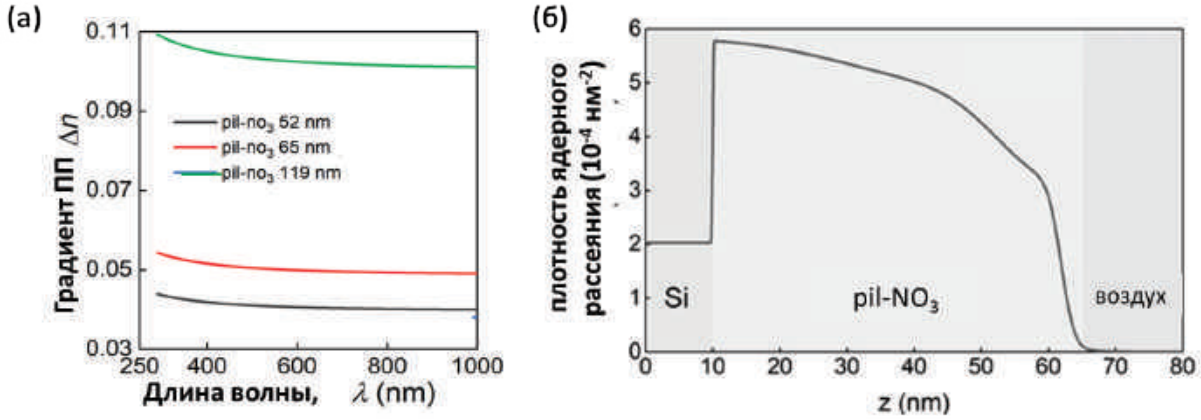


Рисунок 1. а) градиент показателя преломления для пленок различной толщины; б) профиль ядерной плотности пленки на основе ионного полимера на кремниевой подложке (Si).

Предполагается, что наличие ГПП связано со специфичной кристаллизацией полимера (кристалличность 44%). Данная гипотеза подтверждается данными нейтронной рефлектометрии, которые также выявили градиент в направлении z оси (рис. 1б).

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант Президента РФ для молодых кандидатов наук МК-5116.2021.4).

Литература

1. Yin L. et al. Design and characterization of radar absorbing structure based on gradient-refractive-index metamaterials //Composites Part B: Engineering. – 2018. – Т. 132. – С. 178-187.
2. Yi, J., Shi, Z., Li, D., Liu, C., Sun, H., Zhu, L., ... & Burokur, S. N. (2021). A metamaterial lens based on transformation optics for horizontal radiation of OAM vortex waves. Journal of Applied Physics, 129(10), 104101.

УДК 677.494.7+537.311.3

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТОКОПРОВОДЯЩИХ НИТЕЙ

Москалюк О.А.[1], Кириченко С.О.[1], Голдаев А.Н.[2], Погребняков П.В.[2]
[1]Балтийский федеральный университет им. И. Канта
[2] ООО «Ампертекс»
E-mail: olga-moskalyuk@mail.ru

Ключевые слова: композиты, волокна, нити, углеродные наночастицы, электропроводность.

За последние 20 лет учеными разработано множество различных подходов и концепций для создания проводящих материалов, получивших частичное коммерческое применение. Сегодня, при создании электропроводящих изделий, инженеры могут выбирать из органических полимеров, полупроводников и материалов на основе металлов. В зависимости от производственной схемы, электропроводящий элемент может быть использован во время производства текстиля, например, в виде электропроводящей пряжи или металлической проволоки, либо наносится на поздней стадии, например в виде принтов электропроводящими красками или элементами вышивки. Это позволяет глубоко интегрировать интеллектуальные электронные устройства в текстиль за счет комбинации различных технологий и материалов. В результате могут быть сохранены такие важные характеристики ткани, как гибкость и эластичность. Создание доступных электропроводящих нитей можно рассматривать как первый и весьма актуальный шаг для будущего производства интеллектуальных тканей для широкого спектра применений.

В связи с этим важно отметить тенденции в сфере токопроводящих нитей для умного текстиля, которые будут определять развитие этой области в ближайшее время [1]:
- миниатюризация проводящих элементов до размеров нитей;
- формирование гибких проводящих структур;
- уменьшение потребления энергии;
- беспроводная связь и считывание данных.

Одним из способов получения токопроводящих нитей, которые могут быть перспективны при разработке умного текстиля, является создание композитов на основе волокнообразующих полимеров (ПП, ПА, ПЭТФ и др.). В общем виде структуру полимерного композитного материала можно представить состоящей из одной непрерывной полимерной фазы (матрицы) и одной или более дисперсных фаз (наполнителя), определенным образом распределенных в матрице. Таким образом, принцип получения волокнообразующих композитных нитей заключается в создании заранее заданной комбинации двух различных фаз (наполнителя и матрицы) с помощью тех или иных технологических приемов. Электропроводность полимерных композиционных материалов в основном определяется электрическими свойствами наполнителей, их дисперсностью, структурой полимера и способом введения наполнителей в полимер.

Авторами [2] ранее были синтезированы полипропиленовые нити с наполнителями в виде различных аллотропных форм углерода: технический углерод, графитированные углеродные нановолокна, многостенные углеродные нанотрубки и одностенные углеродные нанотрубки. Показана корреляция между концентрацией наночастиц и электропроводностью перколяционного кластера на пороге перколяции с поперечным сечением, отношением осей и формой диспергированных в полимерной матрице наночастиц.

В данной работе изготовлены лабораторные образцы полимерных композиционных нитей с наполнителем из смеси различных аллотропных форм углерода. Образцы были получены расплавным методом с использованием лабораторного микросмесителя DSM Xplore и затем подвергнуты высокотемпературному ориентационному упрочнению. Выявлено, что смесь из углеродных наночастиц различной аллотропной формы позволяет не только повысить электропроводность полимерной композиционной нити по сравнению с мононаполнением, но и добиться уровня высокой проводимости и сохранить электропроводность системы в процессе ориентационного вытягивания за счет повышения вероятности образования проводящих контактов между дисперсным наполнителем сферической и анизометрической формы. Установлено, что полученные образцы токопроводящих нитей обладают устойчивостью к УФ излучению, динамическим механическим нагрузкам и многократному режиму нагрев-охлаждение.

Благодарность
Данное исследование было поддержано из средств программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» БФУ им. И.Канта.

Литература

1. Khan I., Saeed K., Khan I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities // Arab. J. Chem. – 2019. – Vol. 12 – № 7. – P. 908–931.
2. Moskalyuk O.A., Aleshin A.N, Tsobkallo E.S., Krestinin A.V., Yudin V.E. Electrical conductivity of polypropylene fibers with dispersed carbon fillers // Physics of the Solid State. – 2012. – Vol. 54. – P. 2122–2127.

УДК 544.774.2

ХИТОЗАНОВЫЕ АЭРОГЕЛИ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В МЕДИЦИНЕ И ФАРМАЦЕВТИКЕ

Мочалова М.С., Уварова А.А., Ловская Д.Д., Меньшутина Н.В.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
E-mail: mochalova.m.s@muctr.ru

Ключевые слова: хитозан, аэрогель, сверхкритические технологии, сверхкритическая сушка.

Аэрогель – высокопористый материал, который получают посредством удаления жидкой фазы из пор геля с помощью сверхкритической сушки [1]. Хитозан обладает свойствами биодеградируемости, биосовместимости, антимикробной активности, мукоадгезивности, а также он обладает избыточным положительным зарядом и способен притягивать отрицательно заряженные компоненты крови [2]. Высокая сорбционная ёмкость аэрогелей на основе хитозана, а также их биодеградируемость и биосовместимость делают их перспективными для применения в качестве медицинских изделий, например, гемостатических средств, носителей активных фармацевтических субстанций и др.

Можно выделить несколько основных стадий процесса получения хитозановых аэрогелей: приготовления раствора хитозана в слабокислой среде, гелеобразование в щелочной среде, ступенчатая замена растворителя и сверхкритическая сушка [3]. В рамках данной исследовательской работы было изучено влияние таких параметров процесса получения хитозановых аэрогелей как концентрации хитозана (от 1 до 2%) и щёлочи (от 0.1 до 1М) на конечные характеристики материала. Было проведено 48 экспериментов по получению хитозановых аэрогелей в форме частиц с варьируемыми параметрами процесса получения, а также были проведены всесторонние аналитические исследования образцов (СЭМ, азотная порометрия, пикнометрия, исследования плотности, пористости и сорбционной ёмкости).

Было выявлено, что с увеличением концентрации щёлочи от 0.1 до 1М менялась структура хитозановых аэрогелей от преимущественно фибриллярной до преимущественно глобулярной (рисунок 1). Это может быть связано с тем, что конформация молекул хитозана меняется при высоких значениях pH, однако требуются дополнительные исследования в данной области.

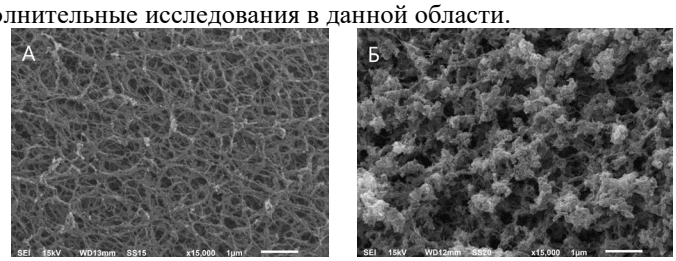


Рисунок 1. Морфология поверхности хитозановых аэрогелей:
а – концентрация щёлочи 0.1М; б –концентрация щёлочи 1М

Кроме того, в рамках исследовательской работы было выявлено, что при уменьшении концентрации хитозана увеличивается сорбционная ёмкость хитозановых аэрогелей в форме частиц (от 5 до 8 г/г) и уменьшается диаметр фибрилл хитозана (от 13 до 7 нм). Сорбционная ёмкость является ключевой характеристикой для гемостатических средств. Высокая сорбционная ёмкость, биодоступность, биодеградируемость и гемостатическая активность создает перспективу применения хитозановых аэрогелей в качестве гемостатических средств, что было экспериментально подтверждено в работе [3].

Полученные хитозановые аэрогели в форме частиц обладали высокой пористостью (до 99%), высокой площадью удельной поверхности (до 526 $м^2/г$), малым диаметром пор (17 – 26 нм) и большим объёмом пор (до 2.26 $см^3/г$). Поскольку высокая площадь удельной поверхности является определяющей характеристикой носителей активных фармацевтических субстанций, хитозановые аэрогели являются крайне перспективными материалами для фармацевтической промышленности. Кроме того, высокая пористость и малый диаметр пор в будущем позволит внедрять активные фармацевтические субстанции в структуру хитозановых аэрогелей преимущественно в аморфной форме [1], что значительно повысит их биодоступность.

Таким образом в рамках данной работы были проведены исследования, которые подтверждают перспективность использования хитозановых аэрогелей в медицине в качестве эффективных гемостатических средств и в фармацевтикев качестве носителей активных фармацевтических субстанций.

Литература

1. García-González C. A., Sosnik A., Erkey C. et al. Aerogels in drug delivery: From design to application // Journal of Controlled Release. – 2021. – V. 332. – P. 40–63.
2. Zarzycki R., Modrzejewska Z. Use of chitosan in medicine and biomedical engineering / Polimery w medycynie. – 2003. – Vol. 33, No 1-2. – P. 47-58.3
3. Lovskaya D. et al.Chitosan-based aerogel particles as highly effective local hemostatic agents. production process and in vivo evaluations / Polymers. – 2020. – Vol. 12,No. 9. – P. 2055.

УДК 621

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ ПРОПИТКИ ПРИ ФОРМОВАНИИ ДЕТАЛЕЙ ПО ТЕХНОЛОГИИ ВАКУУМНОЙ ИНФУЗИИ

Музыка С.С.
Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
E-mail: muzika.sergey@emtc.ru

Ключевые слова: связующее, армирующий наполнитель, кинетика процесса пропитки, коэффициент проницаемости.

Процессы формования изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ) наоснове сухих армирующих наполнителей методами пропитки все чаще используются в автомобильной, авиационной, энергетической промышленности. При изготовлении деталей из ПКМ первоначально армирующий наполнитель выкладывается на поверхность оснастки, далее изготавливается вакуумный мешок, за счет разницы давлений проводят пропитку и отверждение. Пропитка является важным этапом, поскольку могут образоваться области, не заполненные связующим, особенно актуальна данная проблема для крупногабаритных изделий. Программы для моделирования кинетики процесса пропитки, например, PAM-RTM, позволяют прогнозировать течение связующего и время заполнения, геометрию фронта потока, распределение поля давления и скорости распространения связующего, однако для проведения данных исследований необходимо знать характеристики исходных материалов, в том числе значения коэффициента проницаемости. Проницаемость волокнистого наполнителя является одним из ключевых параметров, определяющих кинетику процесса пропитки и характеризует сопротивление течению связующего через армирующий материал, который представляет собой пористую среду в виде гидравлической проводимости [1, 2].

Целью настоящей работы является разработка стенда, позволяющего оценивать значения коэффициентов проницаемости. В качестве объектов исследования использованы стеклянные, углеродные и базальтовые ткани различной структуры и эпоксидные связующие, отличающиеся вязкостью и кинетикой процесса отверждения. При проведении исследований также варьировали количество слоев армирующего материала и угол его выкладки.

Для определения значений коэффициента проницаемости был разработан стенд, позволяющий проводить процесс пропитки при различных схемах выкладки армирующего материала при обеспечении постоянства потока связующего. В стенд встроены датчики, с помощью которых регулируется давление на различных участках зоны, в которой осуществляется процесс пропитки. В настоящей работе использовался прибор ОВЕН ТРМ 138, который предназначен для измерения, регистрации и регулирования давления либо другого физического параметра, одновременного управления несколькими (до 8-ми) исполнительными механизмами. Прибор имеет встроенный двунаправленный интерфейс RS-485 для передачи данных и приема информации от компьютера и других приборов, оснащенных таким же интерфейсом связи. Через этот интерфейс прибор передает передавать текущее значение измеренных величин и принимать команды на изменение уставок.

Изготовлен опытный образец испытательного стенда, который оснащен мобильной платформой, выполненной в виде тележки, на которой в верхней части установлена сенсорная зона с регулятором потока связующего и тумблерами включения основных систем. Внутри тележки в нижней её части расположена насосная станция. Расчет кинетики проводили в соответствии с законом Дарси, который устанавливает линейное отношение между скоростью потока и градиентом прикладываемого давления. В настоящей работе был разработан ряд вспомогательных методик для определения давления в узлах и степени заполнения узлов, которые используются для корректной работы алгоритма моделирования процесса пропитки.

В результате проведенных экспериментальных исследований определена продолжительность процесса пропитки в зависимости от пористости армирующего материала и вязкости связующего и на основании полученных данных определены значения коэффициентов проницаемости. Установлено, что скорости процесса пропитки в плоскостях X, Y и Z существенно различаются между собой и нелинейно изменяются при увеличении пористости и вязкости связующего.

Литература

1. Бородулин А.С., Марычева А.Н., Малышева Г.В. Моделирование кинетики процессов пропитки тканных наполнителей при производстве изделий из стеклопластиков // Физика и химия стекла. 2015. – Т.41. - № 6. – С. 892-898.
2. Kobets L.P., Malysheva G.V., Borodulin A.S. Rheological properties of system “elastomer binder-discrete carbon fiber” // Inorganic Materials: Applied Research. 2016. – V. 7. –No 1. – P.15-19.

УДК 541.8:549.76:661.321

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОЕКЦИИ ИЗОБАРНО-ПОЛИТЕРМИЧЕСКОЙ ДИАГРАММЫ РАСТВОРИМОСТИ NA_2CO_3-NA_2WO_4(NA_2MOO_4) – H_2O ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ РЕГЕНЕРАЦИИ СОДЫ ИЗ АВТОКЛАВНЫХ РАСТВОРОВ

Кяров А.А., Хочуев И.Ю., Мукожева Р.А.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
E-mail:karashaeva@mail.ru

Ключевые слова: изобарно-изотермическая диаграмма растворимости, дробная кристаллизация, мольное отношение, упаривание, равновесие, регенерация соды, вольфраматы (молибдаты).

В представленной работе приводится геометрический анализ проекции изобарно-изотермической диаграммы растворимости Na_2CO_3 – Na_2WO_4(Na_2MoO_4) – H_2O. Проанализированы известные пути регенерации соды методом дробной кристаллизации декагидрата карбоната натрия: простое охлаждение раствора до начала кристаллизации льда (первый способ); способ глубокого вымораживания соды со льдом из автоклавных растворов (второй способ); предварительная , частичное упаривание исходного раствора и последующая однократное кристаллизация соды охлаждением до заданной конечной температуры, близкой к –8 °С (третий способ); двукратная кристаллизация соды с промежуточным процессом частичного упаривания маточного раствора после первой кристаллизации (четвертый способ). Приведены основные ограничения известных способов (многостадийность, усложнение технологии регенерации соды, большой расход энергии, зависимость степени извлечения избыточной соды от состава исходного раствора, температуры, мольного отношения Na_2CO_3:Na_2WO_4.

Изучение фазового равновесия в тройных системах Na_2CO_3 –Na_2WO_4(Na_2MoO_4) – H_2O в широком интервале температур (от -8 до 100 °С) позволило нам установить новые специфические особенности изменения растворимости с увеличением температуры, которые могут быть успешно использованы для извлечения избыточной соды из растворов автоклавно – содового выщелачивания методом дробной кристаллизации $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Экспериментальным путём доказано, что полиметрические диаграммы растворимости в этих системах позволяют выявить все возможные способы извлечения соды из растворов дробной кристаллизацией, уверенно прогнозировать оптимальные условия проведения регенерации соды из растворов и проводить соответствующие технологические расчеты (рис. 1).

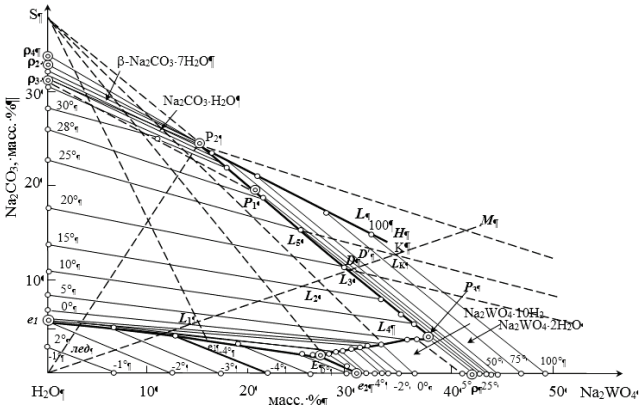


Рисунок 1. Проекция изобарно-политермической диаграммы растворимости в системе вольфрамат натрия – карбонат натрия – вода (температура – в °С)

Распределение примесей между жидкой и твердыми фазами селективное, что позволяет проводить частичную очистку от них. Более полная очистка достигается при двукратной кристаллизации соды и вольфрамата натрия.

Показано, что внедрение данного способа регенерации соды в производство позволит значительно интенсифицировать процесс автоклавно-содового выщелачивания вольфрамовых продуктов, особенно бедных и трудно выщелачиваемых концентратов, путем увеличения содового эквивалента. Это создает предпосылки для перехода на одностадийный процесс выщелачивания в непрерывном режиме, который обладает рядом бесспорных преимуществ:

- исключается значительное количество времени, затрачиваемое на закачку пульпы, подъем температуры (на этой основе резко возрастает производительность аппарата), увеличивается энергетический к.п.д.;
- в результате осуществления процессов вскрытия и выщелачивания в непрерывном режиме данная технологическая операция легко автоматизируется, что в свою очередь обуславливает стабильное поддержание параметров процесса и улучшения на этой основе его показателей.

УДК 678.632

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ФЕНОПЛАСТОВ

Набойщикова Н.А.[1], **Агеева Т.А.**[1] **Гусев Е.В.**[2]
[1] *Ивановский государственный химико-технологический университет*
[2] *Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина*
E-mail: natalina.nn13@gmail.com

Ключевые слова: смола, наполнитель, композит, состав, физико-механические свойства.

Динамическое накопление органических отходов в целлюлозно-бумажной промышленности требует нахождения эффективных путей их утилизации. Одним из перспективных направлений является создание полимерных композиционных материалов (ПКМ), отличающихся высокими физикомеханическими показателями качества. С этой целью в качестве составляющих ПКМ апробированы твердые и жидкие фенолоформальдегидные смолы в сочетании с модифицированными дисперсно-волокнистыми отходами фибрового производства и технологическими добавками [1-2].

В основу технологии получения ПКМ с учетом фазового состояния полимерного связующего были включены термомеханические способы подготовки компонентов и пресс-материала и термическое формование композиционных изделий. Подготовка дисперсно-волокнистого наполнителя (ДВН) производилась последовательным осуществлением крупного, среднего и тонкого измельчения высушенных отходов в роторных и ударно-центробежных мельницах с получением полидисперсного волокна диаметром 10-30 мкм и длиной 110-160 мкм. Технологическое оформление получения пресс-материала ПКМ с использованием подготовленного ДВН подбиралось в зависимости от вида полимерного связующего. При использовании твердых смол (СФ) технологическими процессами являлись: смешение компонентов, горячее вальцевание смеси с последующим ее измельчением (до 1-2,5 мм), а при применении жидких смол (СФЖ) предусмотрены: смешение компонентов, холодное вальцевание смеси с последующими процессами сушки и измельчения. Термопрессование композитов производилось на гидравлических прессах в металлических формах при рабочих условиях: температура 170°С, удельное давление 20 МПа и скорость выдержки 0,8-1 мин/мм толщины изделия.

Физико-механические свойства (предел прочности при растяжении $\sigma_р$, и изгибе $\sigma_и$, ударная вязкость $а_н$, степень поглощения по влаге ε_w, и по минеральному маслу $\varepsilon_м$) полученных композитов определялись с учетом содержания дисперсно-волокнистого наполнителя (ДВН) в соответствии со стандартными статическими методами [3-4]. Наиболее оптимальные характеристики свойств полимерных композитов получены при 40-50% содержании наполнителя (таблица 1).

Таблица 1. Физико-механические свойства полимерных композитов

Смола	ДВН, %	$\sigma_р$, МПа	$\sigma_и$, МПа	$а_н$, кДж/м^2	ε_w, %	$\varepsilon_м$, %
СФ-342	40-50	5,7-5,9	62,3-54,1	10,9-11,3	0,3-0,8	0,1-0,25
СФ-010	40-50	5,9-6,2	56,2-48,5	13,9-13,1	0,4-1,1	0,16-0,24
СФЖ-302	40-50	15-12	60-55	25-22	0,5-1,0	0,3-0,5
СФЖ-303	40-50	10-8,0	60-55	16-15	2,0-2,5	1,2-2,0

Следует отметить, что в процессе горячего формования изделий наблюдается хорошая текучесть пресс-материала с получением при отверждении гладко-блестящей фактуры поверхности изделий при хорошей однородности окрашивания их структуры различными порошковыми неорганическими пигментами (2,5% от общего 100% состава пресс-материала).

Полученные физико-механические свойства композитов (табл. 1) соответствуют показателям качества фенопластов технического назначения, особенно при использовании жидких смол, что дает возможность их рекомендовать для производства машиностроительных изделий, воспринимающих статические и ударно-динамические нагрузки.

Литература

1. Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Технологии получения и свойства фенолоформальдегидных смол и композиций на их основе // Научное обозрение. Технические науки. – 2017. – № 2. – С. 15-28.
2. Герасимова В.М., Зубова Н.Г., Захаревич А.М., Устинова Т.П. Исследование структуры и свойств композиционных материалов на основе модифицированных вискозных технических нитей // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20. – № 2. – С. 70-71.
3. Акаева М.М. Исследование физико-механических свойств полимерных композиционных материалов. // Известия Чеченского государственного университета. – 2017. – № 1. – Вып. 5. – С. 18-20.
4. Кальнесон М.Ю., Балаев Г.А. Пластические массы: свойства и применение: Справочник. – СПб.: Химия. – 1978. – 384 с.

УДК 544.777

СМЕШАННЫЕ ТВЁРДЫЕ ЛИПИДНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ МОНОЗАМЕЩЁННЫХ ПИЛЛАР[5]АРЕНОВ И ИОНОГЕННОГО ПАВ

Назарова А.А., Филимонова Д.А., Якимова Л.С. и Стойков И.И.
Казанский (Приволжский) федеральный университет
Химический институт им. А.М. Бутлерова
E-mail: anas7tasia@gmail.com

Ключевые слова: пиллар[5]арен, наночастицы, ПАВ, самосборка.

Твёрдые липидные наночастицы (ТЛН) представляют собой альтернативную систему традиционным коллоидным системам, таким как, липосомы, эмульсии, суспензии, мицеллы и т.д. Классические ТЛН представляют собой субмикронные коллоидные частицы с диаметром до 1000 нм, состоящие из липидов, диспергированных в воде или водном растворе поверхностно-активного вещества. Они привлекают внимание благодаря небольшому размеру, высокой концентрации лекарственного средства и взаимодействию фаз на границе раздела, а также возможности использовать их в качестве новых коллоидных носителей для улучшения характеристик фармацевтических препаратов. Кроме того, для получения твёрдых липидных наночастиц перспективными строительными блоками являются макроциклические соединения, поскольку они способны образовывать комплексы включения с липофильными молекулами «гостя» внутри своих полостей.

В представленной работе впервые были получены смешанные твёрдые липидные наночастицы на основе монозамещённых пиллар[5]аренов, содержащих одновременно амидные и карбоксильные фрагменты, и додецилтриметиламмоний хлорида, что позволило нивелировать влияние концентрации макроцикла. Синтезированные ТЛН были изучены посредством динамического рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 1).

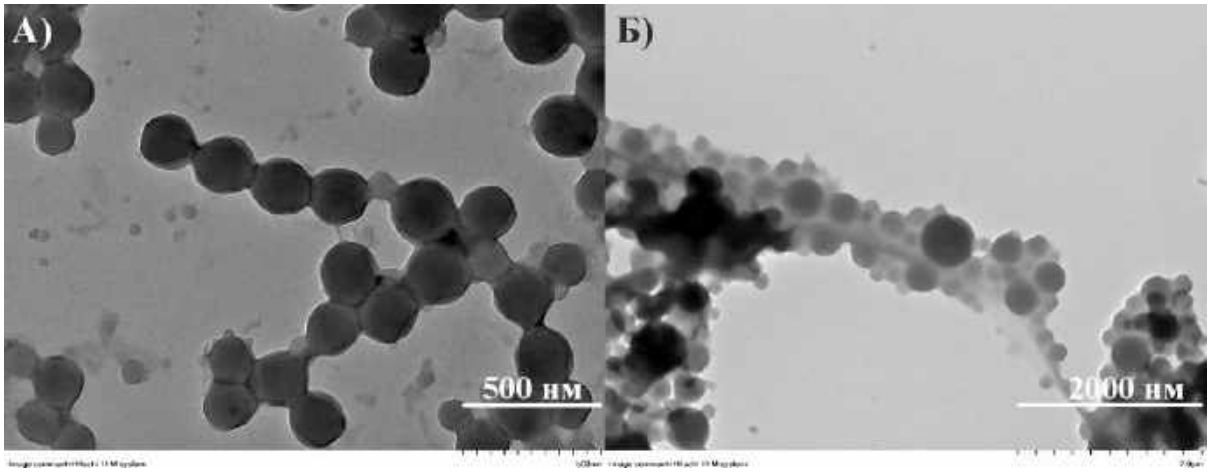


Рисунок 1. ПЭМ изображения: А) смешанные ТЛН-1 (С = 3×10-4 М) и ДТАСХ в соотношении 1:1; Б) смешанные ТЛН-2 (С = 1×10-4 М) и ДТАСХ в соотношении 1:1000

Было установлено, что в зависимости от соотношения макроцикл-ПАВ образуются различные типы агрегатов. Изменение соотношения макроцикл-ПАВ позволяет управлять зарядом поверхности частиц. Контролируемое изменение заряда поверхности приведёт к созданию молекулярных пористых материалов, селективно взаимодействующих с различными типами субстратов, в том числе биополимерами.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №20-03-00816) и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-723.2021.1.3).

УДК 577.322

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФИБРИЛЛЯРНОГО КОЛЛАГЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ IN-VITRO

Нащекин А.В.[1], Лихачев А.И.[1], Марков Д.А.[1], Нащекина Ю.А.[2], Павлов С.И.[1], Сироткина М.Ю.[2]
[1] Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе
[2] Институт цитологии РАН
E-mail: nashchekin@mail.ioffe.ru

Ключевые слова: коллаген I типа, фибриллярная форма, структурирование белков, изоэлектрическая фокусировка

Коллаген – один их главных компонентов внеклеточного матрикса, составляющий основу различных типов тканей, в каждой из которых, он имеет определенную структуру. В зависимости от предназначения тканей, их клетки самостоятельно формируют состав и морфологическую структуру матрикса, обеспечивая требуемые биохимические и механические свойства. В результате в организме внеклеточный матрикс преимущественно организуется в микро- и наноструктуры, имеющие изотропный или анизотропный характер. Так, роговица глаза в основе имеет изотропно ориентированные фибриллярные формы коллагена, представляющих собой композит из коллагенов I и V типов. Помутнение роговицы (роговичная слепота) - одно из самых распространенных причин инвалидности, связанное с нарушением упорядоченности молекулярной структуры коллагена, требует оперативного лечения, в частности, использования донорской роговицы или ее искусственных аналогов. Проблема создания искусственной ткани с нативными свойствами, обеспечивающими высокую биосовместимость, является одной из актуальных задач современной тканевой инженерии [1].

Одним из современных подходов к решению этой задачи является использование внешних электрических полей заданной конфигурации, позволяющих управлять физико-химическими процессами сборки отдельных молекул коллагена в нативные тканеподобные структуры in-vitro.

В нашей работе использовали коллаген I типа, выделенный из сухожилий крысиных хвостов. Извлеченные сухожилия промывали в 0.9 % растворе NaCl в SuperQ воде, затем осушали и измельчали. Коллаген экстрагировали 12 часов в 0.5 М растворе уксусной кислоты. Экстракт очищали и несколько раз диализовали против SuperQ воды и производили промывку 0.02 М фосфорной кислотой для удаления низкомолекулярных остатков. Структура полученного белка была подтверждена методом электрофореза: наличие бандов 130 кДа свидетельствует о присутствии α1 и α2 цепей, характерных для молекулы коллагена I типа. Концентрация белка в растворе составила 4.5 мг/мл. В спектрах ИК-Фурье выявлены характерные для коллагена валентные колебания: N-H (Амиды A и B), C=O, C-N, C-N (Амиды II), C-N (Амиды III) и деформационные колебания N-H (Амиды I) и N-H.

Была разработана и изготовлена методом 3D печати жидкостная ячейка, включающая систему золотых микроэлектродов, обеспечивающая возможность формировать различные профили электрического поля. Распределение электрического потенциала между электродами в зависимости от их формы было смоделировано в пакете Comsol при приложенном напряжении 2 В.

Под действием напряжения, приложенного между электродами, формируется градиент pH раствора коллагена, который вызывает дифференциальную зарядку молекул коллагена в зависимости от их положения относительно электродов [2]. В результате молекулы мигрируют в изоэлектрическую точку, где их заряд оказывается нейтральным, формируя вытянутые поперек электродов полимерные цепочечные структуры фибриллярного коллагена. Построена математическая модель, описывающая дифференциальную зарядку молекул коллагена (за счет аминокислот боковых цепей) в зависимости от их положения относительно электродов. Методами атомно-силовой микроскопии, а также поляризационной микроскопии показан анизотропный характер полученных фибриллярных структур и их близость к нативной структуре. Макроскопическое упорядочение коллагеновых фибрилл коррелирует с результатами моделирования распределения потенциала приложенного электрического поля в зависимости от формы электродов.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (Соглашение No. 21-74-20120).

Литература

1. Bukowiecki, A., Hos, D., Cursiefen, C., & Eming, S. Wound-Healing Studies in Cornea and Skin: Parallels, Differences and Opportunities. International Journal of Molecular Sciences, 18(6), 1257 (2017).
2. Garfin D, Ahuja S. Handbook of isoelectric focusing and proteomics. Elsevier academic press; 2005.

УДК 547

СШИВАЮЩИЕ АГЕНТЫ ДЛЯ БИОПОЛИМЕРОВ: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ В РЕГЕНЕРАТИВНОЙ МЕДИЦИНЕ

Нащекина Ю.А.[1], Сироткина М.Ю.[1], Гурьянов Е.И.[1], Луконина О.А.[1], Нащекин А.В.[2], Лихачев А.В.[2], Юдин В.Е.[3], Михайлова Н.А.[1]

[1] Институт цитологии РАН
[2] ФТИ им. А.Ф.Иоффе
[3]Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
E-mail: nashchekina.yu@mail.ru

Ключевые слова: коллаген, гиалуроновая кислота, глутаровый альдегид, фитиновая кислота, мезенхимные стромальные клетки.

В последнее время биополимеры природного и синтетического происхождения находят широкое применение в регенеративной медицине и тканевой инженерии. Интерес к таким материалам, прежде всего, обусловлен необходимостью создания матриц, которые бы имитировали естественные условия для культивирования клеток с целью их дальнейшей трансплантации в поврежденный орган или ткань. Одним из наиболее перспективных биополимеров животного происхождения является белок коллаген. Коллаген - один из основных компонентов внеклеточного матрикса, и является основным структурным элементом соединительных тканей организма. В регенеративной медицине широкое применение находит коллаген, полученный путем ферментативной или кислотной экстракции из тканей животного происхождения. В организме коллаген, взаимодействуя с другими компонентами внеклеточного матрикса, создает прочный каркас, выполняющий структурную, опорную и функциональную роль. В процессе экстракции коллагена из тканей происходит разрыв межмолекулярных связей и белок переходит из формы биополимера в молекулярную форму, теряя при этом прочностные характеристики. В процессе создания матриц на основе коллагена механические характеристики таких структур уступают нативным тканям [1]. Поэтому целью настоящего исследования является разработка способов сшивания молекул коллагена между собой и с другими компонентами внеклеточного матрикса и анализ структурных, механических и биологических свойств полученных конструкций.

Основными объектами исследования в данной работе были коллагены различных типов и гиалуроновая кислота. В качестве сшивающих агентов использовали глутаровый альдегид [2], фитиновую кислоту и соединения, относящиеся к классу имидов - 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимид (EDC) и N-гидроксисукцинимидом (NHS). Структурные характеристики полученных сшитых матриц анализировали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ), ИК – Фурье и УФ – спектроскопии. Нетоксичность и биосовместимость сшитых матриц оценивали в процессе культивирования мезенхимных стромальных клеток.

В результате выполнения данного исследования были определены оптимальные концентрации сшивающих агентов. Показано, что минимальная скорость деградации достигалась при добавлении глутарового альдегида в концентрации 18 мас.% для растворов и 5 мас.% для гелей. Для 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимида и N-гидроксисукцинимида минимальная скорость деградации была при концентрации 3 мас.% для растворов, для гелей добавление сшивающей смеси не привело к уменьшению скорости деградации. Добавление фитиновой кислоты к композитным гелям на основе коллагена и гиалуроновой кислоты также привело к увеличению стабильности коллагенового геля и уменьшению его контракции. Химическое сшивание молекул коллагена было подтверждено методами ИК – Фурье УФ – спектроскопии. СЭМ и АСМ подтвердили формирование нативной структуры фибриллярных коллагеновых структур. Наименьшей цитотоксичностью глутаровый альдегид обладал в концентрации 1 мас.%. При добавлении 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимида и N-гидроксисукцинимида или фитиновой кислоты цитотоксичность сшитых матриц не выявлена.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 20-03-00400_а).

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
2. Нащекина Ю.А., Луконина О.А., Дарвиш Д.М., Нащекин А.В., Елоховский В.Ю., Юдин В.Е., Михайлова Н.А. Биологические и реологические свойства коллагена, сшитого глутаровым альдегидом // Журнал технической физики – 2020 – Т. 90 - № 9 - С. 1601- 1606.

УДК: 547.1′128: 621.382

СИЛОКСАНОВЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ ЛИНЕЙНО-ЛЕСТНИЧНОГО СТРОЕНИЯ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫЕ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Неёлова О.В.[1], Кубалова Л.М.[1], Панова Т.А.[2], Бекмурзова А.С.[2]

[1] Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова

[2] Научно-исследовательский институт электронных материалов - Научно-производственный Центр «Центральное конструкторское бюро специальных радиоматериалов»

E-mail: o.neelova2011@yandex.ru

Ключевые слова: кремнийорганический блок-сополимер, электронное приборостроение.

Кремнийорганические полимеры, обладая отличными электроизоляционными и влагозащитными свойствами, эластичностью, широким диапазоном рабочих температур, устойчивостью к действию агрессивных сред и излучений, а также способностью длительно выдерживать воздействие высоких и низких температур и влаги, сохраняя при этом высокие физико-химические параметры, нашли широкое применение в качестве пассивирующих, защитных и герметизирующих покрытий в изделиях микро- и наноэлектроники. Наиболее перспективными полимерами, предназначенными для создания новых композиций с улучшенными физико-химическими свойствами, являются блок-сополимеры линейно-лестничного строения, содержащие блоки лестничного полифенилсилсесквиоксана $[C_6H_5SiO_{1,5}]_m$ и линейные блоки полидиорганосилоксана $[(R)_2SiO]_n$. Концевые силанольные группы Si-OH в макромолекуле обеспечивают отверждение полимера по механизму реакции поликонденсации.

Каучуки под торговым названием «Лестосил-СМ», «Лестосил СМ-НТ» и «Термосил-УП» линейно-лестничного строения общей формулы $HO\{[C_6H_5SiO_{1,5}]_m[(CH_3)_2SiO]_n\}H$, выпускаются ФГУП «НИИСК» (г. Санкт-Петербург) и рекомендуются производителем для получения наполненных и ненаполненных адгезионных покрытий, длительно работающих в диапазоне температур от -60 до +250°С и кратковременно – при +300°С. Ранее блок-сополимер «Лестосил-СМ» был использован в качестве основы ряда кремнийорганических композиций, предназначенных для применения в качестве защитных термостойких электроизоляционных покрытий в микроэлектронике, радиоэлектронике и электронном приборостроении: компаунд марки ККП-2, электроизоляционные лаки марок ЭКТ и ЭКП, выпускаемые АО «НИИЭМ» (г. Владикавказ). Эластомерные покрытия характеризуются отличными электроизоляционными, адгезионными и влагозащитными свойствами и работоспособны в диапазоне температур от –(60-70) до + 250°С [1-3].

В работе [4] исследована возможность разработки новых кремнийорганических композиций на основе растворов блок-сополимеров «Лестосил-СМ-НТ» и «Термосил-УП», позволяющих получать термостойкие электроизоляционные эластомерные покрытия, обладающие оптимальными физико-механическими свойствами. Эластомерные покрытия, полученные с использованием блок-сополимера «Лестосил-СМ-НТ», отличаются сочетанием высокой прочности и твердости покрытия с его высокой эластичностью, отличными электроизоляционными, влагозащитными и адгезионными свойствами, низким содержанием ионогенных примесей и отсутствием коррозионного действия по отношению к алюминию и меди. Композиция может быть рекомендована для получения термостойких защитных покрытий, применяемых в электронном и радиотехническом приборостроении, а также для тепловой защиты изделий, применяемых в авиастроении, ракетостроении, машиностроении и других отраслях промышленности. Рекомендуемая толщина защитного слоя для жестких режимов эксплуатации составляет не менее 80 мкм.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке Фонда содействия инновациям, программа «Старт» (Старт-1), заявка № С1-51344, договор № 2919ГС1/45293 от 29.03.2019 г.

Литература

1. Неёлова О.В., Газзаева Р.А., Коблова Л.Б. Защитные покрытия на основе кремнийорганических лестничных блок-сополимеров, применяемых в микроэлектронике // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 2-1. – С. 76-80.
2. Neelova O.V., Panova T.A., Gazzaeva R.A., Koblova L.B. An Organosilicon Composition for Protection of Active Components of Electronic Products // Polymer Science. Series D. – 2019. – Vol. 12. – No. 4. – P. 345-350.
3. Неёлова О.В., Шутов Д.Г. Композиция на основе силоксанового блок-сополимера линейно-лестничного строения, предназначенная для применения в электронном приборостроении // Клеи. Герметики. Технологии. – 2020. – № 10. – С. 2-10.
4. Неёлова О.В., Кубалова Л.М., Панова Т.А. Полиорганосилоксановые блок-сополимеры линейно-лестничного строения, предназначенные для получения термостойких защитных покрытий // Клеи. Герметики. Технологии. – 2021. – № 11. – С. 2-11.

УДК 661.183.3

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ОКСИД ГРАФЕНА/ХИТОЗАН ДЛЯ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ СРЕД ОТ ИОНОВ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Нескоромная Е.А.[1], Бабкин А.В.[2, 3], Меметова А.Е.[2], Курносов Д.А.[2]
[1] Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
[2] Тамбовский государственный технический университет
[3] Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет»
E-mail: Lenok.n1992@mail.ru

Ключевые слова: оксид графена, хитозан, композиционный материал, тяжёлые металлы, сорбционная очистка.

Актуальными вопросами современного развития практически всех отраслей промышленного производства является доступность исходного сырья. Одним из ключевых сырьевых ресурсов является вода. Вопросами очистки водных сред научное сообщество было серьёзно озабочено ещё в конце прошлого века. И до недавнего времени с этими проблемами достаточно успешно справлялись спроектированные технологические решения и разработанные сорбционные материалы. Однако, значительные темпы роста промышленного производства, нерациональное природопользование, увеличение численности населения, неравномерность распределения водных ресурсов и многие другие проблемы привели к существенной интенсификации процессов загрязнения водных акваторий и нарушению природного функционирования конкретных ареалов. Только на территории Российской Федерации в последние 2 года произошло несколько экологических катастроф глобального масштаба [1-2].

В этой связи особенный интерес стали вызывать технологии получения композиционных сорбционных материалов с высокими эксплуатационными характеристиками. Огромный интерес в этой отрасли вызвали наноструктурированные углеродные материалы. Основными их преимуществами является механическая прочность, сочетающаяся с высокими показателями удельной поверхности, пористости, а также химическая и биологическая стабильность. Именно поэтому в последние 5-7 лет наблюдается значительный рост публикационной активности в области получения сорбционных материалов с использованием графена (или его окисленной формы) и углеродных нанотрубок в различных модификациях (одностенных, двустенных, многостенных). Однако, технологии получения этих материалов (в подавляющем большинстве) достаточно сложны в реализации и соответственно, дорогостоящи в реальном исполнении. Именно поэтому получение высокоэффективных композиционных структур на основе модифицированного наноуглерода является актуальной задачей. В качестве модификаторов в таких композиционных системах перспективно использовать дешёвое и доступное растительное сырьё (либо продукты его переработки – хитозан, целлюлоза, лигнин) [3].

В настоящей работе предложена лабораторная методика получения композиционного сорбционного материала на основе оксида графена и природного полимера - хитозана. Методика получения основана на предварительном получении дисперсии оксида графена (с массовым содержанием 1%) и раствора хитозана в 2% уксусной кислоте. Протонированные аминогруппы могут взаимодействовать с гидроксильными и карбоксильными группами на поверхности окисленного графена, образуя композиционную структуру материала. После смешения полученный продукт промывался раствором гидроксида натрия до pH фильтрата - 5,8 – 7,5. В слабощелочной среде происходит депротонирование аминогрупп и формирование гелиевой структуры с большим количеством адсорбированной воды. Полученный гидрогель промывался дистиллированной водой до нейтрального pH фильтрата и лиофилизировался для получения аэрогеля. Полученный композиционный материал был исследован методами сканирующей электронной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии и XRD анализа. Синтезированная структура демонстрирует высокие сорбционные характеристики при извлечении ионов тяжёлых металлов (на примере ионов свинца – 550 мг/г).

Благодарность
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-00152.

Литература

1. Henry L. A., Douhovnikoff V. Environmental issues in Russia //Annual Review of Environment and Resources. – 2008. – Т. 33. – P. 437-460.
2. Rajendran S. et al. Monitoring oil spill in Norilsk, Russia using satellite data //Scientific Reports. – 2021. – Т. 11. – №. 1. – P. 1-20.
3. Vaishakh Nair, Ajitesh Panigrahy, R. Vinu, Development of novel chitosan–lignin composites for adsorption of dyes and metal ions from wastewater, Chemical Engineering Journal. – 2014. –Vol. 254. – P. 491-502.

УДК 541.64:538.958

СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРИМЫХ ПОЛИ(ЭФИР-ИНДОЛОКАРБАЗОЛОВ)

Мягкова Л.А.[1], Нестерова А.С.[1,2], Смыслов Р.Ю[1], Некрасова Т.Н.[1], Литвинова Л.С.[1], Попова Е.Н.[1], Светличный В.М.[1]

[1] *Институт высокомолекулярных соединений РАН*

[2] *Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)*

E-mail: annest.2107@yandex.ru

Ключевые слова: индолокарбазол, N-алкилирование, индолокарбазолсодержащий полимер, фотолюминесценция.

Индоло[3,2-b]карбазолы являются представителями класса конденсированных азотосодержащих гетероциклов и привлекают внимание исследователей благодаря широким перспективам их использования в качестве материалов для различных устройств органической электроники и фотовольтаики [1-3]. Низкая растворимость индолокарбазолов – это основная причина, ограничивающая их применение. Основным методом для повышения растворимости является их химическая модификация с помощью введения в N-центры длинноцепочечных алкильных групп [4].

В работе осуществлен синтез индоло[3,2-b]карбазола, мономеров с концевыми тозильными группами на основе полиэтиленгликолей с различной молекулярной массой в интервале от 400 до 3000 и альтернантных сополимеров, содержащих в цепи индолокарбазол (ИК) и фрагменты полиэтиленоксида (ПЭО). Строение синтезированных соединений подтверждено данными ЯМР- и ИК-спектроскопии. Показано, что синтезированные сополимеры растворимы в диметилформамиде, N-метилпирролидоне, этиловом спирте, воде и их растворы проявляют интенсивную люминесценцию в синем и сине-зелёном диапазоне видимого спектра от 395 до 510 нм. Осуществлен синтез новых фотолюминесцентных пленкообразующих композиций, содержащих фрагменты звеньев индолокарбазола. Наличие интенсивной полосы люминесценции для сополимеров, содержащих ИК и ПЭО, может быть использовано при создании люминесцирующих синим свечением материалов. Такие материалы могут использоваться для конверсии ультрафиолетового излучения солнца в видимый свет.

Литература

1. Li, Y. Polyindolo[3,2-b]carbazoles: A New Class of p-Channel Semiconductor Polymers for Organic Thin-Film Transistors / Y. Li, Y. Wu, B.S. Ong // Macromolecules. – 2006. – Vol. 39, No. 19. – P. 6521-6525.
2. Wu, Y. Indolo[3,2-b]carbazole-Based Thin-Film Transistors with High Mobility and Stability / Y. Wu, Y. Li, Garden S., B.S. Ong // Journal of the American Chemical Society. – 2005. – Vol. 127, No. 2. – P. 614-618.
3. Maes, W. meso-Indolo[3,2-*b*]carbazolyl-Substituted Porphyrinoids: Synthesis, Characterization and Effect of the Number of Indolocarbazole Moieties on the Photophysical Properties / W. Maes, T.H. Ngo, G. Rong, A.S. Starukhin, M.M. Kruk, W. Dehaen // European Journal of Organic Chemistry. – 2010. – No. 13. – P. 2576-2586.
4. Akimoto, M. Syntheses and Photonic Properties of Indolocarbazole Derivatives / M. Akimoto, Y. Nagase, M. Kawamoto, T. Wada // Transactions of the Materials Research Society of Japan. – 2009. – Vol. 34, No. 1. – P. 141- 144.

УДК 541.64

СОПОЛИМЕРЫ С АНТИВИРУСНОЙ АКТИВНОСТЬЮ, СОДЕРЖАЩИЕ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ ЗОНДЫ

Нестерова Н.А.[1], Некрасова Т.Н.[1], Катасонова А.П.[2], Фишер А.И[2], Гаврилова И.И.[1], Манахов В.А.[3], Штро А.А.[3], Панарин Е.Ф.[1]

[1] Институт высокомолекулярных соединений РАН
[2] Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
[3] «НИИ гриппа им.А.А.Смородинцева» Минздрава России
E-mail: lab.2305@mail.ru

Ключевые слова: люминесцирующие металлополимерные комплексы, лантаноиды, полистиролсульфонат натрия, 4-метакрилоиламидосалициловая кислота, противовирусная активность.

Развивающаяся в настоящее время коронавирусная пандемия стимулирует поиск новых противовирусных средств. Среди полимеров высокий интерес исследователей вызывают полианионы, в частности сульфосодержащие полимеры, например, полистиролсульфонат натрия (ПССNa), который активен в отношении различных вирусов (гриппа, ВИЧ, герпеса, бешенства и др.) [1]. Для исследования взаимодействия противовирусных соединений с клетками, вирусами, тканями и органами используют маркеры с оптическими и магнитно-резонансными свойствами. В настоящем исследовании это люминесцирующие в видимой области спектра металлополимерные комплексы лантаноидов Tb^{3+} и Gd^{3+}.

В данной работе осуществлен синтез сополимера стиролсульфоната натрия (ССNa) с 4-метакрилоиламидосалициловой кислотой (МАСК), вводимой в полимер в качестве зонда. 4-аминосалициловая кислота является противотуберкулёзным препаратом. И её производные образуют люминесцирующие комплексы с Eu^{3+}, Tb^{3+} [2]. Сополимер получали методом радикальной сополимеризации в растворе (ДМФА/ДМСО) в присутствии инициатора – динитрила азоизомасляной. Исследовано взаимодействие, полученного сополимера, с ионами тербия и гадолиния. Показано, что в водных растворах в интервале концентраций сополимера 0.15-1.7 мг/мл и соотношении $[Tb^{3+}]/[COO–] = 1$ образуются растворимые люминесцирующие полимерные комплексы с длительностью свечения 823 мкс. При частичной замене в полимерном комплексе ионов Tb^{3+} на ионы Gd^{3+} при всех соотношениях $[Tb^{3+}]/[Gd^{3+}]$ формируются биметаллические комплексы с интенсивной люминесценцией. Исследование противовирусной активности показало, что полученный сополимер проявляет высокую активность против респираторно-синцитиального вируса, штамма А2.

Полученные металлополимерные комплексы перспективны для создания водорастворимых полимерных полифункциональных биологически активных веществ с противовирусной активностью, содержащих зонды для диагностики и визуализации клеток, органов и тканей.

Литература

1. Anderson R.A., K. Robert A. Anderson, Kenneth Feathergill, Xiaohui Diao, Morris Cooper, Risa Kirkpatrick, Patricia Spear, Donald P. Waller, Calvin Chany, Gustavo F. Doncel, Betsy Herold, Lourens J.D. Zaneveld Evaluation of Poly(Styrene-4-Sulfonate) as a Preventive Agent for Conception and Sexually Transmitted Diseases // J. Andrology. – 2000. – Vol. 21. – № 6. – P. 862-875.
2. Utochnikova V.V. The use of luminescent spectroscopy to obtain information about the composition and the structure of lanthanide coordination compounds // Coordination Chemistry Reviews. – 2019. – V. 398. – Article 113006.

УДК 544.03

3D ПЕЧАТЬ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН С ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ С ПОМОЩЬЮ СТРЕОЛИТОГРАФИИ

Нечаусов С.С.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
E-mail: nechersergey@mail.ru

Ключевые слова: Стереолитография, ионно-проводящие мембраны, фотополимеризация.

Стереолитография (SLA) обладает самым высоким разрешением среди аддитивных технологий, обеспечивая возможность изготовления деталей микронного разрешения с отличной конечной поверхности изделий. Эта технология заключается в отверждении жидкой фотополимерной композиции с использованием селективного формирования слоя УФ-проекцией. Как правило, фотополимерные композиции представляют собой свободно-радикальные или катионные системы на основе эпоксидных, акрилатных или метакрилатных мономеров, включающие монофункциональный мономер, сшивающий агент и фотоинициатор [1]. Получение полиэлектролитных мембран с помощью стереолитографии на данный момент обладает большой актульностью. В работе получили полиэлектролитную мембрану с высокой ионной проводимостью и термостабильностью с использованием фотополимеризации ионного фосфониевого мономера с диакрилатами [2]. Авторы изучили глубину полимеризации, но отсутствие в фотополимерной композиции красителя привело к низкому разрешению 3D-печатных объектов из-за очень большой глубины отверждения (>1000 мкм). Однако не было изучено влияние кинетики и максимальной степени конверсии фотополимеризации на свойства полиэлектролитных мембран.

В рамках данной работы была разработана фотополимерная композиция для получения методом стереолитографии полимерной электролитической мембраны с использованием ионных жидкостей [3]. С помощью методов ДСК и ИК спектроскопии была исследована кинетика фотополимеризации N-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля в присутствии серии ионных жидкостей, которые имеют тенденцию ускорять фотополимеризацию и увеличивать максимальную конверсию, а также являются ионопроводящей средой в конечном материале. Был применен и исследован подход по дополнительному термическому отверждению мембран, что позволило увеличить их стабильность и механические свойства. В зависимость от количества и природы ионной жидкости, а также отношения мономер/сшиватель в фотополимерной композиции были подобраны оптимальные параметры для стереолитографии (рисунок 1). Для результирующих мембран были исследованы ряд свойств, таких как ионная проводимость, механические свойства на растяжение, тепло- и термостойкость.

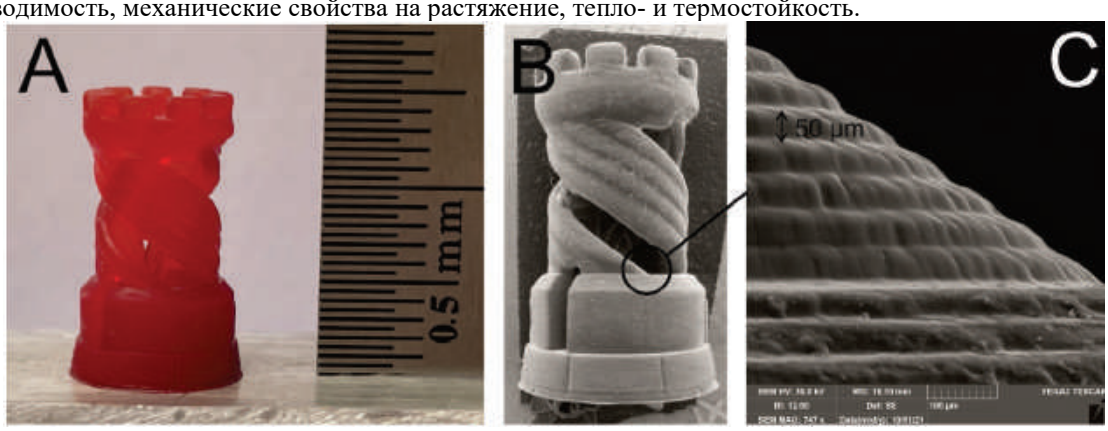


Рисунок 1. Фотография ладьи с содержанием ИЖ 50% масс., напечатанной на 3D-принтере (A), РЭМ изображение ладьи (B), РЭМ-изображение показывающее толщину слоя 50 мкм (C).

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант № 20-53-76021 ЭРА_т.

Литература

1. R. Liska, F. Schwager, C. Maier, R. Cano-Vives, J. Stampfl, Water-soluble photopolymers for rapid prototyping of cellular materials, J. Appl. Polym. Sci. 97 (2005) 2286–2298. https://doi.org/10.1002/app.22025.
2. A.R. Schultz, P.M. Lambert, N.A. Chartrain, D.M. Ruohoniemi, Z. Zhang, C. Jangu, M. Zhang, C.B. Williams, T.E. Long, 3D printing phosphonium ionic liquid networks with mask projection microstereolithography, ACS Macro Lett. 3 (2014) 1205–1209. https://doi.org/10.1021/mz5006316.
3. S. Nechausov, A. Ivanchenko, O. Morozov, A. Miriyev, I. Must, Effects of ionic liquids and dual curing on vat photopolymerization process and properties of 3d-printed ionogels, 56 (2022).

УДК 691.175.5/.8:004.3:620.171.33

ВЛАГОПОГЛОЩЕНИЕ 3D-ПЕЧАТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ОБРАЗЦОВ

Низин Д.Р.[1,2], **Низина Т.А.**[1,2], **Мартьянова А.В.**[1], **Миронов Е.Б.**[3]
[1] *Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва*
[2] *Научно-исследовательский институт строительной физики РААСН*
[3] *АО «Инжиниринговый центр Волоконной Оптики»*
E-mail: nizina@yandex.ru

Ключевые слова: полимерные материалы, FDM-печать, влагосодержание, влагонасыщенное состояние.

Аддитивный подход представляет собой один из наиболее перспективных способов получения изделий широкого функционального диапазона. Однако, вне зависимости от используемого материала, применение аддитивных технологий приводит к возникновению у конечного изделия множества эмерджентных свойств, не присущих элементам системы по отдельности. Как следствие, проектирование 3D-печатных изделий требует рассмотрения системы «материал – параметры печати – действующая среда».

Известно, что влажностное состояние полимерных материалов оказывает существенное влияние на их эксплуатационные показатели. Так, предел прочности при растяжении эпоксидных полимеров, а также композитов на их основе может снижаться на 30-50% во влагонасыщенном состоянии [1, 2]. В работе приведены результаты исследования влияния сорбционных показателей 3D-печатных полимерных образцов, изготовленных методов FDM-печати, на их упруго-прочностные показатели. Образцы напечатаны филаментом на основе пластика PETG (полиэтилентерефталат, модифицированный гликолем).

Предложено выделять в показателе влагосодержания 3D-печатных полимерных образцов составляющие уровней микро- и надструктуры. Уровень надструктуры характеризуется существенно большими скоростью сорбционно-десорбционных процессов, а также вкладом в суммарное значение предельного влагосодержания 3D-печатных полимерных образцов по сравнению с микроструктурным уровнем. Для исследованных серий образцов отношение вклада надструктуры к вкладу микроструктуры составило от 2 до 6 раз в зависимости от направления укладки слоёв при печати.

Установлено, что влага, сорбированная надструктурным уровнем 3D-печатных полимерных образцов, не оказывает статистически значимого влияния на их предел прочности при растяжении. Статистически значимые изменения зафиксированы для показателя относительного удлинения при максимальной нагрузке для образцов серии 262. Согласно полученным данным, рассматриваемый показатель снизился более чем на 25%.

Литература

1. Старцев В.О., Плотников В.И., Антипов В.И. Обратимые эффекты влияния влаги при определении механических свойств ПКМ при климатических воздействиях // Труды ВИАМ. 2018. №5. С. 110-118.
2. Startsev V.O., Lebedev M.P., Khrulev K. et al. Effect of outdoor exposure on the moisture diffusion and mechanical properties of epoxy polymers // Polymer Testing. 2018. Vol. 65. P. 281–296. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.12.007.

УДК 691.175.5/.8:620.171.33

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЛИТЕЛЬНОСТИ НАТУРНОГО ЭКСПОНИРОВАНИЯ И ИНТЕНСИВНОСТИ АКТИНОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ С УЧЕТОМ ИХ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ

Низина Т.А.[1,2], **Низин Д.Р.**[1,2], **Селяев В.П.**[1,2], **Канаева Н.С.**[1]
[1] *Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва*
[2] *Научно-исследовательский институт строительной физики РААСН*
E-mail: nizina@yandex.ru

Ключевые слова: полимерные материалы, эпоксидные полимеры, климатическое старение, влагосодержание, упруго-прочностные характеристики, актинометрические показатели, математические модели.

Полимерные материалы (ПМ) нашли широкое применение практически во всех существующих областях промышленности. По аналогии с другими материалами, основное требование, предъявляемое к изделиям и конструкциям на полимерной основе, заключается в обеспечении бесперебойной работы на протяжении всего срока эксплуатации. Поскольку полное воспроизведение действия окружающей среды в искусственных условиях в силу значительной вариативности действующих факторов и их комбинаций не представляется возможным, основным источником получения достоверной информации о феноменах, возникающих в структуре полимеров в процессе климатического старения, являются натурные климатические исследования [1]. Один из таких феноменов заключается в обратимости изменения физико-механических свойств ПМ в зависимости от содержания сорбированной влаги.

Представлены результаты анализа климатической стойкости эпоксидных полимеров (ЭП), получаемых на основе модифицированной смолы Этал-247, отверждаемой Этал-45М, под действием натурных климатических факторов в условиях умеренно-континентального климата. Выявлено влияние влажностного состояния, длительности климатического старения и интенсивности актинометрических параметров на изменение предела прочности и модуля упругости при растяжении, относительного удлинения при максимальной нагрузке и разрыве. Установлено, что содержание сорбированной влаги представляет собой основной источник обратимых изменений упруго-прочностных показателей образцов ПМ. Удаление из структуры ЭП сорбированной влаги на начальных этапах натурного экспонирования сопровождается повышением как его прочностных, так и деформативных характеристик. При этом, начиная с 306 суток, для высушенных образцов наблюдается практически двукратное снижение деформативных характеристик, что, очевидно, связано с их охрупчиванием. Повышение длительности натурного климатического воздействия до 531 суток и выше приводит к изменению характера воздействия сорбированной влаги и на прочностные показатели ПМ. Сделано предположение, что, начиная с определенной длительности натурного климатического старения, наличие в структуре полимерной матрицы сорбированной влаги выступает в качестве механизма, компенсирующего необратимые изменения [2, 3].

Предложены математические модели, позволяющие с высокой степенью достоверности описать изменение упруго-прочностных показателей ЭП состава Этал-247/Этал-45М в зависимости от влагосодержания образцов, длительности натурного экспонирования и интенсивности актинометрических показателей. Доказано, что наилучшие результаты достигаются при включении в полиномиальное уравнение трех вышеперечисленных показателей. Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности комплексного учета при разработке математических моделей, описывающих изменение свойств ПМ в процессе натурного климатического воздействия.

Благодарность
Исследование выполнено в рамках реализации Плана фундаментальных исследований РААСН и Минстроя России на 2021-2023 гг. (№3.1.7.1 «Исследование механизмов формирования обратимых и необратимых изменений свойств полимерных материалов в процессе натурного климатического старения»)

Литература

1. Nizin D.R., Nizina T.A., Selyaev V.P. and etc. Natural Climatic Aging of Epoxy Polymers Tasking into Account the Seasonality Impact // Key engineering materials. 2019. Vol. 799. – Pp. 159–165.
2. Nizina T.A., Nizin D.R., Selyaev V.P. and etc. Analysis of the moisture content effect on the specific index and damage accumulation kinetics in the structure of polymeric materials during natural climatic aging // International Journal for Computational Civil and Structural Engineering. 2022. Vol. 18(1). – Pp. 99-108.
3. Nizina T.A., Kanaeva N.S., Nizin D.R. The effect of moisture state on kinetics of damage accumulation in the structure of epoxy polymer samples under tensile stresses // Lecture Notes in Civil Engineering. 2021. Vol. 151. – Pp. 208–214.

УДК 616-007.274

ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ КОМПОЗИЦИИ С БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ ДЛЯ ПРОФИЛАКТИКИ СПАЕЧНОГО ПРОЦЕССА

Новикова С.П.[1], Салохединова Р.Р.[1], Низова Н.В.[1], Шустрова О.В[1]., Орлова А.А[1]., Бокерия Л.А.[1], Голухова Е.З[1].

[1] *Национальный медицинский исследовательский центр сердечно-сосудистой хирургии им. А.Н. Бакулева*
E-mail: nvnizova@bakulev.ru

Ключевые слова: природные биодеградируемые полимеры, желатин, лекарственные препараты природного происхождения, биологически активные вещества, биодеградируемые пленки, биодеградируемые пористые пластины, профилактика спаек.

Послеоперационный спаечный процесс, по-прежнему, остается серьезной проблемой хирургии. Для профилактики спаек наиболее перспективными могут быть биодеградируемые материалы в виде пленок, пластин, мембран с биологически активными веществами (БАВ), усиливающими противоспаечную активность. В России нет таких отечественных материалов, разрешенных для клинического применения. В НМИЦССХ им. А.Н.Бакулева в лаборатории химии и технологии материалов для сердечно-сосудистой хирургии ведутся работы по получению биодеградируемых пленок и пористых пластин на основе желатина и желатина с БАВ для профилактики спаечной болезни [1]. Зарегистрировано противоспаечное изделие «АНТИСПАЙ-ЛАБ» на основе желатина (регистрационное удостоверение РЗН 2018/7288 от 19.06.2018). Продолжаются работы по созданию полимерных пленок и пластин с различным сочетанием БАВ для профилактики спаек после кардиохирургических, абдоминальных операций.

Цель данного исследования – сравнительная оценка биодеградируемых пленок и пористых пластин на основе желатина с лекарственными препаратами (ЛП) природного происхождения.

Пленочные композиции получали из природного полимера - желатина производства ОАО «Можелит» (г. Могилёв). Концентрация водного раствора – 4,3-4,5% (масса/объем). Сшивающий агент - глутаровый альдегид («Panreac», Испания) вводили в раствор желатина в соотношении по массе желатин:глутаровый альдегид 150-200:1. В качестве ЛП использовали препараты из природных источников – противовоспалительный препарат «колхикум-дисперт» и прополис (на спиртовой основе), обладающий широким спектром биологической активности. Пластификатор – глицерин (АО «Нэфис Косметикс», Россия). Пленки толщиной 0,10 мм получали поливом водного раствора желатина, пористые пластины толщиной 0,2-0,25 мм получали поливом вспененного раствора желатина на полипропиленовые подложки. Стерилизация - окись этилена при 37ºС. Сроки гидролитической деструкции оценивали в гелофузине при 37ºС, степень набухания оценивали гравиметрически, механические испытания проводили на универсальной машине Zwick/Roell BZ2.5/TN1S (Германия) по ГОСТ 14236-81. Кинетику высвобождения ЛП из полимерной матрицы оценивали на спектрофотометре «Shimadzu UV mini-1240» (Япония), используя калибровочные кривые.

Получение материалов в 2-х вариантах исполнения (пленки /пластины) обусловлено возможностью их применением в разных местах (брюшная полость, малый таз, перикард). Пористые пластины за счет своей структуры обладают лучшей адгезией к биоткани, что особенно важно для полости перикарда в условиях сокращающегося сердца. Полученные материалы био- и гемосовместимы, что подтверждено при взаимодействии с клеточными культурами и кровью in vitro. Механические характеристики образцов удовлетворяют манипуляционным требованиям, при этом пленки с ЛП прочнее (~ в 7 раз) и эластичнее (~ в 2 раза), чем пористые пластины. Способность к набуханию у пластин в 2-2,5 раза больше, чем у пленок (658% и 268% соответственно), что объясняет более быстрое высвобождение ЛП из пластин: введенные ЛП высвобождаются быстрее на 20-30%. Активное выделение ЛП из пленок и пластин наблюдается в первые 3-5 часов (примерно 70-80%), что имеет положительное значение, т.к. основной терапевтический эффект обеспечивается в первые часы после операции, а затем длительно сохраняется в поддерживающих дозах. Сроки деградации материалов в плазмозаменителе оптимальны, более 30 суток.

Выводы. Полученные полимерные биодеградируемые пленки/пластины с иммобилизованными ЛП из природных источников имеют оптимальные, регулируемые характеристики, могут сочетать в себе барьерную функцию и одновременно служить матрицей для адресной доставки ЛП при профилактике спаек после кардиохирургических, абдоминальных операций, что требует дальнейших исследований.

Литература

1. Бокерия Л.А., Бокерия О.Л., Биниашвили М.Б., Донаканян С.А., Новикова С.П., Салохединова Р.Р., Самсонова Н.Н., Сивцев В.С., Цыганков Ю.М., Городков А.Ю., Серов Р.А., Тевосов Д.Р., Хугаев Г.А. Оценка in vivo полимерных биорезорбируемых композиций «АНТИСПАЙ-ЛАБ», «АНТИСПАЙ-ЛАБ М» для профилактики спаечных осложнений в эксперименте // Анналы хирургии.- 2018. - №5.- С. 299 – 313.

УДК 539.264

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ САМОСБОРКИ СВЕРХМЯГКИХ ГРАФТ-СОПОЛИМЕРОВ

Никитина Е.А.[1,2,4], **Шейко С.С.**[3], **Иванов Д.А.**[1,4]
[1] *Институт проблем химической физики РАН*
[2] *Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)*
[3] *Университет Северной Каролины, г. Чапел Хилл, США*
[4] *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова*
E-mail: nikitina.ea@phystech.edu

Ключевые слова: биомиметические полимеры, сверхмягкие эластомеры, PCA.

Биологические ткани демонстрируют уникальное сочетание механических свойств, а именно низкий модуль упругости ($E_0 \sim 10^2$ - 10^5 Па) в совокупности с высоким коэффициентом деформационного упрочнения ($\beta \sim 1$) и высоким пределом прочности ($\sigma_{max} > 10$ МПа) [1]. Тогда как эластичность и прочность живых тканей обеспечивается фибриллярным белком коллагеном, создание синтетических полимерных материалов с аналогичным набором свойств является сложной задачей.

Воспроизведение мягкости присущей биологическим тканям стало возможным благодаря использованию в эластомерах щёточной архитектуры, которая значительно уменьшает запутывания [2, 3]. Однако щеточные сетки с ковалентными поперечными связями обладают довольно низким коэффициентом деформационного упрочнения. Данный коэффициент может быть увеличен за счет создания системы блок-сополимеров ABA, где благодаря термодинамической несовместимости блоков происходит их микрофазовая сегрегация [3]. Такое разделение приводит к предварительному удлинению B блоков, а последующая деформация происходит за счёт вытягивания A блоков внутри доменов. Чтобы решить проблему низкой прочности характерной для данной архитектуры, блок A случайным образом пришивается к основной цепи щёточного блока B. Теперь в отличие от строения ABA, одна макромолекула охватывает несколько доменов, и допускает повторную ассоциацию свободного A-блока с соседними A-доменами что повышает устойчивость системы.

В данной работе методом рентгеноструктурного анализа изучаются особенности самосборки таких графт-сополимеров состава PIB-BA-PS (Рисунок 1). Из кривых малоуглового рентгеновского рассеяния удалось получить сведения о размерах сферических доменов, их полидисперсности, а также масштабе упорядоченности в системе (Рисунок 1). Поскольку пришивка полистирола к цепи происходит случайным образом, распределение диаметров доменов носит мультимодальный характер. Тем не менее, можно выделить две основных моды, одна из которых соответствует размеру доменов порядка 10 - 20 нм с низким значением полидисперсности, а вторая – 1-5 нм и имеет широкое распределение. Особый интерес представляет тот факт, что крайне несовместимые полимеры PIB и PS при нагревании начинают смешиваться. Это приводит к невозможности описания формы доменов моделью твёрдых сфер, так как плотность доменов по радиальным профилям больше не является однородной. Таким образом, при повышении температуры поверхность шаров начинает размываться, появляется переходная зона, где отсутствует раздел фаз между графтами и боковыми цепями.

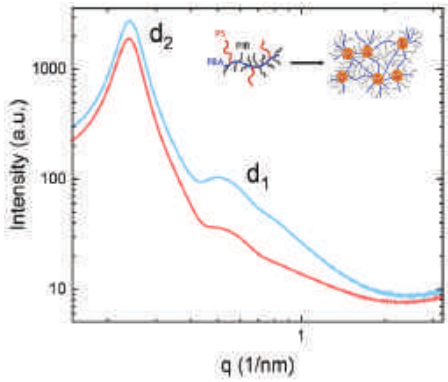


Рисунок 1. Кривые SAXS: голубая для образца при 30 °C, красная при 150 °C, пик d_1 соответствует среднему радиусу доменов, d_2 расстоянию между ними

Благодарность
Работа выполнена при поддержке государственного задания Минобрнауки АА 19-119101590029-0.

Литература

1. F. H. Silver, P. B. Snowhill, D. J. Foran // Ann Biomed Eng. – 2003. – Vol. 31, No. 7. – P. 793-803.
2. M. Vatankhah-Varnosfaderani et al. // Science. – 2018. – Vol. 359, No. 4. – P. 1509-1513.
3. T. Pakula et al. // Polymer. – 2006. – Vol. 47, No. 20. – P. 7198–7206.

УДК 504.064

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ В ЦЕЛЯХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МИКРОПЛАСТИКА ИЗ ПОЧВЫ

Носова А.О., Успенская М.В.
Национальный исследовательский университет ИТМО
E-mail: mast225856@yandex.ru

Ключевые слова: микропластик, почва, извлечение.

Пластмасса используется повсеместно, однако, попадая в окружающую среду и подвергаясь процессам фрагментации и деградации, может измельчаться до микропластика – частиц различной формы и химического состава размером до 5 мм [1-3]. При этом именно суша наиболее подвержена загрязнению [4]. Результаты различных исследований доказывают негативное влияние микропластика на характеристики почвы и биоту [5]. На сегодняшний день нет стандартизированных методик, позволяющих проводить мониторинг загрязнения почвы микрочастицами пластмассы. Согласно накопленному опыту исследователей, извлечение микрочастиц пластмассы из образца почвы для последующего анализа может повысить качество получаемых результатов [6].

Целью работы являлось установление эффективности использования различных жидкостей для всплывания частиц, а также выявление сопутствующих проблем. Для создания модельной системы были использованы частицы различных материалов размеров от 1 до 5 мм (полиэтилен (ПЭ, 0,919 г/см^3), полистирол (ПС, 1,118 г/см^3), полиэтилентерефталат (ПЭТ, 1,366 г/см^3)), грунт универсальный «Terra Vita» (ООО «НОРД ПАЛП»). В лабораторном стакане перемешивали известное количество частиц из одного материала и ~ 5 г грунта. Для извлечения частиц пластика использовали воду, раствор NaCl (30 г на 100 мл воды), а также сочетание воды и масла подсолнечного рафинированного дезодорированного вымороженного. После добавления к образцу жидкости тщательно перемешивали содержимое лабораторного стаканчика на протяжении 30 секунд и оставляли отстаиваться на 2 часа. Визуально определяли количество частиц, оказавшихся на поверхности. Результаты приведены в табл.1.

Таблица 1. Результаты всплывания микрочастиц пластмассы с использованием разных жидкостей.

Материал	Количество частиц	Жидкость, количество	Количество всплывших частиц	Эффективность, %
ПЭ	10	Вода, 30 мл	10	100%
	10	Раствор NaCl, 30 мл	10	100%
	10	Вода + масло, 30+3 мл	10	100%
ПС	10	Вода, 30 мл	2	20%
	10	Раствор NaCl, 30 мл	2	20%
	10	Вода + масло, 30+3 мл	9	90%
ПЭТ	10	Вода, 30 мл	4	40%
	10	Раствор NaCl, 30 мл	7	70%
	10	Вода + масло, 30+3 мл	10	100%

Важно отметить, что хотя степень всплывания различных типов пластмассы в различных жидкостях достаточно высока, главным недостатком использования всех перечисленных жидкостей является то, что вместе с частицами пластмассы к поверхности всплывает также и часть грунта, и это усложняет визуальное обнаружение микропластика на поверхности жидкости (в случае с использованием масла – на границе вода-масло), а в дальнейшем будет вызывать сложности при извлечении и проведении процедуры идентификации, поэтому данную проблему важно учитывать при дальнейших исследованиях.

Литература

1. J. S. Hanvey, P. J. Lewis, J. L. Lavers, N. D. Crosbie, K. Pozo and B. O. Clarke. A review of analytical techniques for quantifying microplastics in sediments, Anal. Methods, 2017, 9(9), 1369–1383.
2. F. Murphy, C. Ewins, F. Carbonnier and B. Quinn, Wastewater treatment works (WwTW) as a source of microplastics in the aquatic environment, Environ. Sci. Technol., 2016, 50(11), 5800–5808.
3. Arthur, Courtney; Baker, Joel; Bamford, Holly. Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects and Fate of Microplastic Marine Debris (англ.) // NOAA Technical Memorandum : journal. — 2009. — January.
4. Horton A.A., Walton A., Spurgeon D.J. et al. Microplastics in freshwater and terrestrial environments: evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities // Sci.Total Environ. 2017. V. 586. P. 127–141.
5. Леонов, В. Д. Взаимодействие беспозвоночных и синтетических полимеров в почве (обзор) / В. Д. Леонов, А. В. Тиунов // Экология. – 2020. – № 6. – С. 403-416.
6. Y. Pico and D. Barcelo. Analysis and prevention of microplastics pollution in water: current perspectives and future directions, ACS Omega, 2019, 4(4), 6709–6719.

УДК 678; 541.1

КИНЕТИКА ОТВЕРЖДЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ РЕАКТОПЛАСТОВ

Обверткин И.В., Пасечник К.А.
Сибирский государственный университет науки и технологии им. акад. М.Ф. Решетнева
E-mail: 79632609742@yandex.ru

Ключевые слова: кинетика отверждения, многокритериальная оптимизация, диффузия, ДСК.

В настоящее время эпоксидные смолы, благодаря своим выдающимся свойствам, используются в высокотехнологичных отраслях, таких как аэрокосмическая промышленность, в качестве полимерной матрицы композиционного материала. Направленная модификация полимерной матрицы является способом обеспечения заданных параметров композиционного материала, например, как способ регулирования возникающих остаточных напряжений, и нивелирования влияния отклонения технологических параметров [1].

В данной работе изучается кинетика отверждения модифицированных реактопластов, в связи с влиянием режима отверждения, реализованного в процессе производства на конечные свойства эпоксидной смолы. Исследована кинетика отверждения эпоксидного связующего с содержанием различных модификаторов в изотермических и неизотермических режимах при помощи дифференциально-сканирующей калориметрии. Углеродные нанотрубки при неизотермическом режиме продемонстрировали каталитические влияние на отверждение эпоксидной смолы и продемонстрировали снижение температуры начала реакции и уменьшение экзотермического пика. В температурном диапазоне от 80 до 120 увеличение температуры отверждения приводит к увеличению степени конверсии эпоксидной смолы вне зависимости от наличия модификатора. Данный эффект наиболее выражен при отверждении нативного полимера, разница в степени полимеризации эпоксидной смолы с 1% МУНТ заметно ниже при отверждении при различных температурах. Это связано с каталитическим действием модификатора на начальном этапе отверждения и замедляющим эффектом на поздней стадии отверждения.

Для моделирования процесса отверждения эпоксидной смолы в работе использовались автокаталитические модели такие как модель Камала-Сурура [2], а также модель приведена в работт [3]авторов M.Haider, P.Hubert и L.Lessard. Параметры кинетики отверждения были получены одновременного подбора методом наименьших квадратов в среде python. Для этого в качестве начальных параметров задавался набор случайных значений. Процесс подбора завершался при достижении максимального количества итераций 10 000. Для оценки каждого набора параметров кинетики отверждения используется коэффициент детерминации.

Использование автокаталитических моделей позволяет достаточно достоверно оценивать скорость отверждения при различных степенях конверсии. Однако использование автокаталических моделей с учетом диффузионных эффектов позволяет получить значения кинетических параметров, описывающие процесс отверждения во всем исследуемом диапазоне температур. Для поиска значений параметров кинетической модели применялась многокритериальная оптимизация с использованием алгоритма NSGA-II, для построения оптимального фронта Парето. Алгоритм поиска был выполнен с помощью платформы “pymoo” для программирования NSGA-II на Python. В качестве конфликтующих целевых функций выступали зависимости сумм квадратов отклонений расчетных значений от экспериментальных данных от значений параметров модели. Для валидации модели с параметрами, полученных многокритериальной оптимизацией был смоделирован полный цикл отверждения эпоксидной смола. Показано, что модификация эпоксидной смолы оказывает существенное влияние на кинетику отверждения, а комбинация подходов автокаталитической модели процесса отверждения, учета диффузии и многокритериальной оптимизации позволят обеспечить высокую сходимость модели и экспериментальных данных при сложнопрофильных режимах отверждения, реализуемых при производстве изделий с использованием эпоксидных смол.

Литература

1. Obvertkin I.V., Pasechnik K.A., Vlasov A.Y. The potential of using SWCNTs, MWCNTs and CNFs capable of increasing the composite material dimensional and technological stability as modifiers of a polymer matrix // PNRPU Mechanics Bulletin. - 2021. - №4. - С. 98-110. doi: 10.15593/perm.mech/2021.4.10.
2. Kamal, M. R., & Sourour, S. (1973). Kinetics and thermal characterization of thermoset cure. Polymer Engineering & Science, 13(1), 59-64. doi:10.1002/pen.760130110.
3. Haider, M., Hubert, P., & Lessard, L. (2007). Cure shrinkage characterization and modeling of a polyester resin containing low profile additives. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 38(3). ttps://doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.06.020.

УДК 678, 691.175

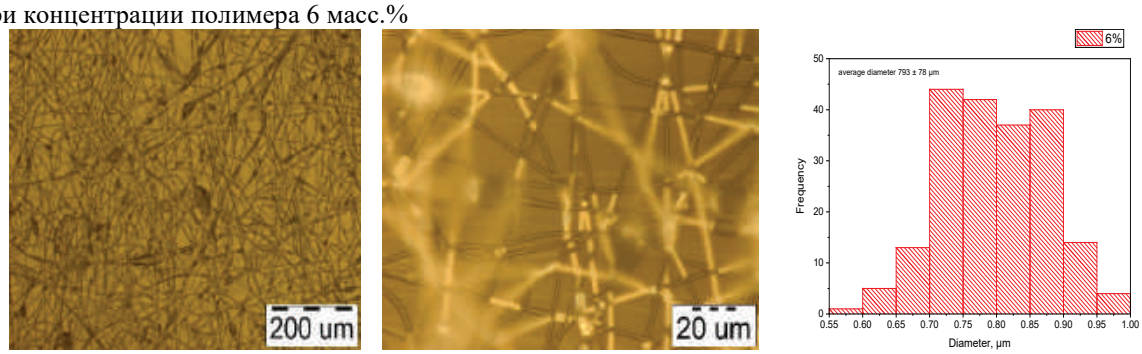
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

Нгуен Хоанг Тхань., Олехнович Р.О., Успенская М.В.
Университет ИТМО
E-mail: r.o.olekhnovich@mail.ru

Ключевые слова: нановолокна, электроформование, полигидроксибутират.

Развитие современной науки предполагает постоянное совершенствование или создание новых и универсальных материалов с улучшенными свойствами. К таким материалами можно отнести наноматериалы. Электроспиннинг (электроформование) – перспективный процесс получения нановолокон. В процессе формования нановолокон электрическое напряжение прикладывается к раствору (расплаву) полимера. Электростатическое взаимодействие приводит к вытягиванию раствора полимера в тонкую струю. После вытягивания раствора полимера растворитель испаряется, а сама струя осаждается на коллекторе [1]. К основным факторам, влияющим на морфологию нановолокон методом электроформования относят: параметры растворов, технические параметры и параметры окружающей среды [2]. Считается, что параметры полимерных растворов имеют более важное значение, чем остальные параметры.

В работе исследуются влияние различных параметров раствора на получение волокон из полигидроксибутирата (ПГБ) в растворители хлороформа методом электроспиннинга. К исследуемым параметрам относятся: концентрация полимера в растворе (6, 8, 10, 12 % массовая доля), напряжение приложенное между иглой и коллектором (15, 20, 25, 30 кВ) и скорость подачи раствора (0.2, 0.3, 0.4, 0.5 мл/ч). Фотографии полученных образцов волокон были получены на микроскопе Olympus STM6. Средний диаметр волокон был определен при помощи программы ImageJ. Гистограммы распределения диаметров волокон были построены в Origin Pro. На рисунке 1 представлены фотографии полученных нановолокон при концентрации полимера 6 масс.%



а б в

Рисунок 1. Фотографии полученных образцов (а и б)
и гистограмма (с) распределения диаметров волокон при концентрации ПГБ 6%

В работе были проверено исследование влияния различных технологических параметров и параметров раствора на морфологию волокон на основе ПГБ. Показано, что волокна с наименьшими дефектами и минимальным средним диаметром получаются при концентрации полимера 8 мас.%, напряжении между иглой и коллектором равным 30 кВ и скорости подачи раствора 0,3 мл/ч. Полученные результаты являются основой для дальнейшего создания мембраны из ПГБ методом электроспиннинга.

Литература

1. Матвеев А.Т., Афанасов И.М. - Получение нановолокон методом электроформирования - PDF - СтудИзба [Electronic resource]. URL: https://studizba.com/files/show/pdf/15153-1-matveev-a-t-afanasov-i-m--poluchenie.html (accessed: 30.05.2022).
2. Pham L.Q., Uspenskaya M. V. Morphalogy pvc nanofiber, produced by electrospinning method // Int. Multidiscip. Sci. GeoConference Surv. Geol. Min. Ecol. Manag. SGEM. International Multidisciplinary Scientific Geoconference, 2019. Vol. 19, № 6.1. P. 289–295.

УДК 544.773.43:664.38

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ СВОЙСТВ ГЕЛЯ НА ОСНОВЕ ЖЕЛАТИНА

Ольвера Берналь Р.А., Олехнович Р.О., Успенская М.В.
Национальный исследовательский университет ИТМО
E-mail: rigel_obra@itmo.ru

Ключевые слова: ЭАП, биополимер, умный материал, гибкий привод, желатин.

Одним из наиболее перспективных материалов для разработки гибких приводов является группа электроактивных полимеров (ЭАП), которые изменяют форму или геометрические размеры под действием электрического поля [1]. Хорошо известно, что биополимеры, такие как, желатин, крахмал, целлюлоза, хитозан и т.д., могут быть использованы в качестве основы для разработки электрореактивных систем, что, обусловлено, прежде всего, наличием функциональных групп, способных обеспечить более высокую электрическую поляризацию [2,3].

Для получения экологически чистого материала в ходе работы была использована система желатин/глицерин. Для исследования электромеханических свойств образец подвергался воздействию различных напряжений (5–20 В). Было отмечено, что напряжение оказывало прямое влияние на время деформации, но смещение оставалось постоянным (5 мм) независимо от изменений напряжения (Рис. 1А).

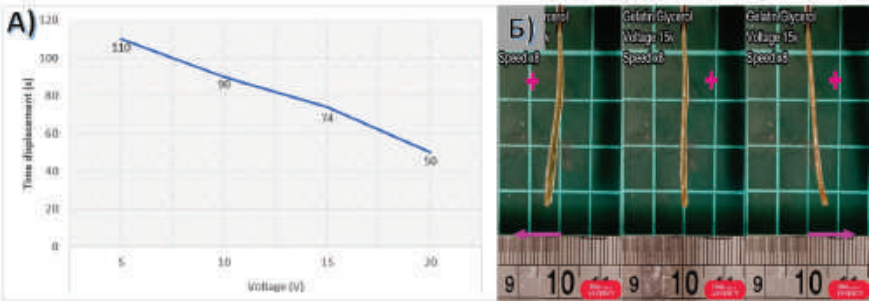


Рис. 1. Электромеханические измерения, А) График зависимости временного смещения от напряжения; Б) Реакция мягкого привода на изгиб в системе желатин/глицерин.

Помещение представленной гелевой системы на основе желатина между двумя металлическими электродами (золотой лист) приводило, при включении электрического поля, к деформации материала в направлении катода, см. Рис.1Б. Такое поведение изучаемой системы полимерного геля можно объяснить двумя факторами (Рис. 2).

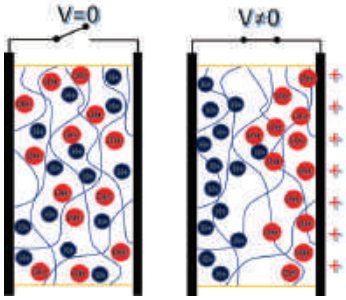


Рис. 2. Принципиальная схема диффузии ионов внутри геля.

Первый связан с диффузией ионов внутри материала: кластеры воды и глицерина, захваченные трехмерной сеткой желатина, содержащие ионы водорода (H^+) и ионы гидроксида (OH^-), действуют как подвижные частицы, которые генерируют ионную поляризацию внутри материала. Второе объяснение связано с силой диэлектрофореза (Fd), которая создается для поляризуемых материалов в неоднородном электрическом поле и несимметричных электрических диполей в структуре желатина.

В ходе работы исследованные электромеханические свойства системы желатин/глицерин продемонстрировали перспективность ее использования в робототехнике в качестве приводов.

Литература

1. Gu, G. Editorial: Soft Robotics Based on Electroactive Polymers // G. Gu, H. Shea, S. Seelecke, G. Alici, G. Rizzello / Frontiers in robotics and AI. – 2021. – Vol. 8. – P. 676406.
2. Bernal, R. Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий / R. Bernal, M.V. Uspenskaya, R.O. Olekhnovich // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2021. – № 1(87). – P. 270-277.
3. Wang, Y. Enhancement of Fe(III) to electro-response of starch hydrogel / Y. Wang, M. Lin, W. Dai, Y. Zhou, Z. Xie, K. Liu, L. Gao // Colloid and Polymer Science. – 2020. – Vol. 298. – P. 1533-1541.

УДК 615.461:616-77

ПОЛИМЕРНЫЕ БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ, КОНТАКТИРУЮЩИХ С КРОВЬЮ

Новикова С.П., Салохединова Р.Р., Орлова А.А., Низова Н.В., Шустрова О.В., Бокерия Л.А., Голухова Е.З.

Национальный медицинский исследовательский центр сердечно-сосудистой хирургии им. А.Н. Бакулева
E-mail: aaorlova@bakulev.ru

Ключевые слова: природные биодеградируемые полимеры, биодеградируемые полифункциональные покрытия, желатин, биологически активные вещества, протезы кровеносных сосудов, кардиохирургические заплаты, имплантируемые медицинские изделия.

В НМИЦССХ им. А.Н.Бакулева в лаборатории химии и технологии материалов для сердечно-сосудистой хирургии много лет ведутся работы по созданию модифицирующих полимерных покрытий поверхностей различных изделий, контактирующих с кровью: протезы кровеносных сосудов (ПКС), заплаты, манжеты для искусственных клапанов сердца, катетеры, биологические протезы сосудов и клапанов сердца, стенты, кава-фильтры и др. с целью придания изделиям комплекса функциональных свойств - устойчивость к тромбообразованию, устойчивость к инфицированию, минимальная хирургическая пористость [1]. Модифицирование осуществляется полислойными покрытиями на основе комплекса биологически активных веществ антикоагулянтного, антиагрегантного действия в сочетании с биодеградируемыми покрытиями на основе природных полимеров и лекарственных препаратов (ЛП). С таким покрытием более 15 лет успешно применяются ПКС «БАСЭКС» (текстильная основа ООО ПТГО «СЕВЕР», Россия), кардиохирургические заплаты «БАСЭКС-Patch». С 2020 г. в клинической практике применяются ПКС «БАСЭКС-SP» на импортной текстильной основе (Франция).

Целью данного исследования является сравнительная оценка свойств сосудистых протезов на разных текстильных основах, разных конструкций с биодеградируемым покрытием «БАСЭКС».

Для получения готовых ПКС использовали текстильную основу (тканая) производства ООО «ПТГО СЕВЕР» (Россия), текстильную основу (тканая, вязаная) «Perouse Medical» (Франция), заплаты из трикотажного полотна (Белоруссия). Для получения покрытия использовали биополимер - высокоочищенный желатин ОАО «Можелит», Белоруссия (концентрации водных растворов 4,5; 5, 5,7% (масса/объем)), в качестве сшивающего агента – глутаровый альдегид «Panreac», Испания (соотношение по массе желатин:глутаровый альдегид ~10:1), в качестве ЛП – ципрофлоксацин, метронидазол, дипиридамол, пластификатор – глицерин. Образцы стерилизовали окисью этилена при 37ºС. Десорбцию ЛП определяли на спектрофотометре «Shimadzu UV mini-1240» (Япония), гидролитическую деструкцию оценивали в модельной среде – гелофузине при 37ºС, механические свойства изучали на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z 2,5/TN1S (Германия) по ГОСТ 31514-2012.

Для каждого вида текстильной основы, отличающейся типом конструкции (тканый, вязаный), толщиной стенки, составом и плотностью переплетения нитей были подобраны технологические параметры модифицирования с целью получения изделий с оптимальными физико-химическими, механическими, биологическими свойствами. Все образцы обладали антимикробными свойствами, нулевой хирургической пористостью, гемосовместимостью. Покрытие - равномерное, не отслаивается. Масса покрытия зависит от текстильной основы - наибольшая масса у ПКС «БАСЭКС-SP» (тканый). Сроки гидролитической деструкции покрытия оптимальны, составляют не менее 20 суток. Динамика выделения ЛП из полимерной матрицы схожа для всех текстильных основ: в первые 2-3 часа выделяется до 80% противомикробных препаратов и до 50% антиагрегантного ЛП, что снижает нежелательные процессы в первые часы после имплантации, далее ЛП выделяются пролонгировано, малыми дозами. Прочность у всех текстильных образцов превышает прочность нативного сосуда более, чем в 10 раз. ПКС на импортной текстильной основе, а также заплаты отличаются большей мягкостью (~ в 5 и 14 раз соответственно). Нанесение покрытия не ухудшает исходные свойства образцов.

Выводы. Полимерное биодеградируемое покрытие, разработанное для ПКС на разных текстильных основах, разных конструкций, придает изделиям необходимый комплекс функциональных свойств в соответствии с требованиями хирургии. Изменяя технологические параметры (концентрации, время, температура), можно регулировать основные физико-химические, механические характеристики изделий.

Литература

1. Новикова С.П., Бокерия Л.А. Протезы кровеносных сосудов и кардиохирургические заплаты с тромборезистентными, антимикробными свойствами и нулевой хирургической пористостью // Бюллетень НЦССХ им. А. Н. Бакулева РАМН «Сердечно-сосудистые заболевания». - 2008. - Т. 9. - №4. - С. 5 - 20.

УДК 544.23

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛ БЕНЗИЛХЛОРИДА, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО БУТИЛИМИДАЗОЛОМ И ТРИМЕТИЛАМИНОМ В ПРОЦЕССАХ МЕМБРАННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ CO_2

Отвагина К.В.[1], Барыкин А.В.[2], Маслов А.А.[2], Атласкина М.Е.[1,2], Зарубин Д.М.[1,2], Казарина О.В.[1], Воротынцев А.В.[3], Воротынцев И.В.[1]

[1] Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

[2] Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева

[3]Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

e-mail: k.v.otvagina@gmail.com

Ключевые слова: полиэлектролиты, полимерные ионные жидкости, амины, мембранное газоразделение, углекислый газ.

В последние годы большое внимание уделяется разработке методов выделения CO_2. Благодаря высокой энергоэффективности, одним из наиболее перспективных подходов представляется мембранное газоразделение. В качестве мембранных материалов часто используют полимерные композиты. Среди всего многообразия полимерных материалов, в области концентрирования CO_2 особо выделяется подкласс полиэлектролитов, называемый полимерные ионные жидкости (ПИЖ).

В настоящей работе изучалось влияние состава поликатиона, неорганического противоиона, а также молекулярной массы полимера на газотранспортные свойства мембран. Ряд ПИЖ, содержащих катион 1-бутилимидазолия или триэтиламмония с различными противоионами был получен двумя методами: 1) функционализация поливинил-4-бензил хлорида (pVBC) и 2) свободнорадикальная гомополимеризация соответствующей мономерной ионной жидкости (МИЖ).

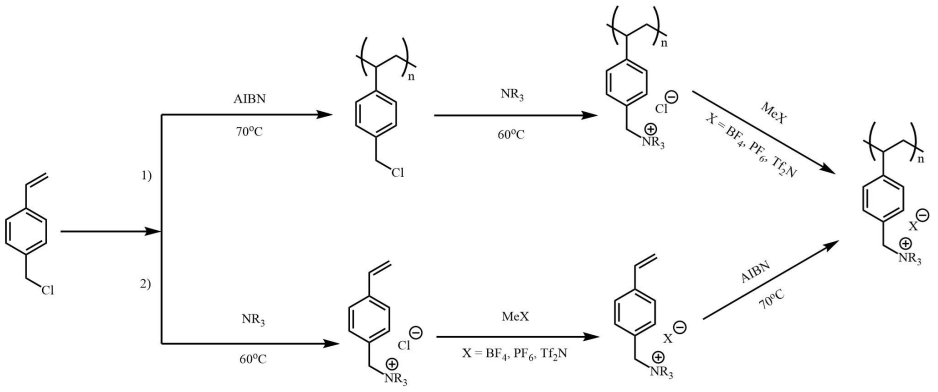


Рисунок 1. Схема синтеза ПИЖ

ПИЖ были идентифицированы методами ^{1}H ЯМР и ИК-Фурье спектроскопии. Молекулярная масса (ММ) и молекулярно-массовое распределение были определены методом гельпроникающей хроматографии.

Для полученных ПИЖ методом ИК-спектроскопии были изучены особенности сорбции CO_2 с применением модифицированной приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Установлено, что для этих соединений характерна преимущественно физиосорбция CO_2. Методом хроматографического анализа выделяющихся газов при пиролитическом разложении были установлены границы термической стабильности полученных ПИЖ. Температура разложения полимеров составила от 115 до 170 °C.

Композиционные мембранны с селективным слоем на основе ПИЖ были получены методом полива на коммерческую подложку УФФК («Владипор», Россия). Плотность мембран была измерена флотационным методом. Сравнение плотности полученных полимеров с исходным нефункионализированным pVBC показало, что ПИЖ имеют более плотную упаковку макроцепей в результате электростатических взаимодействий, и как следствие большую плотность. Уменьшение свободного объема в мембране приводит к уменьшению диффузионной составляющей проницаемости газов по сравнению с исходным pVBC, что подтвердилось экспериментально в ходе изучения газоразделительных характеристик мембран в процессе транспорта индивидуальных газов (N_2, CH_4, CO_2).

Методом Дайнеса-Баррера были определены коэффициент проницаемости и коэффициент диффузии. Были рассчитаны значения коэффициента сорбции и идеальной селективности. Установлено, что ММ влияет на проницаемость ПИЖ: с увеличением ММ коэффициент проницаемости уменьшается.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Лаборатория ионных соединений, проект № FSSM-2021-0014)

УДК 539.5

О МОДЕЛИРОВАНИИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМОВ В ТРУБОПРОВОДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРЕЮЩИХСЯ КАБЕЛЬНЫХ СЕТЕЙ

Ошхунов М.М., Есанкулова М.Х.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
E-mail: muaed@inbox.ru

Ключевые слова: метод конечных элементов, метод Фурье, уравнение теплопроводности, температурное напряжение деформации, терморегуляция, закон Гука.

Предлагаются математические модели распространения тепла в кабельных сетях, обеспечивающих заданный температурный режим в трубопроводах. Вычисляются напряжения и деформации, вызванные температурным полем, в системе «кабель-трубопровод». Проводятся численные расчеты с использованием конечно-элементного комплекса «Solid Works».

Литература

1. Тимошенко С.П., Гудьер Дж. Теория упругости. М., 1975. – 576 с.
2. Паркус П. Неустановившиеся температурные напряжения. М., 1963. – 251 с.
3. Ошхунов М.М., Нагоев З.В. Математические модели деформируемых сред для интеллектуальных систем виртуального прототипирования. // Известия КБНЦ РАН. – 2013. – С. 195.
4. Нагоев З.В., Ошхунов М.М. Метод дискретно-динамических частиц в задачах механики деформируемого твердого тела. // Известия КБНЦ РАН. – 2011. – С. 155-169.

УДК 541.64

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ СИНТЕЗЕ ВОДОДИСПЕРСИОННЫХ ПОЛИУРЕТАНАКРИЛАТОВ НА ОСНОВЕ ОЛИГОИЗОЦИАНУРАТОВ ИЗОФОРОНДИИЗОЦИАНАТА

Панин Е.О.[1,2], **Джалмуханова А.С.**[2], **Лодыгина В.П.**[2], **Карпов С.В.**[2]
[1] *Институт проблем химической физики РАН*
[2] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*
E-mail: Panin.EO@yandex.ru

Ключевые слова: изофорондиизоцианат, олигоизоцианурат, 2-гидроксиэтилметакрилат, водные полиуретановые дисперсии, кинетика, катализ, уретанообразование, мочевинообразование.

При синтезе однокомпонентных вододиспергируемых полиуретанов (ВДПУ) основной стадией является получение преполимера. Для его синтеза используются различные диизоцианаты, например, изофорондиизоцианат (ИФДИ) [1]. Кроме того, при синтезе ВРПУ потенциально могут быть использованы олигоизоцианураты (ОИЦ), являющиеся продуктами реакции циклотримеризации диизоцианатов [2].

Известно [3], что полиуретаны, полученные с использованием олигоизоциануратов, обладают повышенной термо-, огнестойкостью, а также устойчивостью к УФ-излучению и гидролизу. Наиболее предпочтительным, на наш взгляд, для синтеза ВДПУ является использование ОИЦ на основе ИФДИ. Это связано с тем, что в его составе содержатся две различные по реакционной способности изоцианатные группы – алифатическая и циклоалифатическая. При этом, в зависимости от условий синтеза, реакционная способность изоцианатных групп может варьироваться в широких пределах [4-5]. Последнее обстоятельство обеспечивает возможность контроля над структурой преполимера, а значит, и свойствами конечного продукта.

ОИЦ могут быть модифицированы с использованием различных низкомолекулярных соединений, содержащих в своём составе группы, реакционноспособные по отношению к изоцианатным, что также позволит варьировать свойства ВДПУ в широких пределах. В частности, в качестве модификатора ОИЦ может выступать 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА). Таким образом, могут быть получены фотоотверждаемые ВДПУ.

Целью настоящей работы является исследование процессов, протекающих при синтезе вододисперсионных полиуретанакрилатов на основе олигоизоциануратов изофорондиизоцианата. Для достижения поставленной цели был синтезирован ряд олигоизоциануратов изофорондиизоцианата с различной конверсией изоцианатных групп в присутствии каталитической системы 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан - окись пропилена. Полученные образцы были охарактеризованы методами ИК- и ^{13}С ЯМР спектроскопии. Было показано, что состав реакционноспособных групп в олигоизоциануратах близок к составу мономера. В результате исследования кинетики уретанообразования в среде ацетона 2-гидроксиэтилметакрилата с изофорондиизоцианатом и его олигоизоциануратами было установлено, что наличие следов каталитической системы в последнем в значительной степени способствует протеканию реакции мочевинообразования. В связи с этим, синтез преполимера для вододисперсионных полиуретанакрилатов на основе олигоизоциануратов изофорондиизоцианата рекомендуется проводить в среде легколетучего и гидрофобного растворителя.

Благодарность
Работа выполнена по теме № 0089-2019-0008 Государственного задания (№ гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4).

Литература

1. Karpov S.V., Dzhalmukhanova A.S., Chernyayev D.V., Lodygina V.P., Firsova A.I., Badamshina E.R.. The investigation of triethylammonium carboxylates influence on the kinetics of urethane formation processing during waterborne polyurethane synthesis // Polymers for advanced technologies. 2021. V. 32. P. 2727-2734.
2. Karpov S.V., Dzhalmukhanova A.S., Chernyayev D.A., Lodygina V.P., Komratova V.V., Malkov G.V., Badamshina E.R. Investigation of isophorone diisocyanate oligoisocyanurate effect on water dispersible polyurethane properties // Bulletin of the Karaganda State University – Chemistry. 2020. V. 97. P. 43-51.
3. Шмитц И., Мундшток Х., Борисов А., Сырейщиков А., Буланов М., Филипс Л. Алифатические полиизоцианаты для современных полиуретановых лакокрасочных материалов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2006. № 8. С. 3-6.
4. Карпов С.В., Лодыгина В.П., Комратова В.В., Джалмуханова А.С., Малков Г.В., Бадамшина Э.Р. Кинетические закономерности образования уретана из изофорондиизоцианата: влияние природы спирта // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 3. С. 319-326.
5. Карпов С.В., Лодыгина В.П., Комратова В.В., Джалмуханова А.С., Малков Г.В., Бадамшина Э.Р. Кинетические закономерности образования уретана из изофорондиизоцианата: влияние природы катализатора и растворителя // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 4. С. 429-435.

УДК 544

БИОКОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Пантюхов П.В., Масталыгина Е.Е., Попов А.А.
Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова
Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН
E-mail: pantyukhov@mail.ru

Ключевые слова: полипропилен, микрокристаллическая целлюлоза, филамент, аддитивные технологии, биокомпозит.

Последние несколько лет активно развивается направление создания биокомпозиционных материалов на основе синтетических полимеров, наполненных биоразлагаемыми наполнителями [1]. В качестве наполнителей чаще всего используют крахмал, целлюлозу, лигноцеллюлозное сырье, реже хитин и его производные [2]. Для создания быстро биоразлагаемых композитов в качестве полимерной матрицы используют биоразлагаемые полимеры (PLA, PCL, PBAT) [3]. В случае, когда период биоразложения материала не должен быть меньше 2-4 лет, в качестве полимерной матрицы можно использовать более доступные синтетические полимеры, в том числе и российского производства (полиэтилен, полипропилен, сэвилен) [4]. Перспектива внедрения в производство таких материалов в России очень высока поскольку они могут быть применены для широкого спектра назначений (упаковка, одноразовые изделия, конструкционные изделия, мебель, строительное применение).

С другой стороны, еще более активно развивается сфера применения аддитивных технологий. Принтеры для 3D печати широко применяются даже в быту, поскольку они позволяют изготовить практически любое изделие, не выходя из дома, что несомненно, очень удобно. При этом для 3D печати применяется очень ограниченный круг материалов: АБС-пластик, полилактид, полиэтилентерефталатгликоль. Они имеют низкую усадку, хорошую свариваемость между слоями, устойчивость формы. Однако, стоимость таких материалов существенно выше традиционных полиолефинов, к тому же их не производят в России и маловероятно, что их выпуск будет налажен в ближайшей перспективе. В целях снижения издержек и импортозамещения перспективно использование полиолефинов для этих целей. Однако усадка полиолефинов (2-2,5%) существенно выше, чем, например, у АБС-пластика (0,5%). А низкая величина усадки крайне важна для печатаемых изделий, которые должны иметь строго определенные размеры. Таким образом, актуальной является проблема снижения усадки у полиолефинов.

Перспективным видится создание филаментов для 3D печати из биокомпозитов на основе полиолефинов, наполненных твердыми биоразлагаемыми мелкодисперсными частицами. Такие материалы решают множество задач одновременно: 1) импортозамещение зарубежных пластиков, 2) получение более экологичного материала, 3) снижение себестоимости, 4) снижение усадки у полиолефинов. Наиболее критически важный компонент таких материалов – дисперсные биоразлагаемые частицы наполнителя. Они должны иметь малые размеры, форму, близкую к шарообразной и высокую диспергируемость в расплаве полимера.

Коллективом авторов были получены биокомпозиты на основе полипропиленовой матрицы, наполненные частицами микрокристаллической целлюлозы. Целлюлозные частицы просеивали через сито с ячейкой 100 мкм, затем заливали толуолом и диспергировали с помощью погружного ультразвукового диспергатора. Для получения более гомогенного материала и повышения механических свойств использовали связующий агент на основе малеинизированного полипропилена (ПП+МА), который добавляли в суспензию с толуолом и смешивали до его полного растворения. После получения гомогенной стабильной суспензии, растворитель выпаривали, а получившийся порошкообразный материал смешивали с полипропиленом, измельченным до порошка. Из смеси порошков с помощью экструдера получали филамент. Полные результаты работы будут опубликованы в ближайшее время.

Литература

1. Кузьмин А.М., Шабарин А.А., Шабарин И.А. Исследование полимерных связующих на эксплуатационные и технологические характеристики термопластичных композитов с растительным наполнителем //Вестник Технологического университета. – 2021. Т. 24. – № 2. – С. 41-45.
2. Шабарин А.А., Кузьмин А.М., Водяков В.Н., Шабарин И.А. Получение биоразлагаемых композиционных материалов на основе полиолефинов и лузги семян подсолнечника // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2021. Т. 64. – № 4. – С. 73-78.
3. Rogovina S.Z., Aleksanyan K.V. Biodegradable composites based on polylactide and starch // Fibre Chemistry. – 2019. – Vol. 51, No 3. – P. 170-174.
4. Shelenkov P.G., Pantyukhov P.V., Popov A.A. Mechanical properties of bio-composites based on polymer blends of ethylene-vinyl acetate copolymer and polyethylene with natural fillers // Solid State Phenomena. – 2021. – Vol. 316. – P. 159-163.

УДК: 771.523.4

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНСУЛЬФИДОВ НА ОСНОВЕ 1,1-ДИХЛОР-2,2-ДИ(4-ОКСИФЕНИЛ)ЭТИЛЕНА

Парчиева М.М.[1], Ялхороева М.А.[1], Инаркиева З.И.[1], Барокова Е.Б.[2], Бажева Р.Ч.[2], Хараев А.М.[2]
[1] *Ингушский государственный университет*
[2] *Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*
E-mail: mira86@mail.ru

Ключевые слова: полиэфирсульфонсульфид, полисульфон, полисульфид, растворимость, 1,1-окси-2,2-ди(4-оксифенил)этилен, структурирование.

Представлены результаты исследования сополиэфирсульфонсульфидов на основе 4,4-дихлодифенилсульфона, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и сульфида натрия с различным соотношением звеньев полиэфирсульфона и полифениленсульфонсульфида.

Изучена также динамика роста приведенной вязкости ПЭСС в зависимости от соотношения сульфоновых и сульфидных групп (рис. 1).

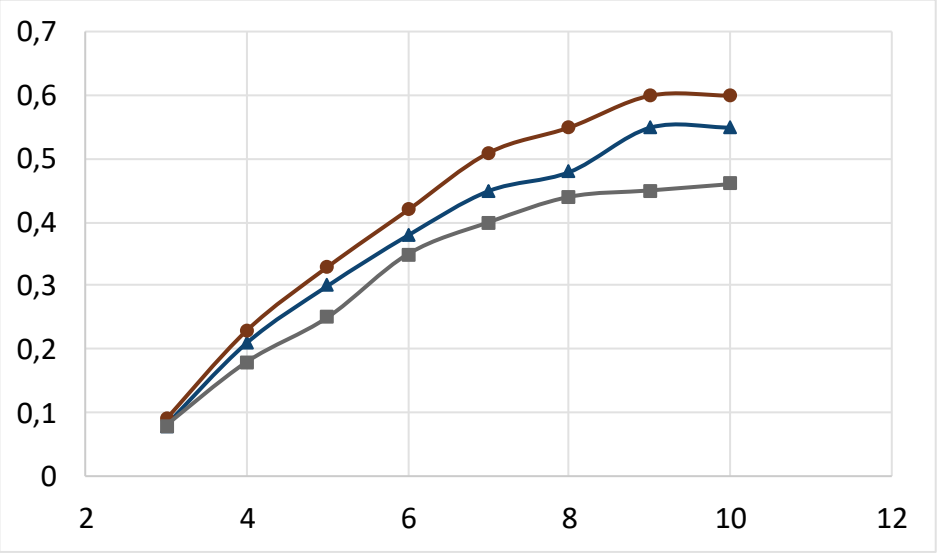


Рисунок 1. Изменение приведенной вязкости ПЭСС со временем в зависимости от состава:
■- ПЭСС-70, ▲ – ПЭСС-50, ●- ПЭСС-30

Как показали исследования, данный способ получения позволяет получать с большей молекулярной массой, когда в ПЭСС преобладают сульфоновые группы, что логично, поскольку такие ПЭСС обладают лучшей растворимостью в ДММА. Тем не менее ПЭСС с высокой вязкостью получаются и высоких содержаниях сульфидных групп.

Синтезированные ПЭСС, в зависимости от состава, хорошо растворимы во многих хлорированных углеводородах и амидных растворителях. Так, ПЭСС при содержании сульфидсульфоновых звеньев до 70 мол. % хорошо растворимы в таких растворителях как 1,2-дихлорэтан, хлороформ, дихлорметан, N,N-диметилацетамид, N,N-диметилформамид, диметилсульфоксид, N-метилпирролидон. Растворимость данных ПЭСС сравнима с растворимостью полисульфона. Растворимость ПЭСС с содержанием сульфидсульфоновых групп 90 мол. % и более близка к полифениленсульфиду. Однако следует отметить, что согласно работе авторов, растворы подобных полимеров нестабильны в амидных растворителях и способны к структурированию [1].

Таким образом, получены новые полиэфирсульфонсульдные сополимеры с различным соотношением сульфоновых и сульфидных групп. Показано, что данные ПЭСС можно получать по способу аналогичному способу получения полисульфона на основе 2,2-бис(4-гидроксифенил) пропана, без использования ацетатов щелочных металлов. Найдено, что ПЭСС растворимы в широком круге растворителей, однако увеличение доли сульфидных групп способствует ухудшению растворимости.

Литература

1. Способ получения ароматических полиэфиров. Ловков С.С., Чеботарев В.П. Патент на изобретение RU 2394848 C1, 20.07.2010. Заявка № 2009113268/04 от 09.04.2009.

УДК: 771.523.4

ПРОСТЫЕ ОЛИГОЭФИРЫ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРОВ СЛОЖНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ

Парчиева М.М.[1], Бажева Р.Ч.[2], Бесланеева З.Л.[2], Ялхороева М.А.[1], Хараев А.М.[2], Инаркиева З.И.[1], Барокова Е.Б.[2]

[1] Ингушский государственный университет

[2] Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

E-mail: r.bazheva@mail.ru

Ключевые слова: полисульфон, полимерные композиты, олигоэфир, совместимость, 1,1-окси-2,2-ди(4-оксифенил)этилен, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилен.

Многочисленными исследованиями показаны, что полимеры, содержащие дихлорэтиленовые $>C=CCl_2$ группы, обладают хорошей огнестойкостью в сочетании с высокими механическими и термическими характеристиками, легко перерабатываются в изделия обычными методами переработки термопластов [1-3].

Основанием для проведения исследований явилось возможность создания и исследования основных свойств новых композитных материалов на основе различных ароматических полиэфиров, таких как поликарбонаты, полиарилаты, полисульфоны, полиэфирсульфоны, и олигоэфиров с дихлорэтиленовыми $>C=CCl_2$ группами с целью повышения эксплуатационных характеристик полисульфона. С этой целью синтезированы олигоэфиры, полученные на основе бисфенола 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и галогенпроизводного 1,1-дихлор-2,2-ди(4-хлорфенил)этилена.

Строение полученных олигоэфиров подтверждаются ИК – спектроскопией и результатами элементного анализа. Наличие полос поглощения, соответствующих простым эфирным связям в области 1135 $см^{-1}$, группе $>C=CCl_2$ в области 980 $см^{-1}$, гидроксильным группам - 3600-3300 $см^{-1}$ свидетельствует об образовании олигоэфиров заданной структуры. Рентгеноструктурные исследования проведенные на порошковых образцах с помощью дифрактометра ДРОН-6 в медном Kα- излучении с графитовым монохроматором на дифрагированном луче показали аморфность данных олигоэфиров.

Основные свойства данных олигоэфиров представлены в таблице.

Таблица 1. Некоторые свойства олигоэфиров

Олигомер	n*	Условия синтеза	$T_{размг.}$, ^0C	Расчетная ММ	Содержание ОН-групп, %	
					Вычислено	Найдено
ОЭ– 1С – 2	1	Т =140-150^{0}С Время – 2 -3 ч	95 – 96	807	4,21	4,20
ОЭ– 1С – 2	2		97 - 98	1563	2,03	2,00
ОЭ– 5С – 2	5		98 – 100	2917	1,17	1,16
ОЭ– 10С – 2	10		107–109	5543	0,61	0,60
ОЭ– 20С – 2	20		119-121	10806	0,31	0,30

*-n – степень конденсации олигоэфиров

Таким образом, синтезированы олигоэфиры на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена с 1,1-дихлор-2,2-ди(4-хлорфенил)этиленом различной степени конденсации и исследованы основные их свойства. Предварительные исследования совместимости с поликарбонатом на основе бисфенола А дали положительные результаты. Следует отметить, что данные олигоэфиры также можно использовать в качестве исходного соединения при синтезе различных классов полимеров, в частности полиэфирарилатов, поликарбонатов, полиэфиркетонов и т.д.

Литература

1. Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Бесланеева З.Л. Хлорсодержащие ароматические полиэфиры Патент на изобретение RU 2513742 C2, 20.04.2014. Заявка № 2011132431/04 от 01.08.2011.
2. Borodulin A.S., Kalinnikov A.N., Bazheva R.C., Beshtoev B.Z. Synthesis and properties of aromatic polyethersulfones //International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET) V. 9, I. 13, 2018, pp. 1109–1116, Article ID: IJMET_09_13_116.
3. Barokova E.B., Bazheva R.Ch., Haraev A.M. Oligosulphones on the basis of 1,1-Dichlor-2,2-di(4-oxyphenyl)-Ethylene and 4,4'-dichlordiphenyl-sulphone obtained by high-temperature polycondensation //J. of the Tribological Association. V. 16, № 2. 2010. P. 284-287.

УДК: 771.523.4

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА

Парчиева М.М.[1], Инаркиева З.И.[1], Бажева Р.Ч.[2], Ялхороева М.А.[1], Хараев А.М.[2], Барокова Е.Б.[2]
[1] *Ингушский государственный университет*
[2] *Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*
E-mail: r.bazheva@mail.ru

Ключевые слова: полисульфон, полимерные композиты, олигоэфир, совместимость, 1,1-окси-2,2-ди(4-оксифенил)этилен, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилен.

В работе представлены результаты исследования физико-механических характеристик полимерных композитных материалов на основе полисульфона (ПСн) и олигоэфиров, полученных из бисфенола 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и дигалогенида 1,1-дихлор-2,2-ди(4-хлорфенил)этилена [1, 2].

Механические свойства исследовали в условиях одноосного растяжения на испытательной машине GT-2000 при температуре 20ºС, относительная скорость растяжения 0,017 $с^{-1}$ и различных скоростях деформации.

Поведение полимеров определяется, в первую очередь, возможностью конформационных превращений макромолекул, которая зависит при прочих равных условиях от химического строения мономерных единиц (наличия полярных групп, водородных связей или других видов межмолекулярного взаимодействия, величины заместителя и т.п.). Наличие полярных групп и связей, таких как дихлорэтиленовые $> C{=}CCl_2$, - группы увеличивает межмолекулярное взаимодействие макромолекул и как следствие повышает механические свойства полимеров.

Результаты исследования механических характеристик композитов, представленные в таблице 2, свидетельствуют о том, что увеличение длины (степени поликонденсации) олигоэфиров не приводит к заметным изменениям разрывной прочности и удлинения при разрыве, а зависит, в основном, от массового соотношения олигоэфира и полисульфона.

В композитах термостойкость несколько увеличивается с ростом длины исходных олигосульфонов, что хорошо заметно при сравнении 2% потерь масс (табл).

Таблица 1. Деформационно-прочностные и термические свойства композитов

Композиты на основе ПСн и олигоэфиров:	Содержание олигоэфира, % масс.	$\varepsilon_р$, %	$\sigma_р$, МПа	Е, ГПа
ПС	0	32	75	2,5
ОЭ-1С-2	5	28	75	2,6
ОЭ-5С-2	5	25	77	2,7
ОЭ-10С-2	5	25	77	2,8
ОЭ-1С-2	10	15	78	2,8
ОЭ-5С-2	10	12	83	2,9
ОЭ-10С-2	10	10	85	2,8

Таким образом, исследования показали, что синтезированные олигоэфиры являются хорошими модификаторами для полисульфона. Введение олигоэфиров с дихлорэтиленовыми группами приводит к увеличению прочности при разрыве и некоторому снижению удлинения с увеличением содержания модификатора. Также данные показатели меняются аналогично при увеличении степени конденсации олигоэфира.

Литература

1. Barokova E.B., Bazheva R.Ch., Haraev A.M. Oligosulphones on the basis of 1,1-Dichlor-2,2-di(4-oxyphenyl)-Ethylene and 4,4'-dichlordiphenyl-sulphone obtained by high-temperature polycondensation //J. of the Tribological Association. V. 16, № 2. 2010. P. 284-287.
2. 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.

УДК 541.1

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И САМОВОССТАНОВЛЕНИЕ Eu^{3+}, Tb^{3+}-БИПИРИДИНДИКАРБОКСАМИД-*СО*-ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ

Паршина Е.К.[1], **Мирошниченко А.С**[1,2,3], **Дерябин К.В.**[1], **Мухин И.С.**[1,2,3], **Исламова Р.М.**[1]
[1] *Санкт-Петербургский государственный университет*
[2] *Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет РАН*
[3] *Национальный исследовательский университет ИТМО*
E-mail: elizpa31@gmail.com

Ключевые слова: полисилоксаны, самовосстанавливающиеся материалы, металлополимерные комплексы

В последнее время люминесцентные материалы на основе лантанидов привлекают особое внимание исследователей в связи с их практической значимостью для создания гибких светодиодов, сенсоров и других оптоэлектронных устройств [1]. В частности, множество исследований по данной тематике посвящено изучению свойств металлополимерных комплексов (МПК) на основе полисилоксанов в связи с их высокой эластичностью, гибкостью, биоинертностью, атмосферо- и термостойкостью и др. [2,3].

В ходе представленной работы были изучены механические характеристики (прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, самовосстановление) полученных Ln-бипиридиндикарбоксамид-*со*-полидиметилсилоксанов (Ln: Eu^{3+}, Tb^{3+}) (Ln-Bipy-PDMS) [2]. Было установлено, что механические свойства получаемых материалов не зависят от типа лантанида. Также было показано, что Ln-Bipy-PDMS демонстрируют относительно более высокую прочность при растяжении (σ = 1.6 МПа) и модуль Юнга (E = 3 МПа), чем монопиридин-содержание аналоги, исследованные ранее [3]. Было выявлено, что изучаемые МПК не способны к самовосстановлению при комнатной температуре в отличие от Ln-Py-PDMS, однако при 100 °C за 2 суток эффективность самовосстановления Ln-Bipy-PDMS достигает 90%. Было отмечено, что после самовосстановления интенсивность люминесценции лантанид-содержащих МПК снижается, что, по всей видимости, связано с лигандным обменом и образованием менее активных гетеролептических комплексов (Рисунок 1).

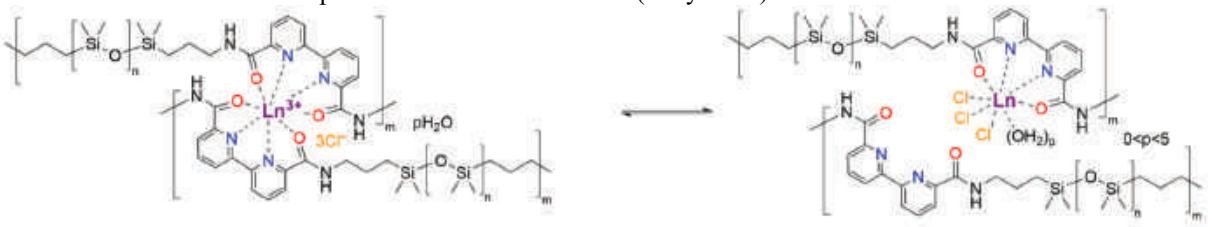


Рисунок 1. Возможный механизм самовосстановления Ln-Bipy-PDMS (Ln: Eu^{3+}, Tb^{3+}) при 100 °C

Благодарности
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-19-00256). Также выражаем благодарность Ресурсным центрам СПбГУ за содействие в данной работе: «Магнитно-резонансные методы исследований», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества».

Литература

1. Huang, S. et al. Broadband Excited $Na_3Tb(PO_4)_2$:Ce^{3+}/Eu^{2+} Green/Yellow-Emitting Phosphors with High Color Purity for LED-Based Application//J. Am. Ceram. Soc. -2021. –Vol. 11. -№104. –P. 5848–5858
2. Miroshnichenko A. et al. Lanthanide(III)-incorporating polysiloxanes as materials for light-emitting devices//ACS Applied Polymer Materials. -2022. -Vol.4. -№4. -P. 2683–2690
3. Yang J. et al. Self-Healing Material with Reversible Luminescence Switch Behavior // ACS Appl. Mater. Interfaces. -2020. -Vol. 12. -№ 48. -P. 54026–54034.

УДК 547.386

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРОЙНЫХ СИСТЕМ «1-АЛЛИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЙ БРОМИДА - МОНОСАХАРИД- ВОДА»

Пасичник Д.Н., ПошвинаТ.А., Липин В.А.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологий и энергетики
E-mail: dashamorozova99@mail.ru

Ключевые слова: ионная жидкость, моносахариды, термодинамические параметры.

Моносахариды играют важную роль во многих биологических процессах, а также в фармацевтической и пищевой промышленности. Из-за наличия большого количества гидроксильных групп моносахариды не растворяются в большинстве апротонных растворителях, что необходимо для предотвращения структурных превращений растворенного вещества и образования токсичных продуктов. Использование ионной жидкости (ИЖ) повышает растворимость сахаридов. Изучение влияния природы ионной жидкости на растворимость моносахаридов является актуальной задачей [1].

Кроме того, исследование свойств водных систем на основе ИЖ-углеводы позволит интенсифицировать процесс извлечения и очистки биомолекул и установить его механизм. Водная среда необходима для изучения стереохимии моносахарида в присутствии ИЖ. Однако в литературе мало данных, описывающих физикохимию процесса взаимодействия ионной жидкости и углеводов [2].

Целью работы стало изучение физико-химических свойств водной системы "ИЖ-моносахарид". В качестве ионной жидкости был выбран 1-аллил-3-метилимидазолий бромид, а в качестве моносахаридов использовали D-глюкозы и L-арабинозы. Ранее свойства системы с выбранными объектами не исследовались.

Ионную жидкость получали в среде изопропилового спирта путем смешения 1-метилимидазола и аллилбромида в мольном соотношение 1:1, с последующей отгонкой спирта под вакуумом. Для исследования физико-химических свойств были приготовлены водные растворы ионной жидкости с моносахаридом, концентрации которых варьировались от 0,1 моль/л до 0,4 моль/л.

В работе было установлено, что увеличение вязкости растворов с изменение концентрации моносахаридов приводит к уменьшению их электрической проводимости. Увеличение вязкости растворов связано с уменьшением подвижности ионов в растворе из-за образования водородных связей ИЖ и моносахаридов с водной среде. Такое поведение согласуется с правилом Вальдена и свидетельствует о сольватации ионов ионной жидкости в водных растворах сахаридов.

Показано, что увеличение концентрации ионной жидкости в системе не приводит к значительному изменению вязкости растворов. Это обусловлено количественным преобладанием гидроксильных групп моносахаридов по сравнению с ионами ионной жидкости, а наибольшее взаимодействие достигается при равном мольном соотношении ионной жидкости и сахарида.

Отрицательные значения ΔG^0 исследуемых систем указывают на спонтанность процесс взаимодействия. Рассчитанные значения ΔH^0 системы имеют отрицательные значения, что свидетельствует об экзотермическом характере процесса взаимодействия системы «ИЖ-вода-моносахарид». Численные значения ΔS^0 также находятся в отрицательной области и свидетельствуют о происходящей сольватации ионной жидкости при образовании ионных пар в растворе. При этом количество сольватированных ИЖ больше, чем моносахаридов. Показано, что наибольший вклад в процесс взаимодействия ИЖ и моносахаридов вносит энтропийный фактор.

Во всех случаях природа моносахарида не оказывает значительного влияния на физико-химические свойства водных систем «ИЖ-моносахарид».

Литература

1. Shekaari H., Kazempour A. Solution Properties of Ternary D-Glucose + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethyl Sulfate + Water Solutions at 298.15 K // Journal of Solution Chemistry. – 2011.– Vol. 40. –P.1582–1595.
2. Sajad, S., Moghbeli, M.R. Preparation of highly open-porous functionalized PolyHIPE monoliths via emulsion templating for catalyst surface immobilization and thiophene chemical oxidation. Colloid and Polymer Science . – 2021. – Vol. 299. –P.1419–1437.

УДК 678.6

ГЛИКОЛИЗ ОТХОДОВ ЭЛАСТИЧНОГО ПЕНОПОЛИУРЕТАНА

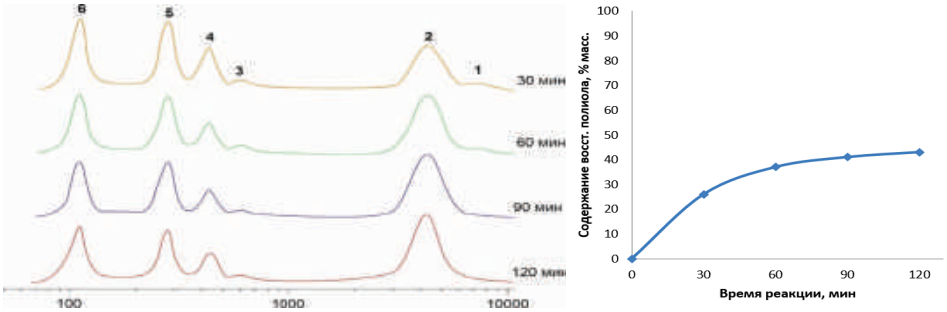
Патроева А.В., Гервальд А.Ю., Исмайлов Д.А., Томс Р.В.
МИРЭА – Российский Технологический Университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
E-mail: patroevaa@bk.ru

Ключевые слова: гликолиз, рециклинг, химическая переработка, утилизация отходов.

Пенополиуретаны получают реакцией диизоцианатов и полиолов в присутствие пенообразователей. По прогнозам экспертов, к 2023 году мировое производство вырастет до 6 млн тонн. Рост производства и потребления ЭППУ приводит к необратимому накапливанию промышленных отходов и продукции с истекшим сроком эксплуатации. С точки зрения экологических аспектов необходимо исключить захоронение и сжигание ЭППУ. Для этого необходимо разрабатывать, оптимизировать и внедрять различные способы переработки ЭППУ.

Среди химических способов переработки ЭППУ особое место занимает гликолиз. Восстановленные гликолизом полиолы используют для изготовления новых ЭППУ, они могут заменить в рецептуре до 50 % первичного полиола. Гликолиз отходов ЭППУ позволит решить экологические проблемы, получить дефицитное сырье, соответствовать требованиям крупнейших переработчиков ЭППУ. Так по официальным заявлениям крупнейших потребителей ЭППУ к 2030 году материал должен содержать не менее 20 % вторичного полиола.

Одним из способов проведения гликолиза ЭППУ является процесс гликолиза с разделением фаз (ГРФ), разработанный компанией ICI. ГРФ ЭППУ проводили в трехгорлой колбе объемом 250 мл при температурах от 180 до 230 °С в присутствии катализаторов различной природы, в качестве агента гликолиза использовали избыток диэтиленгликоля (ДЭГ). Конверсию ЭППУ в восстановленный полиол оценивали по его содержанию в верхней фазе методом гель-проникающей хроматографии.



(а) (б)

Рисунок 1. (а) Кривые ММР проб верхней фазы при ГРФ ЭППУ в зависимости от времени, (б) кривая зависимости содержания восстановленного полиола в верхней фазе от времени. Процесс ГРФ в присутствии ацетата цинка, концентрация катализатора – 1 мМ., температура ГРФ − 200 °С, содержание ДЭГ – 100 масс.ч. на 100 масс.ч. ППУ

На кривых молекулярно-массового распределения (рисунок 1.а) можно наблюдать 6 пиков: пик 1 соответствует олигомерным молекулам полиуретана (ММ=7400), который исчезает с течением времени процесса, пик 2 – восстановленному полиолу (ММ=4200), пики 3, 4 и 5 – смеси побочных продуктов реакции и пик 6 – агенту гликолиза (ММ=105) – ДЭГ. Процентное содержание полиола в смеси определяли как отношение площади пика 2 к сумме площадей всех пиков. Строили зависимость содержания полиола в верхней фазе от времени ГРФ (рисунок 1.б). Такие зависимости использовали при оптимизации условий проведения ГРФ.

Изучено влияние температуры, природы и концентрации катализатора на процесс ГРФ. Установлено, что использование октоата олова в концентрации 2 % масс. в расчете на ППУ при температуре 200 °С, при содержании ДЭГ – 150 масс.ч. на 100 масс.ч. ППУ, позволяет осуществить процесс ГРФ до 90 % в течение 2 часов.

Восстановленный при оптимальных условиях полиол использовали в смеси с первичным для получения нового ЭППУ. Соотношение между первичным и восстановленным полиолом составило 60/40. Показано, что введение в рецептуру вспенивания 40 % восстановленного полиола не критично влияет на физико-механические показатели за исключением прочности на разрыв. Заметно уменьшение прочности на разрыв в случае комбинации первичного и восстановленного полиола на 15 % со 161 до 136 Н/м.

УДК 620.172.242

ВЛИЯНИЕ ПОТОКА ПЛАЗМЫ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЕМКОСТНОГО РАЗРЯДА ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ НА АДГЕЗИОННЫЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АРАМИДНЫХ И УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Антипов Ю.В. Кульков А.А., Пахомов К.С.
Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения
E-mail: pahomov_kirill_sp@mail.ru

Ключевые слова: арамидные волокна, углеродные волокна, плазменная обработка, смачиваемость, адгезионные свойства, физико-механические характеристики.

Сегодня композиционные материалы (КМ) с полимерной матрицей, армированные высокомодульными и высокопрочными волокнами прочно завоевали свое место в изделиях современной техники [1].

Актуальной задачей для отечественного производства является модификация новых высокомодульных волокон и нитей третьего поколения. Первостепенным является улучшение физико-механических и поверхностных свойств волокон и нитей. Прочность волокна оказывает большое влияние на прочность будущего композита, при этом гидрофобность поверхности – отличительная черта синтетических волокон, что затрудняет пропитку армирующего наполнителя полимерным связующим при получении КМ. Гидрофилизация поверхности улучшит смачиваемость, адгезию, процесс крашения волокон связующими и колерами [2].

Плазменная модификация является перспективным методом модификации синтетических волокон, который представляет собой воздействие на материалы плазмы газовых разрядов. Она позволяют направленно изменять структуру волокнообразующего полимера с целью изменения физико-механических, поверхностных и эксплуатационных свойств волокон. Воздействие плазмы на поверхность полимера позволяет изменять его контактные свойства (смачивание, адгезию к связующим, способность к склеиванию) [3].

Объектами исследования служили арамидные и углеродные волокна, а также органо- и углепластики на основе эпоксидных связующих ЭХД-МД и ЭДТ-10.

В работе исследовали влияние плазменной обработки на физико-механические и адгезионные свойства арамидных и углеродных волокон. Установлены зависимости входных параметров высокочастотного емкостного разряда на высоту капиллярного поднятия связующих по армирующим волокнистым наполнителям и на прочность однонаправленных микропластиков.

Литература

1. Ибатуллина А.Р., Сергеева Е.А. Методы исследования поверхностных и физико-механических характеристик арамидных волокон в процессе создания композиционных материалов // Вестник Казанского технологического университета. – 2012.
2. Слепнева Е.В., Абдулин И.Ш., Хамматова В.В. Современные методы модификации биополимеров // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №10. – 161 с.
3. Коновалова М.В., Рабаева Ю.М. Поверхностная модификация и крашение полиэфирных волокон с использованием магнитоактивированных водных растворов // Химические волокна. – 2007. – №4. – С. 41-44.

УДК 54-116: 539.376

ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРОВ ПРИ ПРОЯВЛЕНИИ ЭФФЕКТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ

Перепада М.В., Сеничев В.Ю.
Институт технической химии УрО РАН – филиал Пермского ФИЦ УрО РАН
E-mail: Mari.perepada@mail.ru

Ключевые слова: полиуретаны, кристаллизация, 4,4-дифенилметандиизоцианат, термопласты.

Структурная морфология в значительной степени определяет термические, механические и электрические свойства полимеров и, как следствие, их практическое применение. Так же одной из проблем при производстве изделий из полиуретановых составов является возможная кристаллизация, вызывающая выход изделий из строя. Поэтому изучение закономерностей кристаллизации полиуретановых композиций является актуальной задачей развития отечественного материаловедения полимеров.

Исходные компоненты для синтеза: 4,4-дифенилметандиизоцианат (МДИ) и олигоэфир П-6 (полиэтиленгликоль адипат, Mn=1954 г×моль-1), а также 1,4-бутандиол (БД). Синтез выполнялся по двухступенчатой методике согласно работе [2](при соотношении NCO/OH=3.8 для серии ПДУ и NCO/OH=3 для серии ПДЕ). Отверждение производилось смесями полиэфира П-6 и бутандиола в следующих соотношениях (мольных): 0/100 (для ПДУ-1 и ПДЕ-1); 0,25/0,75 (для ПДУ-2 и ПДЕ-2); 50/50 (для ПДУ-3 и ПДЕ-3); 0,25/0,75 (для ПДУ-4 и ПДЕ-4); 0/100(для ПДУ-5, ПДЕ-5).

Как видно из полученных данных (Рис.1а) последовательное увеличение содержания в отверждающей смеси низкомолекулярного БД в серии ведет к повышению модуля при сохраняющемся характере деформационного поведения. Более сложная картина наблюдается для серии ПДЕ (Рис.1б), в которой для некоторых образцов, содержащих в составе отверждающей смеси превалирующее количество полиэфира П-6, проявляется эффект кристаллизации, (пик вынужденной эластичности на кривых 4,5). По мере увеличения содержания в системе отверждения бутандиола эффект кристаллизации исчезает и остальные образцы серии ПДЕ показывают поведение, схожее с образцами серии ПДУ.

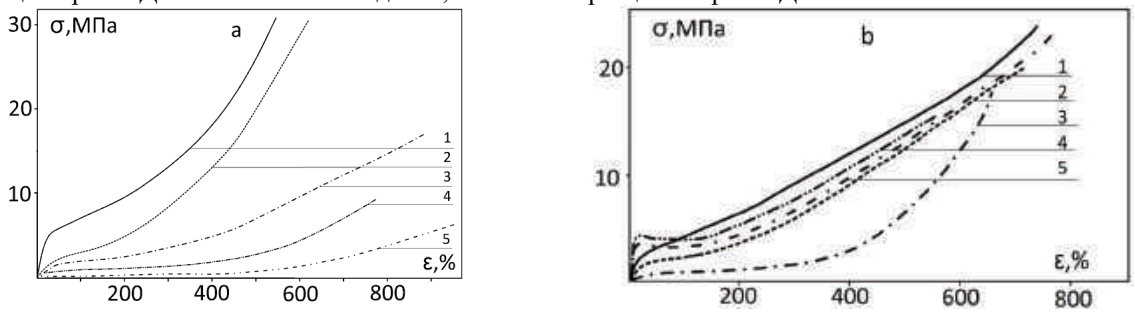


Рисунок 1. Зависимость напряжения от деформации для образцов серии ПДУ(а) и серии ПДЕ(b), где кривые 1, 2, 3, 4, 5 соответствуют составам ПДУ-1÷5 и ПДЕ-1÷5 соответственно.

В целом нельзя считать кристаллизацию однозначно негативным фактором в полимерном материаловедении, т.к. она в определенных рамках является эффективным методом регулирования функциональных свойств полимеров. Настоящее исследование позволило оценить возможности использования одного из отечественных сложных олигоэфиров для разработки литьевых составов с уровнем твердости 60-70 единиц по Шору А.[3]

Благодарность
Работа выполнена в рамках Государственного задания (номер государственной регистрации темы 122011900165-2) с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Литература

1. Бакирова И.Н., Галкина Н.В. Модификация литьевого полиуретана гидроксилжтилированным дифенилпропаном//Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. – С. 1258 – 1261.
2. Tereshatov V.V., Slobodinyuk A.I., Makarova M.A., Vnutskikh Z.A., Pinchuk A.V., Senichev V.Y Characteristics of polyethers uretanes with mixed soft segments, prepared by two-and three-step procedures//Russian Journal of Applied Chemistry. – 2016. – V. 89. – P. 943−948.
3. Sonnenschein M.F., Lysenko Z., Brune D.A., Wendt B.L., Schrock A.K Enhancing polyurethane properties via soft segment crystallization//Polymer. – 2005. – V.46. – P. 10158–10166.

УДК 678

СИНТЕЗ ПОЛИЭФИР-УРЕТАНАКРИЛАТОВ НА ОСНОВЕ 2,5 ФУРАНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

Петренко Д.С., Зеленская А.А., Клушин В.А.
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова
E-mail: DmitryPetrenko1998@yandex.ru

Ключевые слова: возобновляемое сырье, биомасса, 2,5-фурандикарбоновая кислота, ненасыщенные полиэфирные смолы, полимерные матрицы, композиционные материалы.

В последние годы широко исследуется вопрос взаимодействия человека с природой. Различные химические соединения и топлива, получаемые из минерального сырья, привносят в экосистему избыток углерода, что негативно влияет на окружающую среду. Снизить это воздействие в перспективе может растительная биомасса, как основной источник возобновляемого углеродного сырья. Однако, ее прямое использование затруднительно ввиду сложной структуры молекул. Поэтому необходима конверсия различных углеводов, таких как глюкоза, фруктоза, инулин и целлюлоза, в более простые соединения, которые могут стать основой для получения моторных топлив, мономеров, полимеров, фармацевтических препаратов и т.д. [1].

Таким «соединением-платформой» является 5-гидроксиметилфурфурол (ГМФ), окисляя и восстанавливая, который, можно получать перспективные мономеры, в том числе 2,5-фурандикарбоновую кислоту (ФДКК), широко используемую для синтеза полимерных связующих, в связи с аналогичной жесткостью фуранового и бензольного колец [2].

Одним из наиболее массовых продуктов, выпускаемых химической промышленностью, являются ненасыщенные полиэфирные смолы. Они находят применение во многих сферах в качестве связующих для изготовления полимерных изделий благодаря множеству достоинств и относительно невысокой цене. В последнее время на рынке появились продукты, в которых в качестве источника ненасыщенных связей в полиэфире служит не малеиновый ангидрид, а акриловые либо метакриловые мономеры, присоединяемые к полиэфиру при помощи диизоцианатов. Такие продукты после отверждения имеют значительно более высокие физико-механические свойства, чем традиционные полиэфирные смолы на основе малеинового ангидрида. Предположительно, это объясняется наличием в молекуле полиэфира уретановых связей.

Методика синтеза полиэфир-уретанакрилатов включает в себя два этапа. Первым является получение олигоэфира фурандикарбоновой кислоты и диэтиленгилколя. Для его проведения в колбу помещают фурандикарбоновую кислоту и диэтиленгликоль. Добавляют ксилол для облегчения отвода реакционной воды. Этерификацию проводят при температуре 210-220 °С до кислотного числа не более 15 мг КОН/г. На втором этапе проводят присоединение к олигоэфиру толуилендиизоцианата и 2-гидроксиэтилметакрилата. Для этого продукт в колбе охлаждают до температуры (50-60) °С и загружают толуилендиизоцианат. Затем проводят выдержку при указанной температуре до падения массовой доли свободных изоцианатных групп на уровень не выше 52% от исходного, то есть должна прореагировать примерно половина изоцианатных групп. После этого в колбу добавляют гидрохинон, 2-гидроксиэтилметакрилат и продолжают выдержку до массовой доли свободных изоцианатных групп не более 1,0%. Готовый полимер разогревают до температуры 80°С и растворяют в метилметакрилате с добавлением гидрохинона.

Полученную смолу использовали в качестве полимерной матрицы для изготовления композиционных материалов. У изготовленных образцов проверяли прочность на разрыв и изгиб, а также влагопоглощение. Из полученных данных следует, что данная смола может быть использована для производства слоистых пластиков.

Благодарность
Работа выполнена в рамках реализации национального проекта «Наука и университеты» при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-03-2021-016/4 «Разработка нового поколения композиционных и функциональных материалов со специальными свойствами» в лаборато-рии «Новые композиционные и функциональные материалы со специальными свойствами».

Литература

1. Кашпарова В.П., Чернышева Д.В., Клушин В.А., Андреева В.Е., Кравченко О.А., Смирнова Н.В. (2021). Фурановые мономеры и полимеры из возобновляемого растительного сырья. Успехи химии, 90(6), 750-784.
2. Zhang H. et al. Development of high-molecular-weight fully renewable biopolyesters based on oxabicyclic diacid and 2, 5-Furandicarboxylic acid: Promising as packaging and medical materials //ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2021. – Т. 9. – №. 19. – С. 6799-6809.

УДК 544.723.21 + 773.432

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЛИАМФОЛИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ С ИОНАМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Петрова Ю.А., Пошвина Т.А., Липин В.А.
Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна
E-mail: yulia.petrova1997@yandex.ru

Ключевые слова: полиакриламид, полиамфолитные гидрогели, сорбция, ионы металлов, комплексообразование.

Перспективными сорбентами являются полиамфолитные гидрогели, которые содержат в своей структуре кислотные и основные функциональные группы. Они обладают устойчивостью к изменению pH, а также могут взаимодействовать с разноименно заряженными веществами [1,2].

Целью работы являлось исследование комплексообразующей способности полиамфолитных гидрогелей с двухвалентными металлами.

Изучалась равновесная сорбция ионов металлов полиамфолитными гидрогелями и кинетика сорбции Cu(II) и Ni(II). Было показано, что присоединение металла происходит по механизму ионного обмена. Экспериментальные данные о равновесной сорбции достоверно описываются моделью Ленгмюра, то есть наибольший вклад в сорбцию металла вносит только одна функциональная группа-карбоксильная за счет образования соли.

Была исследована способность полиамфолитных гидрогелей образовывать координационные комплексы с двухвалентными металлами Cu^{2+} и Ni^{2+} (рис.1).

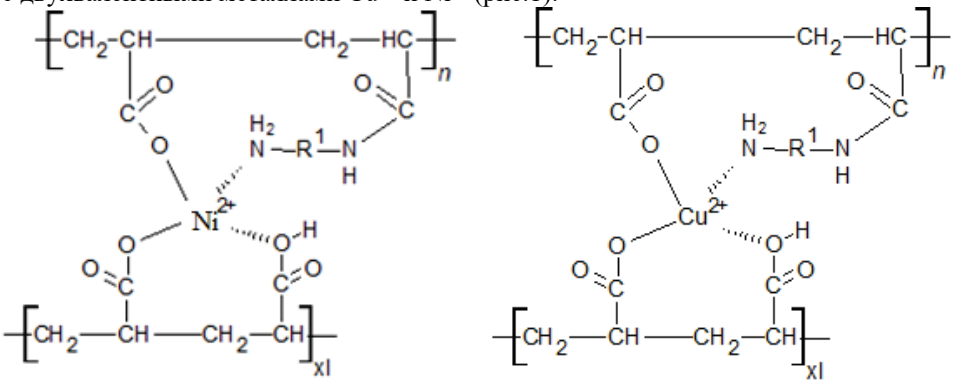


Рисунок 1. Координационные комплексы с двухвалентными металлами Cu^{2+} и Ni^{2+}

Образование хелатного комплекса происходит за счет присоединения металла валентными связями к карбоксильным группам и координационными - к аминно- и гидроксильной группе. Образование комплексов сопровождается сильной гидрофобизацией продукта, что может быть связано с экранированием гидрофильных групп.

Полученные экспериментальные данные по кинетики сорбции достоверно описываются моделью псевдо-второго порядка реакции. Данная модель имеет наибольшие численные значения коэффициентов детерминации для полученных экспериментальных данных и позволяет учитывать не только взаимодействия сорбат-сорбент, но и межмолекулярные взаимодействия адсорбируемых веществ.

Термогравиметрический анализ показал, что присутствие Cu(II) и Ni(II) в структуре полимерной сетки повышает термическую стабильность полиамфолитных гидрогелей. Термоокислительная деструкция полимерметаллических комплексов заканчивается при 420-430 ºС, а наибольшая потеря массы образцов не превышает 70 %.

Литература

1. Lipin V.A., Sustavova T.A., Petrova Y.A. polyampholyte hydrogels based on aliphatic diamines // Fibre chemistry. – 2021. – Vol. 53, No 1. - P. 11-14.
2. Lipin V. A., Evdokimov A. N., T. A. Sustavova and Yu. A. Petrova Kinetics and Equilibrium Sorption of Cation Cu^{2+} by Polyampholyte Hydrogels Based on Hydrolyzed Polyacrylamide and Aliphatic Diamines // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2022. - Vol. 96, No. 3. - P. 645–647.

УДК 541.6

ПОЛИДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИД, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПОЛИАНИОНОМ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ СОЗДАНИЯ УСТОЙЧИВЫХ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ

Пигарева В. А.[1], **Большакова А. В.**[1, 2], **Сыбачин А. В.**[1]
[1] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*
[2] *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН*
E-mail: vla_dislava@mail.ru

Ключевые слова: полидиаллилдиметиламмоний хлорид, полистиролсульфонат натрия, интерполиэлектролитные комплексы, биоцидные покрытия, атомно-силовая микроскопия.

Полимеры широко используются в качестве функциональных покрытий, в том числе с антибактериальными свойствами. Особый интерес могут представлять покрытия из поликатионов, несущих положительный заряд в каждом мономерном звене, что обеспечивает их взаимодействие с отрицательно заряженными мембранами бактерий. Одним из таких поликатионов является полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ), который, как было показано, обладает высокой антимикробной активностью. Для увеличения адгезии ПДАДМАХ к различным поверхностям необходимо модифицировать его гидрофобными блоками. Такая модификация может быть достигнута за счёт формирования интерполиэлектролитного комплекса (ИПЭК) с полианионом. В данной работе исследуются свойства водорастворимых ИПЭК на основе ПДАДМАХ и полистиролсульфоната натрия (ПСС), а также возможность формирования из них антибактериальных покрытий.

Взаимодействие ПДАДМАХ с ПСС изучали турбидиметрическим титрованием раствора ПДАДМАХ. Установлено, что водорастворимые ИПЭК могут быть получены при соотношениях анионных и катионных групп в составе полимеров χ = [ПСС]/[ПДАДМАХ] вплоть до критического значения 0,16. Известно, что растворы ИПЭК способны претерпевать фазовое расслоение при изменении ионной силы раствора. Поведение водорастворимых ИПЭК с составами меньше критического было исследовано в различных растворах солей моно- и би-валентных ионов. Установлено, что все исследованные комплексы устойчивы к фазовому расслоению в широком диапазоне ионных сил растворов.

Покрытия как на гидрофильных, так и на гидрофобных поверхностях из ПДАДМАХ и его комплексов различного состава получали путем нанесения растворов поликатиона или ИПЭК на поверхность с последующим высушиванием на воздухе, а стойкость полученных покрытий к смыванию была исследована гравиметрически. Обнаружено, что модификация ПДАДМАХ малой долей ПСС приводит к значительному увеличению устойчивости к смыванию. Покрытия из поликатиона и его ИПЭК после нескольких циклов смывания визуализировали методом атомно-силовой микроскопии. Было установлено, что после одного и того же цикла смывания, покрытие из ИПЭК обладает средней толщиной пленки, превышающей среднюю толщину покрытия из поликатиона. Таким образом, было установлено, что гидрофобизация ПДАДМАХ при помощи ПСС повышает устойчивость к смыванию покрытий, образуемых из его водорастворимого комплекса как с гидрофильных, так и гидрофобных поверхностей.

Известно, что мембраны бактерий содержат значительное число отрицательно заряженных групп, что обеспечивает возможность их электростатического взаимодействия с положительно заряженными поверхностями, в том числе поликатионами. Интерес представляет механизм взаимодействия поликатиона и ИПЭК, а также получаемых из их растворов покрытий с бактериальными микроорганизмами и, в частности, роль полимера, локализованного во внешних слоях полимерной пленки. Для моделирования взаимодействия микроорганизмов с покрытиями из ПДАДМАХ и его комплекса с ПСС были использованы отрицательно заряженные латексные шарики размером 2 мкм. Было продемонстрировано, что покрытия из ПДАДМАХ способны связывать отрицательно заряженные частицы микронного размера и не терять этой способности при введении малой доли ПСС.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что исследуемые водорастворимые положительно заряженные комплексы ПДАДМАХ с ПСС способны образовывать устойчивые к смыванию покрытия, а также взаимодействовать с отрицательно заряженными частицами микронного размера. Благодаря наличию гидрофобных областей и функциональных групп исследуемые ИПЭК также обладают потенциалом для дополнительного включения низкомолекулярных биоцидов, что делает такие комплексы перспективными для применения в качестве функциональных антибактериальных покрытий.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования (075-15-2020-775).

УДК544.032.53

СИНТЕЗ И ТЕРМОТРОПНЫЕ СВОЙСТВА АМФИФИЛЬНЫХ КЛИНООБРАЗНЫХ МЕЗОГЕНОВ НА ОСНОВЕ 2,3,4-ТРИС-(ДОДЕЦИЛОКСИ)БЕНЗОЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Гурьева Л.Л[1], Пикалов Е.С.[1,2], Анохин Д.В.[1], Абукаев А.Ф.[1,3], Тарасов В.П.[1]
[1]*Институт проблем химический физики РАН*
[2]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*
[3]*Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)*
E-mail: PikalovES@yandex.ru

Ключевые слова: амфифильные клинообразнысе мезогены, самоорганизация, термотропные мезофазы, 2,3,4-трис-(додецилокси)бензолсульфоновая кислота, 2,3,4-трис-(додецилокси)бензолсульфонат натрия, 2,3,4-трис-(додецилокси)бензолсульфонат пиридина.

Важнейшим направлением современного материаловедения для высоких технологий является создание чувствительных к внешним воздействиям, «умных» материалов с помощью процессов супрамолекулярной химии - самосборки и самоорганизации надмолекулярных структур [1]. Самоорганизация молекул соединений нового класса - клинообразных амфифильных мезогенов на основе трис(алкилокси)бензолсульфоновой кислоты [2-4] - в разнообразные структуры с последующей фотополимеризацией является наиболее интересным и перспективным подходом к получению высокопористых полимерных мембран [2], нанореакторов и систем доставки лекарств. Клинообразная форма молекул позволяет при незначительных изменениях химического состава и внешних воздействиях контролировать их самоорганизацию и получать богатый набор кристаллических и жидко-кристаллических термотропных фаз, включая смектические, колончатые и кубические мезофазы [2-4]. Введение полимеризующихся групп позволяет стабилизировать полученные фазы за счет химических или физических сшивок и получать материалы со строго контролируемой топологией гидрофильных каналов – органические цеолиты.

В настоящей работе синтезированы три клинообразных амфифильных мезогена - асимметричных производных 1,2,3-трис-(додецилокси)бензола (*ТДОБ*): 2,3,4-трис-(додецилокси)бензолсульфоновая кислота (*ТДОБСН*), ее натриевая (*ТДОБСNa*) и пиридиновая (*ТДОБСНPyr*) соли, которые могут служить прекурсорами для создания полимерных ион-проводящих мембран, разработка которых включает решение задач формирования сетки гидрофильных каналов заданного объема, геометрии и структуры.

Методами поляризационной термооптической микроскопии, ДСК и рентгеноструктурного анализа изучены процессы самоорганизации, структура жидкокристаллических фаз, синтезированных мезогенов в тонких пленках, при различных температурах, до и после отжига. Показано, что все полученные вещества являются термотропными жидкими кристаллами в определенных интервалах температур, но имеют разное теплофизическое поведение в зависимости от типа противоиона и формируют различные супрамолекулярные структуры. Установлено, что в процессе отжига кислота показывает переход из смектической в гироидную кубическую фазу, пиридиновая соль - переход смектической фазы в смесь гироидной и центрированной кубической фаз. Натриевая соль не демонстрирует изменения гексагональной колончатой фазы в процессе отжига, т.е., имеет структуру и теплофизическое поведение, отличное от *ТДОБСН* и *ТДОБСНPyr.*

Исследовано влияние интенсивного магнитного поля на фазовый состав тонких пленок синтезированных мезогенов и установлена зависимость структуры фаз от ориентации поля и природы противоиона мезогена.

Благодарность
Работа выполнена в рамках государственных заданий № 0089-2019-0012 (номер госрегистрации АААА-А19-119032690060-9) и № 0089-2019-0002 (номер госрегистрации АААА-А19-119071190017-7) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН

Литература

1. Antipin I.S., Alémov M.V., Arslanov V.V., Burilov V.A., Vatsadze S.Z. et al. Functional supramolecular systems: design and applications // Russ. Chem. Rev. - 2021. – 90, № 8 – P. 895-1107.
2. Grafskaia K.N., Anokhin D.V., Zimka B.I., Izdelieva I.A., Zhu X., Ivanov D.A. An ‘‘on–off’’ switchable cubic phase with exceptional thermal stability and water sorption capacity // Chem. Commun. - 2017. – 53 - P. 13217-20.
3. Zhang H., Li L., Möller M., Zhu X., Hernandez J., Rueda J., Rosenthal M., Ivanov D. A. From Channel-Forming Ionic Liquid Crystals Exhibiting Humidity-Induced Phase Transitions to Nanostructured Ion-Conducting Polymer Membranes // Adv. Mater. - 2013. -25. – P. 3543-3548.
4. De Jeu W.H., Markkula T., Albrecht K., Ivanov Д.A., Moeller M., and Ahmed Mourran A. Complexing P2VP and P2VP-b-PEO with Wedge-Shaped Amphiphiles // Macromolecules. – 2017. – 50. P. 4754−4758.

УДК 620.92

РАЗРАБОТКА СТАБИЛЬНЫХ КОМПОЗИТНЫХ ТЕРМОАККУМУЛИРУЮЩИХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ВОЛОКОН МИКРОФИБРИЛЛЯРНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Пирцул А.Е., Воронин Д.В., Винокуров В.А.
Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина
E-mail: sandrapirtsul@mail.ru

Ключевые слова: фазово-переходные материалы, наночастицы магнетита, магнитная гипертермия.

Российская Федерация обладает уникальным географическим положением, предоставляющим обширный энергетический потенциал возобновляемых источников, который может быть сопоставим с энергией, получаемой из ископаемых источников [1]. Правительством РФ установлена стратегическая цель довести долю энергии, получаемой из возобновляемых источников, до 6% к 2035 г [2]. Энергия солнца и ветра повсеместно доступна, однако, эффективность ее генерации не равномерна и подвержена сезонным и суточным колебаниям. Поэтому необходимо развитие технологий и материалов, позволяющих запасать, транспортировать и высвобождать энергию возобновляемых источников.

Одним из подходов является аккумулирование энергии в виде скрытой теплоты фазовых переходов при плавлении и кристаллизации веществ (фазово-переходных материалов, ФПМ). Его развитие позволит запасать излишки энергии в виде тепла в периоды ее пиковой выработки для сглаживания суточных и сезонных колебаний. Важным классом органических ФПМ являются насыщенные жирные кислоты, способные запасать существенное количество тепловой энергии при плавлении и кристаллизации длинных цепочек метиленовых групп. Однако, их существенным недостатком является низкая стабильность формы и подверженность утечкам при переходе в жидкое состояние. Одним из способов предотвращения утечек является адсорбция ФПМ на субстраты с большой удельной площадью поверхности.

Перспективным субстратом для адсорбции органических ФПМ являются волокна микрофибриллярной целлюлозы (МФЦ). Целлюлоза является самым распространенным биополимером на Земле, характеризуется высокой механической прочностью и большой удельной площадью поверхности. В данной работе было проведено исследование возможности получения стабильных термоаккумулирующих композитов путем адсорбции стеариновой кислоты (СК) на волокна МФЦ. Были получены образцы композитных волокон, содержащие 60-70 % по массе СК, что соответствует удельной величине запасаемой энергии в виде скрытой теплоты фазовых переходов 108-125 Дж/г. Полученные волокна продемонстрировали высокую стабильность формы и отсутствие утечек при циклическом плавлении и отвердевании СК на поверхности МФЦ.

Другой важной особенностью целлюлозы является наличие трех гидроксильных групп, приходящихся на каждый мономер, позволяющих эффективно проводить модификацию ее поверхности. Было проведено исследование возможности модификации поверхности МФЦ наночастицами магнетита (НМ) для получения композитных структур, способных аккумулировать энергию магнитного поля в виде тепла. Модификация была проведена путем совместного осаждения солей двух- и трехвалентного железа в щелочной среде в мольном соотношении 1:2 в присутствии МФЦ. В результате были получены три типа образцов с различным массовым содержанием НМ – 7%, 16% и 31%, в зависимости от исходного соотношения реагентов. Образец, содержащий 31% НМ, продемонстрировал наибольшую намагниченность насыщения (23 ед.СГС/г) и наилучшую динамику нагрева под действием высокочастотного переменного магнитного поля и был использован в качестве субстрата для формирования композитных термоаккумулирующих структур путем адсорбции лауриновой кислоты (ЛК). Полученные термоаккумулирующие волокна продемонстрировали намагниченность насыщения 11,2 ед.СГС/г и удельную теплоту фазовых переходов 90 Дж/г, что соответствует массовой фракции ЛК 49-51%. Изучение образцов композитов методами ИК-термографии показало, что магнитные термоаккумулирующие волокна обладают высокой стабильностью формы и эффективно накапливают тепловую энергию в виде скрытой теплоты фазовых переходов при нагреве с помощью искусственного солнечного света (42 мВт/см^2) и под действием переменного магнитного поля (275 кГц, 10 мТл).

Благодарность
Работа выполнена при поддержке российского научного фонда (РНФ), проект № 21-79-00176.

Литература

1. Lanshina, T.A. The slow expansion of renewable energy in Russia: Competitiveness and regulation issues / T.A. Lanshina, J.A. Laitner, V.Y. Potashnikov, V.A. Barinova // Energy Policy.– 2018– Vol. 120.– P. 600–609.
2. Распоряжение Правительства РФ от 08.01.2009 № 1-р (ред. от 01.06.2021) «Об основных направлениях государственной политики в сфере повышения энергетической эффективности электроэнергетики на основе использования возобновляемых источников энергии на период до 2035 года» // Собрание законодательства РФ. – 26.01.2009. - № 4. – Ст. 515.

УДК 538.913

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Пирязев А.А.[1,2,3] **Анохин Д.В.**[1,2,3] **, Холзинева В.О.**[4]**, Аккуратов А.В.**[1]**, Кузнецов И.Е.**[1]**, Иванов Д.А.**[1,2,3]
[1] *Институт проблем химической физики РАН*
[2] *Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова*
[3] *Научно-технологический университет «Сириус»*
[4] *Московский Политехнический Университет*
E-mail:stunnn@gmail.com

Ключевые слова: термоэлектрические полимеры, циклическая вольтамперометрия, рассеяние рентгеновских лучей в геометрии со скользящим пучком, оптическая микроскопия, термогравиметрический анализ.

В данной работе приводятся результаты исследования структуры новых проводящих полимеров, обладающих термоэлектрическими свойствами, и их корреляция с оптоэлектронными свойствами. Изучение фазового поведения проводили методами синхротронной рентгеновской дифракции в геометрии со скользящим пучком, используя специальную ячейку для проведения in situ измерений при различных температурах. Показана возможность управления текстурой тонких пленок полученных соединений путем подбора термической истории.

Термоэлектрические генераторы относятся к перспективным источникам энергии: они не содержат движущихся частей, не потребляют жидкости или газы, а также могут использовать тепло, рассеивающееся в атмосфере [1]. В последние годы активно ведется поиск новых термоэлектрических материалов, в частности, полимерных. Полимерные проводящие материалы имеют достаточно низкий эффект Зибека относительно металлов или сплавов, однако полимеры дешевле в производстве (могут применяться растворные технологии), они легче по весу и могут наноситься на большинство поверхностей. Важной особенностью полимеров является возможность настройки их функциональности варьируя состав полимера и условия приготовления пленок [2].

Несмотря на то, что такие устройства обычно проигрывают в эффективности устройствам на основе металлических сплавов, они могут обладать другими преимуществами. Например, органические термоэлектрические полимерные материалы позволяют получать компактные устройства, используя технологию их нанесения в виде тонких пленок из раствора. Такие органические материалы могут быть нанесены на гибкие подложки, используя непрерывный процесс при обычных температурах, что позволяет достичь очень высокой производительности при минимальных затратах материала. По этим причинам термоэлектрические элементы имеют большой потенциал для производства недорогих источников возобновляемой энергии, которые могут иметь большую площадь.

Однако сейчас большинство органических систем имеют низкий термоэлектрический эффект, что обусловлено неоптимальной морфологией и структурой межфазных границ, приводящих к снижению подвижности носителей заряда по направлению температурного градиента. Одним из способов управления структурой и термоэлектрическими свойствами таких систем является выбор условий приготовления образца. Примером таких условий могут быть подбор растворителя, термическая предыстория, возможность отжига в парах, а также использование различных подложек. Для контроля структуры в тонких пленках традиционно используются методы рассеяния рентгеновских лучей.

Данным методом с нагревом in-situ проведены исследования термостабильности и фазового поведения новых термоэлектрических полимеров на основе чередующихся звеньев бензодитиофена, 2,7-карбазола и бензотиадиазола и на основе чередующихся звеньев тиазолотиазола, битиофена и бензотиадиазола в объеме и в тонких пленках. Показано, что исследуемые полимеры формируют упорядоченной жидкокристаллической текстуры, подобраны оптимальные температуры отжига для каждой системы. Рентгеноструктурные данные показывают, что ориентация сопряженных фрагментов основной цепи нормальна по отношению к подложке (edge-on). Это обеспечивает эффективный транспорт новителей заряда вдоль пленки и позволит в дальнейшем изготавливать термоэлектрические устройства с градиентом температуры на разных концах подложки.

Литература

1. Q. Zhang, Y. M. Sun, W. Xu, D.B. Zhu Adv. Mater., 2014, 6829
2. O. Bubnova, Z. Ullah Khan, A. Malti, S. Braun, M. Fahlman, M. Berggen, X. Crispin Nature Mat., 2001, 10, 429

УДК 533.77:504.054

РОЛЬ ПОЛИМЕРОВ В ПРОМОТИРОВАНИИ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ МЕТАНА

Молокитина Н.С.[1,2], Плетнева К.А.[1], Кибкало А.А.[1], Драчук А.О.[1]
[1] Институт Криосферы Земли Тюменский научный центр Сибирского отделения РАН
[2]Казанский Приволжский федеральный университет
E-mail:klavdia1010@gmail.com

Ключевые слова: полимеры, биополимеры, гидрат метана, биоразлагаемый, промотор.

В нефтегазовой промышленности применяется большое количество полимерных соединений в качестве ингибиторов и промоторов гидратообразования [1]. Однако, в связи с ужесточением природоохранительного законодательства, синтетические полимеры вытесняются «зелеными» биополимерами, обладающими такими свойствами как биодеградация и биоаккумуляция [2].

Авторы отмечают высокую эффективность использования в качестве ингибиторов при тестировании синтеза гидратов природных газов крахмала, хитина, пектина, карбоксиметилцеллюлозы, камедей [3]. Однако, среди синтетических полимеров существует, например, поливиниловый спирт (ПВС), который полностью удовлетворяет современной экологической повестке и может использоваться в качестве промотора гидратообразования метана [4].

В данной работе были исследованы полимеры природного происхождения ксантановая камедь (Китай), желатин (Россия) и синтетический полимер ПВС марки BF-14 (Тайвань) в качестве промоторов гидратообразования метана в замороженных молотых растворах полимеров (фракция 80-140 мкм). Также использовались дистиллированная вода, гидратообразующий газ – метан. Образование гидрата осуществлялось в реакторе высокого давления объемом 60 см^3. Масса образца составляла 7 г.

Определение температуры фазовых переходов исследуемых растворов полимеров осуществлялось методами ДТА и ДСК для доказательства отсутствия смещения температур фазового равновесия.

Таблица 1. Температуры начала плавления образцов полимеров и степень конверсии воды в гидрат метана в замороженных молотых образцах полимеров. Скорость изменения температур, 2 град/мин

Вещество	Концен цен-трация, мас%	T_m , определенная методом ДТА, К	T_m , определенная методом ДСК, К	Степень перехода воды в гидрат (300 минут), %	Степень перехода воды в гидрат (1000 минут), %
ПВС	3	272,4	272,3	92	92
Желатин	3	271,4	272,4	50	66
Ксан. камедь	3	271,8	272,3	32	49
Дист. вода	-	271,8	272,4	21	35

На основании данных температур начала плавления Tm образцов полимеров (табл. 1), можно сделать вывод о том, что добавка полимеров не смещает температуры фазовых переходов. Наличие незначительных отклонений, полученных методом ДТА, объясняется лишь разбросом масс образцов, а смещение температуры плавления исследуемых полимеров и воды в том числе может объясняться недостаточной чистотой образцов.

По данным в таблице 1 видно, что степень конверсии воды в гидрат метана в образце желатина достигает наибольшей степени конверсии воды в гидрат как за 300 минут, так и за 1000 минут. Кроме того, добавка всех исследуемых биополимеров привела к увеличению степени и скорости роста гидрата в замороженных дисперсных системах. Причем причина этому не связана с влиянием полимеров на температуры фазовых переходов и наличием подплавления в образцах. При этом, степени и скорости роста воды в гидрат, полученных для систем на основе биополимеров, оказались существенно ниже аналогичных, полученных при образовании гидрата метана из замороженного раствора ПВС – синтетического полимера. Таким образом, наиболее перспективным промотором биополимером гидратообразования метана является желатин, увеличивающий степень конверсии воды по сравнению с молотым льдом на 30 %.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 20-79-00285.

Литература

1. Application of various water-soluble polymers in gas hydrate inhibition / M.S. Kamal [et al.] // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2016. – V. 60. – P. 206-225.
2. The OSPAR Acquis: Decisions, Recommendations & Agreements. OSPAR commission. http://www.ospar.org/convention/agreements (date of the application: 28.04.2022).
3. Yaqub S., Murtaza M., Lal B. Towards a fundamental understanding of biopolymers and their role in gas hydrates: A review // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2021. – V. 91. – 16 p.
4. Mel'nikov V.P., Podenko L.S., Drachuk A.O., Molokitina N.S. Production of Methane Hydrates in Dispersed Frozen Aqueous Solutions of Polyvinyl Alcohol // Doklady Chemistry. – 2019. – V. 487. – P. 198-202.

УДК 544.02; 544.03

ВЛИЯНИЕ ФАКТОРОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

Подзорова М.В., Тертышная Ю.В.
Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова
Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля
Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ
E-mail: mariapdz@mail.ru

Ключевые слова: полилактид, натуральный каучук, полимерные композиции, структура, гидролиз.

Хорошо известно, что биодеградация полилактида (ПЛА) легко протекает в среде компоста, особенно во время термофильной фазы процесса компостирования, характеризующейся относительно высокими температурами и в присутствии водной среды [1,2]. Материалы на основе полилактида подвергаются гидролитической деструкции. Наличие слабых гидролизуемых связей также делает материал более чувствительным к влаге во время его термической обработки, что может привести к деградации и снижению молекулярной массы [3]. Гидролиз сложного эфира может быть автокатализирован любыми карбоксильными концевыми группами, изначально присутствующими или образующимися во время расщепления цепи. В работе [4] установлено, что диффузия воды в аморфном полилактиде происходит не по закону Фика, а добавление каучука тормозит процесс диффузии.

Промежуточной стадией взаимодействия молекул воды и полимерного материала является процесс сорбции паров воды образцами этого материала, вследствие которого относительная масса образцов увеличивается с возрастанием времени контакта материала с водой. Процесс деструкции начинается с нуклеофильной атаки концевого гидроксила другой карбонильной группы. В результате этого процесса образуются олигомеры молочной кислоты и лактида, который разрушается до молочной кислоты.

В данной работе исследуется гидролитическая деструкция нетканых материалов на основе ПЛА и натурального каучука (НК) в течение 180 дней. Межфазное взаимодействие в системе полилактид-натуральный каучук обсуждалось в [5]. Для изучения и анализа композиций использовались такие методы исследования как, дифференциальная сканирующая калориметрия, ИК-спектроскопия, микроскопия. В качестве исследуемых образцов использовались нетканые образцы композиций ПЛА/НК, полученных методом электроформования. Содержание НК составляло 5, 10, 15 мас. %.

Одной из характеристик, влияющих на процесс биодеградации, является степень водопоглощения. Добавление НК снижает степень водопоглощения образцов ПЛА/НК по сравнению со 100% ПЛА на 8-10%. Морфология, образованная в волокнах ПЛА/НК, несколько препятствует поглощению воды.

Также отмечается, что при воздействии воды в течение 180 дней при T = 22°C термограммы ДСК исследуемых образцов не содержали пика стеклования и холодной кристаллизации ПЛА [6]. По-видимому, поглощенная вода вызывает пластификацию полимера, что увеличивает подвижность цепей, что приводит к исчезновению температуры стеклования на термограммах плавления.

Благодарность
Результаты исследования получены в рамках гранта Президента Российской Федерации на государственную поддержку молодых российских ученых – кандидатов наук № МК-2082.2022.1.3 «Функциональные экоматериалы на основе полилактида и натурального каучука для промышленности и "зеленых" технологий выращивания сельскохозяйственных культур». Авторы выражают благодарность Центру Коллективного пользования РЭУ им. Г.В. Плеханова за предоставленное оборудование.

Литература

1. Tokiwa Y., Calabia B.P. Biodegradability and biodegradation of polyesters // Journal of Environmental Polymer Degradation. –2007. – Vol.15. – P.259–267.
2. Tokiwa Y., Calabia B.P. Biodegradability and biodegradation of poly(lactide) // Applied Microbiology and Biotechnology. –2006. – Vol. 72. – P. 244–251.
3. Speranza V., De Meo A., Pantai R. Thermal and hydrolytic degradation kinetics of PLA in the molten state // Polymer Degradation and Stability. –2014. – Vol.100. – P. 37-41.
4. Davis E.M., Theryo G., Hillmyer M.A., Cairncross R.A., Elabd Y.A. Liquid water transport in polylactide homo and graft copolymer // ACS Appl. Mater. Interfaces. –2011. –V. 3. –P. 3997-4006.
5. Karpova S.G., Tertyshnaya, Y.V., Podzorova, M.V., Popov A.A. Effect of Exposure in Aqueous Medium at Elevated Temperature on the Structure of Nonwoven Materials Based on Polylactide and Natural Rubber // Polymer Science, Series A. – 2021. – Vol. 63, № 5. – P. 515–525.
6. Tertyshnaya Y., Podzorova M., Moskovskiy M. Impact of water and UV irradiation on nonwoven polylactide/natural rubber fiber // Polymers. – 2021. – Vol. 13, № 3. – P. 461.

УДК 544.02; 544.03

ФОТОДЕГРАДАЦИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОЛИЛАКТИД – НАТУРАЛЬНЫЙ КАУЧУК

Подзорова М.В. [1,2,3], **Тертышная Ю.В.** [1,2,3], **Московский М.Н.**[3]
[1] *Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова*
[2] *Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля*
[3] *Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ*
E-mail: mariapdz@mail.ru

Ключевые слова: полилактид, натуральный каучук, полимерные композиции, структура, фотодеградация.

Изучение свойств полимеров, полученных из возобновляемых ресурсов, а также оценка их срока службы по-прежнему представляют интерес, поскольку это позволяет исследовать новые области применения этих материалов. Полилактид (ПЛА) является одним из наиболее перспективных термопластичных полимеров, поскольку он может быть получен из возобновляемых ресурсов. ПЛА – полиэфир с хорошей способностью к биологическому разложению и деструкции при компостировании, а также он характеризуется высокой прочностью и жесткостью [1]. К сожалению, присущая ПЛА жесткость и хрупкость является основным недостатком, ограничивающим его применение.

Разработка новых материалов с применением ПЛА и натурального каучука (НК) или их смеси, является перспективной задачей. Особенно важно изучить влияние агрессивных факторов окружающей среды на получаемые композиции, к таким факторам относится ультрафиолетовое излучение.

В работе для изучения и анализа композиций использовались такие методы исследования, как дифференциальная сканирующая калориметрия, ИК-спектроскопия, физико-механические испытания. Исследуемые образцы облучали ультрафиолетом длиной волны $\lambda = 254$ нм в течение 50 часов. Такая длина волны чаще используется как ускоренный метод испытаний [2]. В качестве исследуемых образцов использовались пленочные образцы смесей ПЛА/НК. Содержание НК составляло 5, 10, 15 мас. %.

ПЛА подвержен фоторазрушению под воздействием солнечного или искусственного света. Он активно поглощает ультрафиолетовый свет и разлагается через механизм Норриша II [2,3].

В данной работе методом ИК-спектроскопии показано изменение при воздействии ультрафиолетового излучения на пленочные образцы на основе полилактида с добавкой натурального каучука. Установлено, что интенсивность полос 755 и 870 см$^{-1}$, соответствующие кристаллической и аморфной фазе ПЛА снижаются после фотодеградации. Во всех образцах ПЛА/НК после воздействия УФ интенсивность остальных структурно-чувствительных полос уменьшилась.

Теплофизические характеристики снижаются, так температура плавления на 2-5 °С, степень кристалличности на 3-4%, что свидетельствует о разрушении кристаллической структуры ПЛА. С другой стороны наличие в композиции натурального каучука в количестве 15 мас.% способствует небольшому торможению фотолитических процессов, что может положительно отразиться на свойстве материала при эксплуатации.

Ультрафиолетовое излучение напрямую оказывает негативное воздействие на механические характеристики ПЛА и смесевых композиций на его основе. Наличие НК в количестве 15 мас.% в смеси позволяет определить величины прочности при растяжении и относительного удлинения после УФ-излучения, которые снижаются на 2 МПа и 1,5 % соответственно в композиции 85ПЛА/15НК.

Благодарность
Результаты исследования получены в рамках гранта Президента Российской Федерации на государственную поддержку молодых российских ученых – кандидатов наук № МК-2082.2022.1.3 «Функциональные экоматериалы на основе полилактида и натурального каучука для промышленности и "зеленых" технологий выращивания сельскохозяйственных культур». Авторы выражают благодарность Центру Коллективного пользования РЭУ им. Г.В. Плеханова за предоставленное оборудование.

Литература

1. Jeon H. J., Kim M. N. Biodegradation of poly(L-lactide) (PLA) exposed to UV irradiation by a mesophilic bacterium // International Biodeterioration & Biodegradation. –2013. –Vol. 85. – P. 289-293.
2. Olewnik-Kruszkowska E., Koter I., Skopinska-Wisniewskab J., Richert J. Degradation of polylactide composites under UV irradiation at 254 nm // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2015. – № 311. –P. 144-153.
3. Тертышная Ю. В., Подзорова М. В. Влияние ультрафиолетового излучения на структурно-динамические характеристики полилактида и его смесей с полиэтиленом // Химическая физика. – 2020. –Т. 39, № 1. –С. 57-65.

УДК 66.095.26, 543.429.2, 544.4.032.7

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ТРИАЗИН-ТРИАЗОЛЬНЫХ СВЕРХРАЗВЕТВЛЁННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ СТРУКТУРУ

Подрезов Г.А.[1,2], Петров А.О.[1], Малков Г.В.[1]
[1] *Институт проблем химической физики РАН*
[2] *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова*
E-mail: georgepodrezov@gmail.com

Ключевые слова: Сверхразветвлённые полимеры, s-триазин, азидо-алкиновое циклоприсоединение, CuAAC.

Сверхразветвленные полимеры (СРП) – класс полимеров с трёхмерной прогрессивно разветвлённой структурой, напоминающей структуру дерева. В наши дни растёт интерес к их использованию в различных областях науки: от создания энергоёмких материалов до биохимических исследований. Это связано с рядом специфичных для СРП свойств, отличающих их от полимеров с линейной и разветвленной структурой: хорошая сорбция, растворимость, низкая вязкость растворов и расплавов. Особенно стоит отметить большое количество концевых групп СРП, придающие им высокую реакционную активность и возможность модификации полимера для придания ему необходимых физико-химических свойств и создания сложной структуры типа “ядро-оболочка” [1].

Для синтеза СРП актуальным направлением является использование реакций клик-химии полифункциональных ABn ($n \geq 2$) мономеров. Это позволяет легко и быстро получать СРП с высокими значениями степени полимеризации без процессов гелеобразования.[2].

Ранее были получены полимеры на основе азидо-пропаргилэфирных мономеров, 2-азидо-4,6-пропаргилокси-s-триазина и 2,4-диазидо-6-пропаргилокси-s-триазина, по реакции азидо-алкинового циклоприсоединения. Была показана их сверхразветвленная структура с экстремально высоким значением степени разветвленности [3]. Развитием данной тематики является синтез мономеров [4] и СРП, содержащих азидные и пропаргиламинные группы. Наличие аминно групп в структуре СРП открывает новые направления применения в каталитических и биологических приложениях.

Существует несколько способов проведения реакции азид-алкинового циклоприсоединения: термоиндуцируемая реакция (AAC) и медь-катализируемая реакция (CuAAC). Макромолекулярная плотность СРП, влияющая на физико-химические свойства полимеров, будет отличаться в зависимости от выбора реакции и метода получения СРП.

Целью данной работы является синтез триазин-триазольных сверхразветвлённых полимеров на основе двух AB_2 мономеров, 2-азидо-4,6-бис(пропаргиламино)-1,3,5-триазина (АБПАТ) и 2,4-диазидо-6-пропаргиламино-1,3,5-триазина (ДАПАТ), и исследование влияния условий синтеза на структуру образующихся СРП.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках договора №075-15-2020-803 с ИОХ РАН.

Литература

1. Zheng Y. et al. Hyperbranched polymers: advances from synthesis to applications // Chemical Society Reviews. – 2015. – Т. 44. – №. 12. – С. 4091-4130.
2. Bhat S. I., Ahmadi Y., Ahmad S. Recent advances in structural modifications of hyperbranched polymers and their applications // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2018. – Т. 57. – №. 32. – С. 10754-10785.
3. Malkov G. V. et al. New polynitrogen hyperbranched polymers // Russian Chemical Bulletin. – 2011. – Т. 60. – №. 9. – С. 1940-1943.
4. Shastin A. V. et al. Synthesis of azidopropargylamino-substituted 1, 3, 5-triazines–novel monomers for the production of energetic polymers // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2021. – Т. 57. – №. 7. – С. 866-870.

УДК 541.182

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНО-БИТУМНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ

Куклева А.С.[1], Полоник В.Д.[1], Любимов Е.Ю.[1], Антонюк С.Н.[1], Дударева Т.В.[2], Красоткина И.А.[2], Никольский В.Г.[2], Наумова Ю.А.[1]

[1]МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

[2]Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова

Email: volf505@mail.ru

Ключевые слова: дорожный битум, стирол-бутадиен-стирольный термоэластопласт, полимерно-битумное вяжущее, вихревой слой, реологическое поведение.

Изготовление полимерно-битумных материалов с использованием традиционных технологий гомогенизации полимерно-битумных вяжущих (ПБВ) активно практикуется в промышленных масштабах, однако данный способ имеет ряд недостатков: он неэкологичен, время- и энергозатратен, что обуславливает поиск новых более эффективных технологий [1-3].

С целью установления закономерностей формирования структуры ПБВ в зависимости от способа их получения в лабораторных условиях были изготовлены и исследованы модельные образцы полимерно-битумных материалов (ПБМ), полученные в аппарате, реализующем принцип вихревого слоя (АВС) [1, 2], и с использованием традиционной технологии изготовления битумных вяжущих, включающей смешение битума и СБС при заданных продолжительности и температуре на гомогенизаторе IKA с последующим смешением с помощью верхнеприводной лопастной мешалки [4]. Данные методы изготовления модифицированных битумных вяжущих принципиально отличаются как по аппаратурному оформлению, так и по технологическим параметрам. В связи с этим основной задачей данного исследования являлось выявление роли технологии получения образцов в формировании структуры и свойств получаемых модельных систем битум БНД 100/130 – БСТЭП на основании реологических исследований.

Для полученных образцов ПБМ была проведена оценка верхних температур эксплуатации по классификации PG (Performance Grade) согласно методологии Superpave и сдвиговой устойчивости по параметрам колееобразования G*/sinδ и Jnr (MSCR-тест), а также построены кривые течения при трех температурах, при помощи которых можно описать особенности реологического поведения битумных вяжущих.

Сопоставительный анализ показателей модельных битумных вяжущих, полученных в лабораторных условиях по двум принципиально отличающимся технологическим схемам, показал следующее. Результаты определения верхней температуры эксплуатации демонстрируют преимущество образцов АВС: верхний температурный предел и PG-класс у ПБВ, изготовленного методом вихревого слоя выше, чем у образцов, изготовленных с помощью гомогенизатора IKA. Это отражает положительное влияние ряда факторов при реализации смешения методом АВС – механическое воздействие, магнитострикционный эффект, кавитация, акустическое воздействие на структуру исходных компонентов: битума и БСТЭП, характер их распределения. Однако ПБМ, изготовленное методом АВС, оказалось менее устойчивым к колееобразованию, чем материалы, полученные с использованием гомогенизатора. Также АВС образцы продемонстрировали более низкий уровень показателей вязкости во всем исследованном диапазоне температур и скоростей сдвига, подтверждая изменения в структуре исходных и состаренных по методу RTFOT битумных материалов по сравнению с образцами, изготовленными согласно традиционной для битумных вяжущих технологической схемой. Более низкие значения вязкости и энергии активации вязкого течения для образцов ПМБ, полученных на аппарате АВС, предположительно можно связать с уменьшением молекулярной массы БСТЭП в результате действия на битумный материал сил акустической и электромагнитной природы, трения и высоких локальных давлений в объеме материала. Полученные результаты подталкивают к идее проведения дальнейших работ по оценке влияния технологических параметров процесса изготовления полимерно-битумных вяжущих методом АВС с целью достижения требуемых параметров битумных материалов.

Благодарность

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания, тема 122040400099-5.

Литература

1. Антонюк С.Н. Повышение выхода топливных фракций при перегонке особо легкой нефти за счет активации в аппарате с вихревым слоем / С.Н. Антонюк, В.Н. Торховский, А.Б. Голованов // Технологии нефти и газа. – 2021. №5. – С. 14 – 18.
2. Антонюк С.Н., Торховский В.Н. Методы активации углеводородного сырья / Учебно-методическое пособие. – М.: МИРЭА – Российский технологический университет, 2020. – 377 с.
3. Тюкилина П. М. Комплексное технологическое регулирование производства современных дорожных битумных вяжущих. дис. … д-ра тех. наук. – М.: ФГАОУ ВО "РГУ Нефти и Газа (НИУ) имени И.М. Губкина". – 2021. – 527 с.

УДК 678

СИНТЕЗ ПЕНООБРАЗУЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ И СВОЙСТВА ПЕНОПОЛИИМИДОВ

Полотнянщиков К.С.[1], Светличный В.М.[2], Ваганов Г.В.[2], Мягкова Л.А.[2], Попова Е.Н.[2], Вилесов А.Д.[2,3], Станкевич Р.П.[3], Иванькова Е.М.[2], Кукаркина Н.В.[2], Юдин В.Е.[2]

[1] Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
[2] Институт высокомолекулярных соединений РАН
[3] «Делси»
E-mail: konstantin.polotn@gmail.com

Ключевые слова: полиимиды, пенополиимиды, пенообразующая композиция, термические свойства, механические свойства.

Одним из приоритетных направлений в создании перспективных полиимидных материалов является разработка термостойких пенопластов, которые в настоящее время широко используются в авиастроении [1] и др. областях промышленности [2]. Целью данной работы является изучение процесса синтеза и свойств термостойкого пенополиимидного материала, получаемого на основе ацилирования 4,4'-диаминодифенилметана и гексаметилендиамина диэфиром 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты, аналогично методу, указанному в публикации [3]. В работе представлено изучение синтеза пенообразующей композиции и показано, что в ходе ее термообработки происходит образование пеноматериала. Имидная структура образующегося полимера подтверждена данными ИК-спектроскопии. Согласно данным ТГА, пенополиимид, полученный на основе синтезированного форполимера, обладает высокой термостабильностью, τ_5 = 437 °С. Физико-механические исследования образцов пенополиимида показали зависимость его прочностных свойств от характера пористой структуры. На основе СЭМ-микрофотографий поверхностей среза образцов пенополиимидов, образующихся при различных режимах имидизации, получены гистограммы распределения пор по диаметру. Плотность образцов пенополиимидов, полученных при различных температурах нагрева, варьируется от 9,7 до 12,8 кг/м^3. Показано, что прочностные характеристики пенополиимида также зависят от температуры проведения имидизации (190 и 195°С) и составляют: модуль Юнга Е = 238-298 кПа, разрушающее напряжение σ_p = 21-24 кПа, деформация при разрушении ε = 13,5-10%.

Литература

1. Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Изотова Т.Ф., Гуреева Е.В. Композиционные термопластичные материалы и пенополиимиды // Труды ВИАМ. – 2013. – № 11. – Ст. 01 (viam-works.ru).
2. Xu Y. Polyimide Foams for High Temperature Applications / Y. Xu, L. Wang, A. Hu, L. Yuan, Zh. Wang, Sh. Yang. // Progress in chemistry. – 2018. – Vol. 30, No. 3. – P. 684-691.
3. Sroog C.E. Polyimides // Progress in Polymer Science. – 1991. – Vol. 16, No. 4. – P. 561-694.

УДК 776.19:535.3

СОЗДАНИЕ ПЛЁНОЧНЫХ ГРАДИЕНТНЫХ ЛИНЗ ДИНАМИЧЕСКИМ СВЕТОВЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩЕЙСЯ КОМПОЗИЦИИ

Менсов С.Н.[1,2], Полуштайцев Ю.В.[1]
[1] Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН
[2] Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
E-mail: mensov@rf.unn.ru

Ключевые слова: нестационарная фотополимеризация, нейтральный компонент, градиентная оптика.

В настоящее время для оптической записи голограмм с объёмным распределением показателя преломления и брегговских решёток успешно используются плоские слои из фотополимеризующихся композиций (ФПК). Здесь стабильные градиенты концентраций компонентов ФПК, которые отличаются оптическими свойствами, могут быть сформированы за счёт диффузионных механизмов в ходе полимеризации неоднородным по интенсивности излучением, когда введённый в состав композиции нейтральный компонент (НК) вытесняется в теневую область [1]. Однако эффективно этот процесс может развиваться при существенных локальных перепадах интенсивности воздействующего излучения – непосредственно в области границ света и тени. А неоднородность результирующего полимерного слоя заметна лишь на участках, сравнимых с диффузионным масштабом (трассой диффузионного массопереноса жидких компонентов композиции за время её отверждения), который, как правило, составляет единицы-десятки микрон.

Массоперенос НК вдоль слоя ФПК можно обеспечить на более протяжённых трассах за счёт использования нестационарных световых потоков, инициирующих полимеризацию, и сформировать участок полимера с плавно меняющимся содержанием НК [2,3]. В этом случае открывается возможность одностадийно создавать элементы градиентной оптики с различной «кривизной» профиля показателя преломления, причём как «цилиндрические», перемещая прямолинейную границу освещённости, так и «сферические», изменяя диаметр диафрагмы. Для этого могут применяться композиции разного олигомерного состава, в том числе и мономеры, образующие полимерную сетку, которые способны уже на малых конверсиях сохранять структуру. Скорость фотоинициирования реакции полимеризации должна соответствовать скорости диффузионного размытия жидких компонентов (т.е. вязкости среды). Диффузантами могут служить инертные к полимеризации добавки, растворители, низкомолекулярные спирты или ФПК могут состоять из мономеров с разной реакционной способностью.

В данной работе исследована возможность формирования плавных распределений показателя преломления, соответствующих градиентным линзам, в изначально однородном слое многокомпонентной фотополимеризующейся среды. Методом численного моделирования установлено, что при воздействии нестационарным световым распределением с равномерно перемещаемой границей света и тени вдоль полимеризуемого слоя, возможно создание не только призм и фоконов (оптических конусов), показатель преломления в которых линейно изменяется от центра к периферии. При разных скоростях перемещения границы освещённости, могут быть изготовлены градиентные полимерные линзы, характеризующиеся параболическим, а также со специальным гиперболическим или гауссовым профилем показателя преломления. В зависимости от того, какой из показателей преломления больше: у полимера или нейтральной компоненты, сформированная структура может соответствовать положительной (собирающей) или отрицательной (рассеивающей) линзе.

Выявленные закономерности подтверждены в ходе экспериментов по оптическому формированию плоских элементов градиентной оптики из ФПК на основе ОКМ-2 с хинонным фотоинициирующим комплексом с добавкой 10 мас.% бутанола в качестве нейтрального компонента. Требуемые динамические распределения света были обеспечены с помощью управляемой компьютером светоклапанной матрицы DLP-проектора, оснащённого дополнительной оптической системой для проецирования микроизображений в плоскость слоя ФПК. Перемещение границы освещённости с требуемой скоростью осуществлялась сменой подготовленных растровых кадров с заданным интервалом по времени.

Литература

1. Батенькин М.А., Менсов С.Н., Романов А.В. Использование нейтральных компонент с низкой вязкостью для повышения дифракционной эффективности фотополимерных голограмм // Оптика и спектроскопия. – 2008. – Т. 104. – № 1. С. 149-154.
2. Менсов С.Н., Морозова М.А., Полуштайцев Ю.В. Оптическое формирование и транспорт локальной области с повышенным содержанием нейтрального компонента в слое фотополимеризующейся композиции // Письма в ЖЭТФ. – 2018 – Т. 108. Вып. 8. – С. 582-585.
3. Mensov S.N., Polushtaytsev Yu.V. Formation of holographic lens upon non-stationary photopolymerization // Journal of Polymer Research. – 2020. – Vol. 27. – No. 7. – Article ID 175.

УДК 539.3; 539.4; 678; 691.175.2

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА ДЛЯ FDM-ПЕЧАТИ

Поляков И.В.[1], Ваганов Г.В.[2], Диденко А.Л.[2], Попова Е.Н.[2], Иванькова Е.М.[2], Нащекина Ю.А.[1,3], Елоховский В.Ю.[2], Юдин В.Е.[1,2]

[1] Санкт-Петербургский Политехнический Университет Петра Великого
[2] Институт высокомолекулярных соединений РАН
[3] Институт цитологии РАН
E-mail: polyakov-iv@yandex.ru

Ключевые слова: аддитивные технологии, композиционные материалы, частично кристаллический, полиимиды, углеродные нановолокна, углеволокно, FDM-печать.

Аддитивные технологии – одна из наиболее развивающихся отраслей производства по всему миру. Основными потребителями аддитивных технологий в промышленности являются сегменты авиастроения, атомной промышленности, медицины, оборонно-промышленного комплекса, ракетнокосмического комплекса и судостроения. Наиболее широко распространенный и доступный представитель данных технологий – FDM-печать (послойное построение изделия из расплавленной полимерной нити). Одним из главных направлений развития данной технологии является разработка новых материалов, обладающих улучшенными характеристиками. В последнее время использование высокопрочных полимеров становится особенно актуально в медицине, в частности в краниопластике и стоматологии. В связи с этим стоит обратить внимание на полиимиды, известные отличными механическими характеристиками и стойкостью к различным химическим и физическим воздействиям. Использование полиимидов, особенно частично кристаллических, и композитов на их основе может значительно расширить области применения FDM-печати.

В данной работе был использован частично кристаллический полиимид Р-ОДФО, синтезированный в ИВС РАН, на основе диангидрида Р (1,3 -бис (3,3 ', 4,4'-дикарбоксифенокси) бензол) и диамина ОДФО (4,4'-бис (4”-аминофенокси) дифенил) с температурой стеклования ~200ºС, температурой плавления ~320ºС, а также температурой термодеструкции ~540ºС. В качестве наполнителей были использованы углеродные волокна VGCF (Pyrograf®-III, США) с диаметром ~100нм и длиной 20-200мкм, а также дискретные углеродные волокна Umatex (Россия) с диаметром ~7мкм и длиной ~7мм.

Образцы для исследования были получены на экспериментальной установке для FDM-печати высокотермостойкими пластиками. Исследования механических свойств показали, что введение углеродных нановолокон VGCF не влияет на прочность и модуль, однако значительно увеличивает деформацию до разрушения напечатанного образца. Введение же армирующих углеродных волокон микронного размера увеличивает прочность и модуль напечатанных образцов. Таким образом, варьируя различные наполнители можно добиваться необходимых деформационно-прочностных характеристик. Первичные in vitro тесты показали, что данные материалы не оказывают отрицательного влияния на рост и пролиферацию клеток человека на их поверхности, что позволяет их рассматривать как материалы для потенциального применения в эндопротезировании.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-33-90145.

УДК 691.175.3

ТЕРМОСТОЙКИЕ УГЛЕПЛАСТИКИ И СТЕКЛОПЛАСТИКИ С ФТАЛОНИТРИЛЬНОЙ МАТРИЦЕЙ ИЗ БЫСТРО ОТВЕРЖДАЕМЫХ ПРЕПРЕГОВ

Полякова Д.И., Морозов О.С., Булгаков Б.А.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Институт новых углеродных материалов и технологий
E-mail: dipoluakova@gmail.com

Ключевые слова: ПКМ, фталонитрилы, горячее прессование, термостойкие реактопласты, механические характеристики.

Термостойкие полимерные композиционные материалы (ПКМ) находят все более широкое применение в различных областях аэрокосмической промышленности в качестве альтернативы металлам за счет высоких удельных механических характеристик. Большинство существующих смол можно применять при температурах ниже 270 °С. Фталонитрилы известны как наиболее термостойкие реактопласты с потенциалом применения при температурах выше 350 °С [1]. Ограничением их применения является плохая технологичность, обусловленная долгим периодом отверждения (более 30 часов), а также высокой температурой плавления мономеров. Для быстрого производства термостойких ПКМ требуются матрицы с коротким циклом отверждения. В данной работе разработаны быстро отверждаемые фталонитрильные препреги и ПКМ на их основе, а также определены условия их быстрого формования (менее 40 минут) и постотверждения (менее 2 часов). Для наиболее быстрого формования был использован метод горячего прессования из препрегов, позволяющий производить большое количество одинаковых изделий.

Модифицированная фталонитрилом фенолформальдегидная смола (ФНН) с полностью замещенными гидроксильными группами представляет собой перспективный материал для быстрого отверждения (Рисунок 1.1). Классические фталонитрильные мономеры содержат всего две функциональные группы, в сравнении с фенолформальдегидными олигомерами модифицированных фталонитрилом, в которых количество фталонитрильных групп может соответствовать числу звеньев.

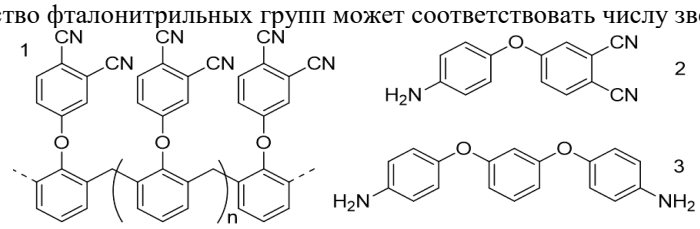


Рисунок 1. 1.Полностью замещенная фталонитрилом фенолформальдегидная смола (ФНН), 2,3 – ароматические амины – отвердители. Справа – велосипедный тормозной диск из изготовленных ПКМ

В присутствии ароматических аминов (Рисунок 1.2, 1.3) в качестве отвердителей олигомер ФНН показывает высокую скорость гелеобразования и отверждения. Это позволяет формовать ПКМ при температурах от 200 до 280 °С методом горячего прессования менее, чем за 3 часа. В рамках данной работы была разработана методика синтеза ФНН, изучены физико-химические свойства смесей ФНН-отвердитель в разных соотношениях, изготовлены препреги с углеродной и стеклотканью и связующего на основе ФНН.

В результате работы из препрегов получены ПКМ с механическими характеристиками, представленными в таблице 1. Так же была исследована термическая устойчивость полученных ПКМ после длительного выдерживания при повышенных температурах. Из ПКМ с углеродной тканью был изготовлен велосипедный тормозной диск.

Таблица 1. Механические и физико-химические характеристики ПКМ

Тип армирующего наполнителя	Углеродная ткань	Стеклоткань Т-10
Предел прочности при межслоевом сдвиге (КТ), МПа	30,6±0,8	69,9±6,2
Предел прочности при сдвиге при растяжении (КТ), МПа	800±21	646,4±7,2
Предел прочности при сжатии (КТ), МПа	378±32	545±33
Предел прочности при изгибе (КТ), МПа	669±50	–
Температура стеклования, °С	314	308

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 22-13-00449.

Литература

1. Bulgakov B.A. et al. Bisphthalonitrile-based Thermosets as Heat-resistant Matrices for Fiber Reinforced Plastics // Polym. Sci. Ser. C. 2021. Vol. 63, № 1. P. 64–101.

УДК 541.6:678(063)

НОВЫЕ МОНОМЕРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ

Пономарева П.Ф.[1], Платонова Е.О.[1], Полежаев А.В.[1,2].
[1] *Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана*
[2] *Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова*
E-mail: p.f.ponomareva@gmail.com

Ключевые слова: самовосстановление, полиуретаны, реакция Дильса-Альдера, фуран, малеимид.

Полиуретаны (ПУ) - широко распространённый класс полимеров, который получил обширное применение в различных отраслях: от создания одежды до конструкционных материалов. Большинство ПУ, производство которых поставлено на поток, не относятся к перерабатываемым материалам, и их утилизация ограничивается захоронением отходов. Еще одним существенным недостатком ПУ, как и всех полимерных материалов, является появление микроповреждений, которые могут существенно повлиять на срок службы готового изделия и, в конечном итоге, привести к его деградации и выходу из строя. Решением всех перечисленных проблем может послужить создание самовосстанавливающихся материалов, которые, могут восстанавливать свои свойства после повреждения.

Одним из методов создания таких материалов является синтез полимеров с обратимыми химическими связями (дисульфидные мостики, водородные связи, мателлокомплексы или ковалентные связи по механизму реакции Дильса-Альдера). Последний метод широко используется для дизайна новых самозалечивающихся полиуретанов. Как правило, реакция Дильса-Альдера протекает между фурановыми и малеимидными группами. При проведении залечивания, однако, могут наблюдаться некоторые затруднения, которые, предположительно, связаны как с низким массопереносом, так и с концентрированием фурановых групп в жёстких доменах ПУ и трудностью проникновения в них малеимида.

Путем решения этой проблемы может стать принцип «подобное в подобном». То есть, для увеличения сродства отвердителя к преформу стоит использовать отвердители на основе изоцианатов, которые могут легко образовывать смеси с изоцианатными преполимерами и способствовать большей доступности фурановых и малеимидных групп для реакции Дильса-Альдера.

В данной работе нами был получен ряд ди- и тетрафурановых производных наиболее часто используемых изоцианатов: MDI (метилендифенилдиизоцианат), TDI (толуол-2,4-диизоцианат) и HDI (гексаметилендиизоцианат) (рис. 1). Также был синтезирован тестовый ПУ из преформа, терминированного HEMI (N-(2-гидроксиэтил) малеимид), и отвердителя, полученного из TDI и фурфуриламина. Были исследованы свойства и строение этого материала, а также его способность к самозалечиванию.

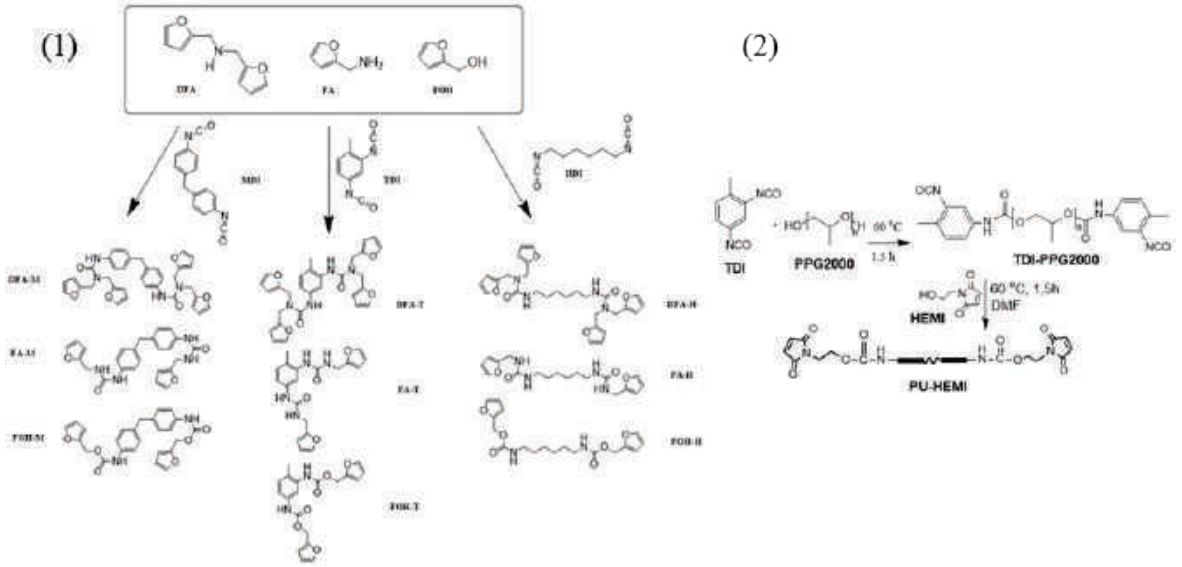


Рисунок 1. Схема синтеза отвердителей (1) и линейного полиуретана (2)

Благодарности
Авторы благодарят проект РНФ 21-73-20117 за поддержку синтетической работы, а также Министерство Образования и Науки Российской Федерации и Центр НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» МГТУ им. Н.Э. Баумана за предоставленную инфраструктуру для выполнения проекта.

УДК 54

СИНТЕЗ НОВЫХ ГИБРИДНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Попков М.А.[1,2], Тронев И.В.[1,3], Созарукова М.М.[1], Каменева С.В.[1]
[1] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН*
[2] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*
[3] *НИУ Высшая школа экономики*
E-mail: popkovma2001@mail.ru

Ключевые слова: биополимеры, нанокомпозиты, целлюлоза, хитозан, диоксид церия, триоксид вольфрама, аэрогели.

Целлюлоза и хитозан – биополимеры, легко поддающиеся химической модификации: введению функциональных групп, сшивке с другими полимерами [1]. Они образуют водные дисперсии, гибкие пленки, гели и аэрогели, эффективно адсорбируют катионы металлов и неорганические наночастицы за счет образования водородных и координационных связей [2]. Перечисленные качества делают целлюлозу и хитозан удобными матрицами для создания гибридных материалов, модифицированных неорганическими наночастицами. Аэрогели на основе химически модифицированной целлюлозы обладают большим потенциалом для использования в медицине в качестве влаговпитывающих перевязочных материалов, биосовместимых каркасов для тканевой инженерии, систем доставки лекарств. Кроме того, аэрогели могут выступать в роли носителей катализаторов, адсорбентов для разделения водно-масляных смесей и др. [3]. В качестве модификатора целлюлозы были выбраны нанодисперсные оксиды CeO_2 и WO_3 обладающие низкой токсичностью к тканям человека и оказывают противовоспалительные, антибактериальные и антиоксидантные эффекты [4-5].

В данной работе была поставлена цель получить композитные пленки и аэрогели на основе природных биополимеров и их производных, модифицированных наночастицами CeO_2 и WO_3. Карбоксилированная нанокристаллическая целлюлоза была получена путем кислотного гидролиза целлюлозы и последующего ТЕМПО-окисления. Золь нанодисперсного CeO_2 получали гидротермальным синтезом из водного раствора $(NH_4)_2Ce(NO_3)_2$. Золь наночастиц гидратированного WO_3 получали путем пропускания раствора Na_2WO_4 через катионообменную смолу. Водные дисперсии полимеров смешивали с золями оксидов для получения устойчивых гидрогелей. Гелирование происходит за счет электростатического взаимодействия поликатионов ТЕМПО-целлюлозы, полианионов хитозана и наночастиц оксидов. Аэрогели получили сушкой в сверхкритическом CO_2.

Впервые были получены композитные аэрогели состава (CeO_2 или WO_3)/(целлюлоза и/или хитозан) методом сушки в сверхкритическом CO_2. Образцы были охарактеризованы методами РФА, РЭМ, ИК- и УФ-спектроскопии. По данным измерений низкотемпературной сорбции азота, аэрогели обладают развитой поверхностью (удельная площадь 200–260 $м^2/г$). Геометрическая плотность аэрогелей составляет от 20 до 60 $мг/см^3$. Аэрогели, содержащие WO_3, обладают обратимыми фотохромными свойствами, под действием УФ-излучения окрашиваются в синий цвет. Были исследованы механизмы реакций окрашивания и обесцвечивания аэрогелей. Антиоксидантные свойства композитов были исследованы методом люминол-активированной хемилюминесценции.

Благодарности
Каменева С.В. благодарит Совет по грантам Президента Российской Федерации за поддержку исследования (№ СП-4398.2021.4).

Литература

1. Abdul Khalil, H.P.S. et al. A review on chitosan-cellulose blends and nanocellulose reinforced chitosan biocomposites: Properties and their applications / H.P.S, Abdul Khalil, C.K.Saurabh, A.S. Adnan, M.R. Nurul Fazita, M.I. Syakir, Y. Davoudpour, M. Rafatullah, C.K.Abdullah, M.K. Haafiz, R. Dungani // Carbohydr. Polym. – 2016. – Vol. 150, P. 216–226.
2. Kaushik M., Moores A. Review: Nanocelluloses as versatile supports for metal nanoparticles and their applications in catalysis // Green Chem. – 2016. – Vol. 18, No. 3, P. 622–637.
3. Budtova, T. Cellulose II aerogels: a review // Cellulose. – 2019. Vol. 26, No. 1, P. 81–121.
4. Duan G. et al. Robust Antibacterial Activity of Tungsten Oxide (WO_{3-x}) Nanodots /G. Duan, L. Chen, Z. Jing, P. De Luna, L. Wen, L. Znang, R. Zhou // Chem. Res. Toxicol. – 2019. – Vol. 32, No. 7, P. 1357−1366.
5. Shcherbakov, A.B. et al. Nanocrystalline ceria based materials - Perspectives for biomedical application / A.B. Shcherbakov, V.K. Ivanov, N.M. Zholobak, O.S. Ivanova, E.Yu. Krysanov, A.E. Baranchikov, N.Ya. Spivak, Yu. D. Tretyakov // Biophysics. – 2011. – Vol. 56, No. 3, P. 987–1004.

УДК 691.175.2

ЛИНЕАРИЗАЦИЯ И ОБОБЩЕННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ НАПРЯЖЕНИЕ-ДЕФОРМАЦИЯ ДЛЯ НАПОЛНЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Попок В.Н.
МИРЭА - Российский технологический университет
E-mail:vnpopok@mail.ru

Ключевые слова: эластомеры, композиционные материалы, физико-механические параметры, наполнители, корреляция, регрессионное уравнение, линеаризация.

Наполненные твердыми частицами эластомеры широко используются в различных технических приложениях, а также в научных исследованиях. Поведение таких композиционных материалов (КМ) при внешних механических нагрузках определяется их составом, структурой, процессами кинетической природы в условиях деформации, условиями и характеристиками внешних воздействий. Экспериментальное исследование высокоэластических свойств КМ включает в себя испытания образцов с использованием стандартных методов, позволяющих изменять в широких пределах условия и режимы нагружения образцов. Наиболее широко используемым методом испытаний различных материалов, в том числе КМ, является метод одноосного растяжения образцов [1]. Высокая приборная точность измерения параметров нагружения образцов – деформации и нагрузки, позволяет в условиях конкретного измерения говорить о получении близкой к функциональной зависимости между напряжением и деформацией. В процессе испытаний определяется форма кривой растяжения, ее особые точки – экстремумы и характеристики двух предельных точек – начального модуля упругости и точки, соответствующей разрушению образца – предельной деформации и соответствующего ей значения напряжение разрушения [1].

Перечень факторов структуры включает в себя содержание полимера в эластомерной матрице, степень и функциональность сшивки, дисперсность и содержание разных типов и фракций наполнителя, значения максимального и критического наполнения – общие и отдельными фракциями наполнителя, характеристики адгезионного взаимодействия на границе наполнитель-полимерная основа КМ и другие факторы [2]. Большое количество перечисленных структурных факторов влияния, влияние технологии изготовления КМ, образцов для испытаний, условий испытаний ограничивает возможности разработки и использования теоретических моделей поведения материалов в условиях внешних механических нагрузок [1, 2]. При этом следует отметить, что изменение отдельных факторов или их совокупности приводит к ограниченному набору характерных типов зависимостей напряжение-деформация при испытаниях образцов КМ в условиях одноосного растяжения [2].

С другой стороны, экспериментально и теоретически показано существование большого количества зависимостей между свойствами (характеристиками) твердых материалов, в том числе полимеров и КМ, не содержащих параметры их структуры – надструктурных зависимостей [3, 4]. Построение обобщенных зависимостей, не содержащих параметры структуры материалов и характеристики условий их испытаний, выдвигает задачу определения общих свойств и параметров наблюдаемых зависимостей напряжение-деформация как самостоятельных объектов исследования.

Представленные в докладе результаты подтверждают эффективность двухэтапной линеаризации зависимостей напряжение-деформация, полученных в условиях одноосного растяжения образцов, и для построения обобщенной зависимости. Использование общей формы уравнения Муни-Ривлина позволяет распространить подход, основанный на определении линейной взаимосвязи коэффициентов регрессии, для анализа других условий нагружения.

Литература

1. Hosford W.F. Mechanical behavior of materials. – New York: Cambridge University Press, 2010. – 419 p.
2. Мошев В.В., Свистков А.Л., Гаришин О.К. и др. Структурные механизмы формирования механических свойств зернистых полимерных композитов. – Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1997. – 508 с.
3. Milton G.W. Theory of Composites. – New York: Cambridge University Press, 2004. – 720 p.
4. Попок, В.Н. Корреляция физико-механических характеристик смесевых энергетических материалов / В.Н. Попок // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 49, №3. – С. 135-146.

УДК 691.175.2

ОСОБЕННОСТИ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ МЕЖДУ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ТВЕРДЫХ ХИМИЧЕСКИХ ТОПЛИВ

Попок В.Н.[1], Бычин Н.В.[2]
[1] МИРЭА - Российский технологический университет
[2] Федеральный научно-производственный центр «Алтай»
E-mail:vnpopok@mail.ru

Ключевые слова: физико-механические характеристики, вязкость, время живучести, корреляция, аппроксимация, инвариантная зависимость, полимерное связующее, полимерная композиция.

В настоящем докладе в развитие наших предыдущих исследований представлены результаты расширенного анализа корреляционных взаимосвязей между физико-механическими характеристиками, а также технологическими характеристиками одного класса полимерных энергетических композиций − твердых химических топлив (ТХТ). В качестве исходных данных использовались результаты экспериментальных исследований авторов, а также некоторые известные и доступные литературные данные. Это позволило существенно расширить перечень объектов анализа.

В плане решения проблем проектирования полимерных композиций, экспериментальной отработки их компоновки с учетом сырьевых факторов, технологии изготовления с обеспечением требований по физико-механическим и другим характеристикам материалов и изделий, большое значение имеют надструктурные инвариантные корреляционные зависимости между этими характеристиками.

Для анализа инвариантных корреляционных соотношений использовались экспериментальные данные по физико-механическим и технологическим характеристикам широкой выборки связующих и композиций ТХТ. В качестве физико-механических характеристик рассматривались: прочность, начальный модуль упругости, предельная деформация, особые точки на зависимости напряжение-деформация, определяемые в условиях одноосного растяжения образцов с постоянной скоростью, а также твердость композиций. Из технологических характеристик для анализа использовались вязкость и время живучести смесей.

Варьируемые факторы состава и структуры связующих и ТХТ: содержание и тип полимера; соотношение преполимеров в смеси; соотношение полимер/пластификатор в составе связующих и ТХТ; тип, дисперсность и содержание твердых наполнителей и их фракций; тип и содержание отверждающих агентов, тип и содержание адгезионных добавок и др. Номенклатура полимеров и наполнителей связующих и ТХТ охватывает штатную и перспективную компонентную базу ТХТ. Отличительная особенность некоторых ТХТ – немонотонные зависимости механических и технологических характеристик от параметров структуры композиций.

Рассмотрены экспериментальные данные для связующих на основе различных полимеров: полибутадиенового, полибутадиен-нитрильного каучуков, тетразольного полимера с варьированием в них содержания и типа отверждающего агента; смесевого глицидилазидного полимера из фракций разной функциональности и молекулярной массы, сшиваемого по азидным группам; смесей глицидилазидного преполимера с полиэтиленгликолем или поликапролоктоном при варьировании соотношения преполмеров и содержания пластификатора при сшивке изоцианатами. Для некоторых связующих установлены инвариантные корреляционные соотношения между предельными механическими характеристиками.

Установлено, что для широкой номенклатуры твердых химических топлив на основе рассмотренных связующих или их модификаций реализуются следующие надструктурные инвариантные корреляционные зависимости между механическими, механическими и технологическими характеристиками ТХТ: модуль упругости/предельная деформация; модуль упругости/прочность; прочность/предельная деформация; твердость/модуль упругости; модуль упругости/время живучести; модуль упругости/вязкость. Показана возможная связь разбросов механических характеристик с закономерностями распределения их в блоке материала ТХТ. Показано, что огибающие по Смиту не являются инвариантными относительно вариаций структуры композиции ТХТ. Отсутствие термодинамической совместимости компонентов связующих твердых химических топлив приводит, в ряде случаев, к реализации механических характеристик, не позволяющих построить корреляционные зависимости между ними [1].

Литература

1. Попок В.Н. Инвариантные корреляционные зависимости между физико-механическими характеристиками полимерных композиций / В.Н. Попок, Н.В. Бычин // Бутлеровские сообщения. – 2022. – Т. 69, №3. – С. 1-20.

УДК 547.476.2

К ВОПРОСУ О ПОЛУЧЕНИИ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ – МОНОМЕРОВ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Филева М.Н., Кузьмина Н.С., Портнова С.В.
Самарский государственный технический университет
E-mail: kinterm@samgtu.ru

Ключевые слова: яблочная кислота, бутанол-1, сложные эфиры, катализаторы.

Яблочная кислота – природное соединение, на основе которого получают полиэфир, обладающий хорошей биодеградируемостью, биосовместимостью, нетоксичностью и способный к метаболизму в живом организме с помощью цикла трикарбоновых кислот. Практический интерес представляют также полиэфиры яблочной кислоты с диолами и сополиэфиры яблочной, янтарной кислот с диолами, которые содержат в структуре гидроксильные группы. Наличие гидроксильных групп снижает кристалличность полимера, что способствует биоразложению материала.

В качестве мономеров для полиэфиров с диолами можно использовать яблочную кислоту или её эфир. В предыдущей работе нами было показано, что в процессе поликонденсации яблочной кислоты с диолами проходит побочная реакция самополиконденсации кислоты с образованием разветвленных полимерных звеньев, а в случае применения в качестве сложного эфира получается полиэфир линейной структуры со свободными гидроксильными группами. Таким образом, актуальной научной задачей является синтез сложных эфиров яблочной кислоты и разработка условий проведения процесса, которые будут максимально экологичными и более выгодными. Применение гетерогенных катализаторов открывает широкие перспективы для улучшения процессов этерификации.

Проведя литературный обзор, было выявлено, что исследование кинетики реакции этерификации яблочной кислоты ранее не проводилось. Для этерификации дикарбоновых и гидроксикарбоновых кислот используют либо гомогенный катализатор (*п*-толуолсульфокислота), либо гетерогенные сульфокатиониты (Amberlyst-15, Amberlyst-70, отечественный аналог КУ-23). Интересным нам показалось исследовать кинетику этерификации на метансульфоновой кислоте, которую рекомендуют для получения полиэфиров, применяемых в медицинских изделиях.

Кинетические исследования реакции этерификации яблочной кислоты *н*-бутанолом проводили в трехгорлом реакторе с рубашкой, снабженной мешалкой, обратным холодильником. В колбу загружали рассчитанное количество яблочной кислоты и 7-ми кратный мольный избыток спирта. После растворения кристаллов кислоты в спирте добавляли необходимое количество катализатора (1% масс. от реакционной массы) и начинали отбор проб. Динамику протекания реакции контролировали по кислотному числу, отбирая пробы реакционной массы в интервале времени: 0 – 180 минут. Температурный интервал 75-105°С в пределах ±0,1°С поддерживалась при подсоединении к внешней рубашке жидкостного термостата типа ТЖ-ТС-01, заполненный ПМС-200 в качестве теплоносителя. Все пробы анализировали титриметрическим методом по ГОСТ Р 8.600-2003 на содержание непрореагировавших карбоксильных групп.

Для оценки скорости обратной реакции были определены константы химического равновесия ампульным методом. Исследование выполняли в герметичных ампулах, термостатируемых в термошкафу в течение 30-40 дней. Определение равновесного состава проводили в диапазоне температур 80-100°С. Точность поддержания температуры составляла ±1°С. Анализ реакционной массы и полученных эфиров проводили методом газо-жидкостной хроматографии. Для полной идентификации проводили метилирование реакционной массы с помощью диазометана. Для корректного определения равновесного состава применяли значения калибровочных коэффициентов, полученных методом внутреннего стандарта.

По результатам полученных данных был составлен ряд активности катализаторов:

Amberlyst-15 < КУ-23 < Amberlyst-70 < *п*-толуолсульфокислота < метансульфоновая кислота

Также по кинетическим данным было оценено время достижения 90% конверсии на гомогенных и гетерогенных катализаторах. На КУ-23 время составило 330 минут, На Amberlyst 15 и 70 – от 330 до 450 минут, на метансульфоной кислоте – 120 минут.

Метансульфоновая кислота, как гомогенный катализатор, показала самую высокую каталитическую активность, однако она уступает гетерогенным катализаторам ввиду таких технологических особенностей, как усложнение аппаратурного оформления процесса, сложности отделения от реакционной массы и т.д. Из сульфокатионитов наиболее эффективными катализаторами оказались отечественный КУ-23 и Amberlyst-70.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 20-08-01050 А.

УДК 57.088

МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫЙ ПОЛИАНИЛИН: СИНТЕЗ, ПРИМЕНЕНИЕ, СВОЙСТВА

Пресняков К.Ю., Пиденко П.С., Пиденко С.А., Бурмистрова Н.А.
Саратовский университет
E-mail: kirillpresnyakov1999@ya.ru

Ключевые слова: полианилин, молекулярный импринтинг, синтез.

Молекулярный импринтинг является быстро развивающимся и перспективным подходом к селективному распознаванию и выделению молекул-мишеней различной природы. Молекулярно импринтированные полимеры (МИП) представляют собой полимеры с высокой степенью сшивки, содержащие сайты связывания, способные избирательно взаимодействовать с молекулами–шаблонами. Синтез МИП основан на образовании комплекса между молекулой шаблона и функциональными мономерами за счёт ковалентных или нековалентных взаимодействий, и последующим удалением молекул шаблона из сформировавшейся полимерной сети [1]. МИП характеризуются высокой стабильностью, химической и механической устойчивостью, долговечностью и низкой стоимостью синтеза. На данный момент, в качестве молекул–шаблонов использовали более 10 000 различных соединений, включая неорганические ионы, лекарства, пестициды, белки, вирусы, макромолекулы и микроорганизмы [2]. Зачастую, для синтеза МИП применяют электроизолирующие полимеры, однако, это может приводить к низкой чувствительности и селективности аналитических систем из-за электрон-транспортного барьера. Этот недостаток можно преодолеть, используя проводящие полимеры.

Одним из наиболее интересных проводящих полимеров является полианилин (ПАНИ), характеризующийся биосовместимостью, высокой физической и химической стабильностью и высокой электропроводностью. Кроме того, для ПАНИ возможно протекание процессов самосборки, что приводит к увеличению отношения площади поверхности к объёму и актуально при разработке систем на основе МИП. Кроме того, ПАНИ является единственным проводящим полимером, для которого возможен контроль над магнитными и оптическими свойствами, электропроводностью и структурными параметрами с помощью процессов допирования [3].

Изменение условий полимеризации ПАНИ позволяет осуществлять синтез МИП с различной морфологией и структурой. Наиболее значимым условием является выбор метода синтеза: проведение реакции полимеризации ПАНИ–МИП осуществимо химическим и электрохимическим методами. К достоинствам электрохимического синтеза относят высокую чистоту конечного продукта, высокий выход продукта, возможность контроля процесса синтеза; недостатками являются: небольшая площадь полимеризации, ограниченная поверхностью электрода и необходимость электропроводящей подложки. В результате электрохимического синтеза ПАНИ–МИП получают нановолокна, наностержни и плёнки. Химический синтез является более простым, не требует дополнительного оборудования, возможен широкий выбор окислителей и подложек для синтеза. ПАНИ–МИП, полученные химической полимеризацией, существуют в виде плёнок, наночастиц и нанотрубок [4]. Кроме того, осуществимо масштабирование химического синтеза ПАНИ-МИП и получение продукта в больших количествах.

ПАНИ–МИП широко и наиболее успешно применяется в качестве модификатора поверхности электродов в аналитических целях для определения низко- и высокомолекулярных соединений в наномолярных концентрациях [5].

Таким образом, объединение достоинств ПАНИ с достоинствами МИП позволяет получать ПАНИ–МИП с разнообразной структурой и свойствами, адаптируемыми под практически любые задачи химии высокомолекулярных соединений, аналитической химии и задач разделения.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, в рамках проекта № 22–16–00102.

Литература

1. BelBruno J. J. Molecularly imprinted polymers //Chemical reviews. – 2018. – Vol. 119. – No. 1. – P. 94-119.
2. Ahmad, O. S. Et al. Molecularly imprinted polymers in electrochemical and optical sensors //Trends in biotechnology. – 2019. – Vol. 37. – No. 3. – P. 294-309.
3. Lai J. et al. Polyaniline-based glucose biosensor: A review //Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2016. – Vol. 782. – P. 138-153.
4. Chen Z. et al. A low-cost paper glucose sensor with molecularly imprinted polyaniline electrode //Sensors. – 2020. – Vol. 20. – No. 4. – P. 1098.
5. Presnyakov K. Y., Pidenko P. S., Pidenko S. A., Biryukov I. R., Burmistrova N. A. Molecularly imprinted polyaniline: Synthesis, properties, application. A review // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 2. С. 142–149.

УДК 667.6

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОБОЛОЧКОВЫХ ПИГМЕНТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАНИЛИН

Пугачёва Т.А.[1], **Курбатов В.Г.**[1,2]
[1] *Институт проблем химической физики РАН*
[2] *Ярославский государственный технический университет*
E-mail: sinichka.71@yandex.ru

Ключевые слова: полианилин, оболочковый пигмент, красящая способность, маслоемкость, диспергирования.

Одним из недостатков органических пигментов является плохая диспергируемость. Это в свою очередь повышает энергозатраты при получении лакокрасочных материалов. Еще одним существенным недостатком органических пигментов, в том числе и полианилина (ПАНи), является их высокая маслоемкость. Решением данных проблем может быть нанесение полианилина в виде тонкой оболочки на поверхность инертных носителей. При разработке лакокрасочных материалов немаловажную роль играют оптические и физико-технические свойства пигментов, входящих в состав композиции. Оптические свойства керновых пигментов будут определяться содержанием ПАНи в составе, а также формой ПАНи – допированной или недопированной. Следовательно, необходимо оценить влияние содержания и формы ПАНи на оптические свойства и физико-технические свойства керновых пигментов.

Керновые пигменты с оболочкой из ПАНи были получены окислительной полимеризацией анилина в присутствии персульфата аммония в водной среде. В качестве ядра были использованы инертные наполнители такие как каолин, бентонит, тальк, слюда. Содержание полианилина в оболочковом пигменте составляло от 5 до 50 % масс. В качестве допантов использовали соляную, серную и фосфорную кислоты.

С помощью оптической и электронной микроскопии, а также ИК-спектроскопии было доказано образование оболочек ПАНи на поверхности используемого в качестве ядра наполнителя.

Рисунок 1. Фотография кернового пигмента с оболочкой из ПАНи со сканирующего электронного микроскопа

Для использования оболочковых пигментов в составе лакокрасочных материалов необходима оценка их физико-технических и оптических свойств. Красящая способность и укрывистость керновых пигментов возрастает с увеличением содержания ПАНи. Это обусловлено тем, что ПАНи имеют сильное поглощение в видимой области спектра, следовательно, увеличение его концентрации в керновом пигменте будет увеличивать оптические свойства полианилина. Это подтверждают спектры диффузного отражения керновых пигментов. Чем выше содержание ПАНи, тем ниже коэффициент отражения оболочковых пигментов.

Маслоемкость оболочковых пигментов также увеличивается с увеличением содержания ПАНи. Это связано с ростом содержания ПАНи, имеющего более высокое значение маслоемкости по сравнению с используемым ядром. Второй причиной увеличения маслоемкости является увеличению удельной поверхности оболочковых пигментов. Плотность оболочковых пигментов уменьшается с увеличением содержания ПАНи, что связано с меньшей плотностью полимера по сравнению с плотностью используемого ядра.

Показано, что диспергируемость керновых пигментов на порядок выше чем для чистого ПАНи. Диспергируемость керновых пигментов увеличивается в следующем ряду в зависимости от используемого кернового пигмента: слюда > бентонит > тальк > каолин.

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

УДК 691.32, 691.342

ПРОЧНОСТЬ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРБЕТОНОВ ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Пузатова А.В., Сокольникова С.Р.
Балтийский федеральный университет им. И. Канта
E-mail:a.sharanova@gmail.com

Ключевые слова: полимерцемент, мелкозернистый бетон, строительная 3D печать, поливинилацетатная дисперсия, прочность, реология, тиксотропия.

Данная работа посвящена определению возможности применения полимербетонов, содержащих поливинилацетатную дисперсию, в строительной 3D печати. Полимербетон – искусственный каменный строительный материал, в котором минеральное вяжущее частично или полностью заменяется полимерами. В работе используется полимерцементный бетон – разновидность полимербетона, содержащая два вида вяжущего – минеральное и полимерное. В строительной 3D печати использование полимерцементных композиций на данный момент мало изучено. Широко распространены добавки на основе полимеров, используемые в малых количествах, и применение полипропиленовой микрофибры в качестве армирующего элемента, но использование же полимеров как дополнительного вяжущего в таких бетонах – вопрос, открытый для исследований. Традиционный бетон не отвечает реологическим требованиям для строительной 3D печати. Бетоны для печати должны иметь достаточно густую консистенцию для сохранения формы напечатанных слоев, но в то же время должны быть пригодны для перекачки насосом и экструзии. То есть обладать способностью увеличивать вязкость в состоянии покоя и уменьшать ее при механическом воздействии. Такой эффект носит название тиксотропии. Из обзора научной литературы известно, что при добавлении полимеров в состав бетона повышаются механические свойства, сокращается образование трещин и микротрещин [1], снижается усадка в процессе твердения, улучшаются свойства морозостойкости и водонепроницаемости, повышается адгезия между слоями [2], изменяется реология жидкой фазы, смесь становится тиксотропной [3].

В данной работе в качестве полимерного компонента использовалась Поливинилацетатная дисперсия (ПВАД). Смесь изготавливалась из разработанного многокомпонентного состава для 3D печати [4] на основе портландцемента марки М500 42,5Н, содержащего мелкий заполнитель (песок), микрокремнезем и высокоактивный метакаолин, исходя из различной степени замещения цемента полимерной добавкой (0-20%). Были изготовлены образцы-кубики размерами 20×20×20 мм, измерена прочность на сжатие в возрасте 1, 3 и 7 суток, а также плотность; для свежей смеси измерялись сроки схватывания и такие относительные реологические показатели, как консистенция по расплыву конуса на встряхивающем столике и густота по прибору Вика. Прочность образцов в возрасте 1 и 3 суток твердения имеет тенденцию к снижению при увеличении процентного содержания ПВАД. Прочность 7-суточных образцов для контрольного состава и состава с 2% ПВАД выравнивается, для состава с замещением 20% цемента на полимерный компонент снижение прочности наблюдается в пределах 7,1%. Отмечается повышение подвижности смесей с увеличением процентного содержания ПВАД от 2% до 20%. Сроки схватывания сокращаются пропорционально введенному количеству ПВАД. Снижение сроков схватывания при повышении подвижности смеси характерено для составов, которые имеют упругие свойства в состоянии покоя и разжижаются при механических воздействиях. Это подтверждает изменение реологии жидкой фазы полимерцементных композиций, делая их тиксотропными при введении полимерного компонента, что является одним из критериев пригодности смеси для использования в строительной 3D печати. Полимерцементные бетоны, при многих положительных характеристиках, необходимых для строительной 3D печати, имеют тенденцию к существенному снижению прочности в первые сутки твердения при замене части цемента на полимер. Это является недостатком, но может быть решено путем введения полимерного компонента в композицию без уменьшения количества цемента. Использование полимербетонов в строительной 3D печати перспективно, и требует дальнейшего изучения.

Литература

1. Wang, L. Interlayer bonding improvement of 3D printed concrete with polymer modified mortar: Experiments and molecular dynamics studies / L. Wang, Z. Tian, G. Ma, M. Zhang, // Cement and Concrete Composites. – 2020. – No. 110. – 103571.
2. Poluektova, V.A. Designing the Composition of a Cement-Based 3D Construction Printing Material / V.A. Poluektova // Inorg. Mater. Appl. Res. – 2020. – No. 11. – P. 1013–1019.
3. Afarani, H. T. Designing 3D printable cementitious materials with gel-forming polymers / H. T. Afarani, W. Carroll, E. J. Garboczi, J. J. Biernacki, // Construction and Building Materials. – 2021. – No. 268. – 121709.
4. Sharanova, A. Selection of compositions for additive technologies in construction / A. Sharanova, M. Dmitrieva // E3S Web of Conferences. – 2019. – No. 97. – 06018.

УДК 544.725.7

УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЧНО ЦИКЛИЗОВАННЫЙ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ

Пулялина А.Ю.[1], Тян Н.С.[1], Сеньчукова А.С.[1], Полоцкая Г.А.[1,2]
[1] Санкт-Петербургский государственный университет
[2] Институт Высокомолекулярных Соединений РАН
E-mail: alexandra.pulyalina@gmail.com

Ключевые слова: композиты, полимеры, мембраны, ультрафильтрация.

В настоящее время мембранные процессы разделения представляются перспективными для применения в различных областях промышленности в ввиду малой энергоемкости, безотходности производства, компактности оборудования и возможности масштабирования. Одним из наиболее практически востребованных мембранных процессов в среде разделения, концентрирования и очистки жидких сред является ультрафильтрация.

Приоритетной задачей ультрафильтрации является разработка новых мембранных материалов и усовершенствование уже имеющихся, поскольку эффективность процесса разделения во многом определяется свойствами используемой мембраны. Одним из способов влияния на свойства мембран является создание полимерных композитов.

В данной работе были разработаны новые асимметричные мембраны на основе поли[(4,4'-бисамидо)-оксидифенилен-N-(п-фенилен)-4-фталимида] (ПАИ) и частично циклизованного полиакрилонитрила (*ц*-ПАН). Мембраны были приготовлены с помощью метода инверсии фаз из 12 масс.% раствора ПАИ и композитов ПАИ/*ц*-ПАН, содержащих 5, 10 или 15 масс.% *ц*-ПАН. Для изучения свойств мембран были использованы ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, ультрафильтрация, метод лежащей капли и квантово-химические расчеты.

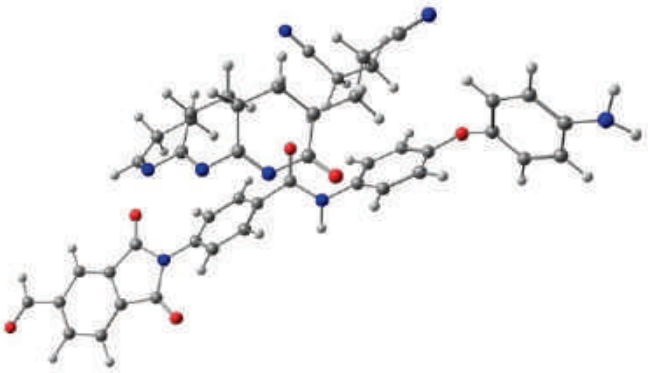


Рисунок 1. Структура супрамолекулярного ассоциата ПАИ и *ц*-ПАН.

В ходе экспериментов были определены оптимальные условия формования асимметричных мембран. Результаты квантово-химических расчетов доказали наличие межмолекулярных взаимодействий между ПАИ и *ц*-ПАН, что свидетельствует о хорошей совместимости полимеров. Морфология мембран была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии. Введение *ц*-ПАН в мембраны приводит к формированию комбинированной пористой подложки, состоящей из губчатой и пальцеобразной структуры. Данные, полученные путем измерения углов смачивания воды и этиленгликоля на поверхности мембраны, свидетельствуют о том, что введение *ц*-ПАН приводит к гидрофилизации мембраны. Транспортные свойства мембран были изучены с помощью ультрафильтрационных экспериментов по разделению водного раствора бычьего сывороточного альбумина (БСА). Было установлено, что введение *ц*-ПАН ведет к понижению удельной производительности, при этом все мембраны демонстрировали высокие значения коэффициента задержания, и наилучший коэффициент задержания БСА показала мембрана с 5 масс.% ц-ПАН. Введение *ц*-ПАН ведет к повышению степени восстановления потока, особенно выражен этот эффект также для мембраны с 5 масс.% *ц*-ПАН. Данный факт можно объяснить гидрофилизацией поверхности мембраны и изменением структуры и формы микропористой подложки при добавлении *ц*-ПАН.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 18-79-10116. Было использовано оборудование Ресурсный центров СПбГУ: РЦ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования», РЦ «Криогенный отдел», Междисциплинарного РЦ по направлению «Нанотехнологии».

УДК 541.64

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ N-ВИНИЛАМИДОВ С КУМАРИНОМ

Пушкарева Н.С.[1], Нестерова Н.А.[1], Панарин Е.Ф.[1], Штро А.А.[2], Гаршинина А.В.[2]
[1] Институт высокомолекулярных соединений РАН
[2] «НИИ гриппа им.А.А.Смородинцева» Минздрава России
E-mail: pushkareva.nadia@mail.ru

Ключевые слова: кумарин, N-винилформамид, N-винилпирролидон, N-метил-N-винилацетамид, противовирусная активность.

В настоящее время в связи с быстрой мутацией коронавируса становится актуальным поиск противовирусных средств широкого спектра действия. Создание таких средств с определённым комплексом свойств базируется на синтезе реакционноспособных полианионов [1], которые обладают противовирусной активностью. Перспективным классом таких полимеров являются сополимеры N-виниламидов с сомономерами, содержащими различные функциональные группы. Большой интерес в качестве сомономера представляет кумарин, содержащий реакционноспособное лактонное кольцо.

В данной работе методом радикальной сополимеризации в массе был осуществлен синтез новых сополимеров N-виниламидов (N-винил-N-метилацетамида, N-винилпирролидона, N-винилформамида) с кумарином варьируемого состава (от 10 до 50 мол.% кумарина) и молекулярной массы (характеристическая вязкость$[\eta]^{25}$ от 0,2 до 0,49, измеренная в ДМФА). Синтез проводили в присутствии инициатора - динитрила азобисизомасляной кислоты. Строение полученных сополимеров подтверждали ИК-спектроскопией по наличию полосы 1763 см$^{-1}$, соответствующей карбонилу лактонного кольца кумарина. Состав был определен функциональным и элементным анализом.

Сополимеры N-виниламидов и кумарина не растворимы в воде. Для получения водорастворимой формы была проведена реакция в цепях основным гидролизом лактонного кольца. Строение полученных сополимеров было подтверждено спектрофотометрическими методами. В ИК-спектре наблюдали исчезновение полосы 1763 см$^{-1}$ и появление новой полосы 1720 см$^{-1}$, соответствующей карбоксильной группе. Состав сополимеров N-виниламид - оксикоричная кислота определяли потенциометрическим титрованием.

Исследование противовирусной активности показало, что полученные сополимеры проявляют высокую активность против респираторно-синцитиального вируса А2.

Литература

1. Schandock F, Riber CF, Röcker A, et al. Macromolecular antiviral agents against zika, ebola, SARS, and other pathogenic viruses. dv Healthc Mater. 2017; 6(23) :1700748. doi:10.1002/adhm.201700748.

УДК 678.021.31

УДАРНАЯ ВЯЗКОСТЬ ЭПОКСИНАНОКОМПОЗИТОВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЧАСТИЦАМИ НАПОЛНИТЕЛЕЙ УГЛЕРОДНОЙ И МОНТМОРИЛЛОНИТНОЙ ПРИРОДЫ

Пыхтин А.А.
МИРЭА - Российский технологический университет
E-mail: nanocntpolimer@gmail.com

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, эпоксидные нанодисперсии и нанокомпозиты, структура, агломераты.

В последние 15 лет для улучшения комплекса физико-механических характеристик в эпоксидные олигомеры и термопластичные полимеры вводят наночастицы различной природы и начальных размеров. Наночастицы (НЧ) в полимерной матрице, благодаря наноразмерным свойствам и высокой удельной поверхности, оказывают влияние на формирование гетерогенной структуры и межфазных слоев, что не может не воздействовать на комплекс технологических и эксплуатационных свойств.

Широко известно, что на зависимостях свойств от концентрации наночастиц при их оптимальной концентрации наблюдаются экстремумы (максимумы или минимумы) [1,2]. Так прочностные характеристики возрастают в ~1.5 раза, модуль упругости ~1,5 -4 раза, ударная вязкость – в ~2 раза и т.д. [1,2]. Также общеизвестным фактом является то, что свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) на эпоксидной матрице определяются параметрами структуры и уровнем ее гетерогенности, которая зависит от размера частиц дисперсной фазы [2]. Наиболее чувствительной характеристикой к размеру дисперсных частиц в ДНПКМ является ударная вязкость [3], что показано в работах по созданию ударопрочных пластиков [3,4]. Такое поведение дисперсных систем связано с взаимодействием вершины растущей микро- и макротрещины с гетерогенными включениями разных размеров в структуре полимерного композита [3,4].

В данной работе приводятся данные по распределению и агломерации наночастиц углеродной и минеральной природы, разной формы, размера и содержания в эпоксидном олигомере при смешении, по формированию структуры нанодисперсий на различных уровнях гетерогенности и влияние ее параметров на ударную вязкость нанокомпозитов. Отдельно рассматривается вопрос о стабильности начальной структуры нанодисперсий в процессе смешения, отверждения и формирования трехмерной сетчатой структуры эпоксидной матрицы.

В качестве полимерного связующего использовали эпоксидиановый олигомер (ЭО) марки DER-330 (фирма Dow Chemicals). Эпоксидиановые системы отверждали триэтилентетрамином (ТЭТА) фирмы «Dow Chemicals». Количество отвердителя для отверждения DER-330 рассчитывали из стехиометрического равенства эпоксидных и аминных эквивалентов. Дисперсно-наполненные системы отверждали при 20оС в течение 24 часа и затем при 80 ^{o}C - 10 часов. Для исследования были выбраны наполнители отечественного производства, различающиеся химической природой (углеродная и оксидная), начальными размерами частиц и их формой: углеродные нанотрубки – МУНТ - марки УФН А1 01т ТУ 2166-001-13800624-2003, Астралены типа «В» марки УФН А2 01а ТУ 2166-001-13800624-2003) нанопористые углеродные микроволокна – НУМ - марки П.02 ТУ 2166-004-13800624-2004 (ЗАО «Научно-технический центр прикладных нанотехнологий», г. Санкт- Петербург), природный натриевый бентонит марки ПБА ГОСТ 7032-75 (ООО «Компания БЕНТОНИТ»).

В ходе работы было показано, что структура и размер агломератов из нано- и ультрадисперсных частиц в эпоксидиановом олигомере, как на нано- (до ~ 100 нм), так и микроуровне (до ~ 390 нм), практически не изменяются в процессе отверждения при переходе связующего из жидкого в твердое состояние Показано, что наноразмерные наполнители имеющие анизотропную форму (цилиндрические МУНТ и НУМ) формируют агломераты необходимого для повышения ударной вязкости ~ в 2 раза (диаметр агломератов ~ 180-280 нм при концентрации 0,025 об.%, в то время как наночастицы полиэдрической формы (Астралены типа «В») только при 0,1 об.%.

Литература

1. Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П., Эстрин Я.И. Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием. Успехи химии. 79 (11). 2010. С. 1027-1064.
2. Симонов-Емельянов И.Д., Пыхтин А.А., Смотрова С.А., Ковалева А.Н. Структурообразование и физико-механические характеристики эпоксидных нанокомпозитов/ // Все материалы. Энциклопедический справочник-№2-2017. – С. 2-7.
3. Пол Д., Бакнелл К., Полимерные смеси. Том II Функциональные свойства. Пер. с англ. Под ред. Кулезнева В.Н. СПб.: Научные основы и технологии. 2009. 606с.
4. Трофимов Н. Н., Канович М. З. Прочность и надежность композитов. – М. Наука, 2014 – 422с.

УДК 53.096 + 541.64 + 544.77 + 537.226.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ TiO_2 НА СКВОЗНУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ЭПОКСИДНОГО ПОЛИМЕРА

Рабенок Е.В.[1], Новиков Г.Ф.[1], Богданова Л.М.[1], Букичев Ю.С.[1,2], Джардималиева Г. И.[1,2]
[1] Институт проблем химической физики
[2] Московский авиационный институт
E-mail:jane.rabenok@gmail.com

Ключевые слова: эпоксидный нанокомпозит, наночастицы TiO_2, сквозная проводимость, широкополосная диэлектрическая спектроскопия.

В последние годы значительное внимание уделяется созданию новых функциональных материалов за счет включения наночастиц (НЧ) в полимерные матрицы для улучшения их диэлектрических свойств, что имеет важное значение для использования таких материалов в электротехнике и электронике. [1] Полимерные нанокомпозитные материалы с неорганическими нанонаполнителями, объединяя свойства своих составляющих, могут одновременно демонстрировать высокую диэлектрическую проницаемость и улучшение таких характеристик, как высокую прочность на пробой, обусловленную органическим компонентом, и высокую плотность энергии, низкие диэлектрические потери, а также вязкоупругие свойства, возможность регулирования физико-механических свойств и др. Несмотря на то, что к настоящему времени выполнено много работ, все еще необходимы более детальные исследования и понимание электрического поведения нанокомпозитных материалов. Целью настоящей работы является изучение влияния НЧ TiO_2 на температурные зависимости сквозной проводимости эпоксидных полимеров (ЭП).

Нанокомпозиты TiO_2/ЭП были синтезированы в виде пленок в широком диапазоне концентраций НЧ TiO_2 (< 5 масс.%) по ранее описанной методике [2]. Фазовый состав и микроструктуру полученных нанокомпозитов изучали методами рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопией (СЭМ). На основании полученных данных РФА и СЭМ обнаружено, что НЧ TiO_2 распределены в объеме эпоксидной матрицы как в виде отдельных частиц, так и в форме агрегатов, причем согласно расчету по уравнению Дебая-Шеррера средний размер НЧ варьировался в диапазоне от 45 до 140 нм. Увеличение размеров НЧ TiO_2 может происходить в результате агрегации НЧ в процессе отверждения.

Диэлектрические измерения проводили методом широкополосной диэлектрической спектроскопии в диапазонах частот 10^{-2}-10^{5} Гц и температур от -140 до 250°C [3]. Для разделения вкладов сквозной проводимости и дипольной релаксации использовали математический фиттинг с использованием суммы двух функций Гаврильяка – Негами. Величину сквозной проводимости, σ_{dc}, определяли на основании анализа частотной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости. Обнаружено, что на температурной зависимости $\sigma_{dc}(f)$ имеется две характерные области. Выше температуры стеклования, T_g, наблюдается зависимость Фогеля-Фулчера-Таммана, а ниже T_g – аррениусовская. Такая зависимость, по-видимому, обусловлена изменением механизма проводимости после ″замораживания″ ионной подвижности при температурах < T_g. Рассчитанная энергия активации аррениусовского процесса изменяется в интервале от 0.5 до 1.5 эВ с ростом концентрации НЧ TiO_2.

Аналогичные «ломаные» зависимости наблюдались для нанокомпозитов Ag/ЭД-20 [3, 4]. Таким образом, можно сделать предположение, что сложный вид температурной зависимости σ_{dc}, наблюдается на всех исследованных эпоксидных нанокомпозитах, и не зависит от типа вводимых наночастиц

Благодарность
Работа выполнена по темам гос. задания (№№ АААА-А19-119032690060-9 и АААА-А19-119070790003-7) с использованием оборудования АЦКП ИПХФ РАН и УНУ «Установка для измерения спектров электрической дипольной релаксации и их изменений под действием света».

Литература

1. Prateek, Thakur V.K., Gupta R. K. Recent Progress on Ferroelectric Polymer-Based Nanocomposites for High Energy Density Capacitors: Synthesis, Dielectric Properties, and Future Aspects // Chemical Reveiws. – 2016. – V. 116. – P. 4260.
2. Букичев Ю.С., Богданова Л.М., Спирин М.Г. и др. Композиционные материалы на основе эпоксидной матрицы и наночастиц диоксида титана (IV): получение, микроструктура и свойства // Вестник Московского авиационного института. – 2021. – Т. 28. – № 2. – С. 224.
3. Новиков Г.Ф., Рабенок Е.В., Богданова Л.М., Иржак В.И. Температурная зависимость для сквозной проводимости в плёнках нанокомпозита Ag-ЭД20. // Журнал физической химии. – 2017. – Т. 91. – № 10. – С. 1760.
4. Новиков Г.Ф., Рабенок Е.В., Богданова Л.М. Температурная зависимость сквозной проводимостим плёнок металлосодержащих эпоксидных нанокомпозитов. // Сборник трудов XVIII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. – Нижний Новгород, 2019. – Т. 2. – С. 74.

УДК 678.028.296.2:678.7

ИССЛЕДОВАНИЕ СЩИВАНИЯ ЭЛАСТОМЕРНОЙ СМЕСИ (СКИ-3-СКН-40) ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СООТНОШЕНИЯХ В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Рагимова С.А.[1], Мамедов Ш.М.[2], Амиров Ф.А.[1], Мовлайев И.Г.[1], Мамедова Г.А.[2], Валийева С.А.[2]
[1] Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности
[2] Институт радиационных проблем НАН Азербайджана
E-mail: shiraz.mamedov@gmail.com

Ключевые слова: гексахлорпараксилол, сшивание, поперечные связи, изопреновый каучук, пластикации.

Широкий круг полимерных материалов, в которых предъявляется требование повышенной термостабильности и устойчивости к действию агрессивных сред, можно получать на основе изопренового каучука. Для сшивания макромолекул каучука СКИ-3 содержащих двойных связей в молекуле, легко подвижный цис и транс структуры в макромолекуле каучуке, перспективно применение пероксидов обеспечивающих высокую температура стойкость к тепловому старению и разного рода энергетическим воздействиям и не требующих разработки сложной по составу сшивающей каучука СКИ-3 [1-3].

Цель работы является исследование сшивания эластомерной смеси СКИ-3-СКН-40, при различных соотношениях в присутствие высокомолекулярных соединений.

Изучено роль гексахлорпараксилола (ГХПК) в системах СКИ-3-СКН-40+ГХПК+ZnO при пероксидном воздействии. С помощью физико-химического и спектрального методов, показано изменение молекулярной и пространственной сетки изопренового каучука СКИ-3 в присутствие ускорителя сшивания ГХПК и цинк оксида после пероксидной сшивании в электропрессе режиме 150^0Cx40'. Определены выход и возникновение эффективных поперечных связей в эластомерах, для каждой исследуемой системы от времени продолжительности сшивания.

Изучено поведение изопренового каучука (СКИ-3) и бутадиен нитрильного каучука при соотношениях 80:20, подтверждено радикальный механизм реакции методом ЭПР.

На основании данных характеристической вязкости при механической пластикации было определено молекулярной массы.

Методом золь-гель анализом установлено, что структурных параметров вулканизационной сетки, с участием низкомолекулярных реакционноспособных продуктов позволяет полнее охарактеризовать свойства смесей с участием пероксид дикумила (ПД) на основе СКИ-3-СКН-ГХПК-ZnO.

Изменение общего числа цепей сетки и сшитых молекул, указывает на то, что сшивание в указанных системах происходить более эффективно. Особенное роль в системах играет содержание СКН-40, которая успешно активирует сшивание с участием низкомолекулярных соединений.

Литература

1. Mammadov Sh.M. Fundamentals of technologies for the synthesis, processing and vulcanization of NBR. – Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2015. – 380 p.
2. Мамедов Ш.М., Ядреев Ф.Н., Ревин Э.М. Бутадиен-нитрильные каучуки и резины на их основе. – Баку: Элм, 2015. – 218 с.
3. Эстрин А.С., Коган Л.М., Кроль В.А.. Модифицирование диеновые эластомеры. – Л.: Химия, 1983. – 254 с.

УДК 677.027.45

МОДИФИКАЦИЯ ТРИКОТАЖНОГО ПОЛОТНА ПОД КРАШЕНИЕ АКТИВНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Раскачнова М.В., Ионкина М.Н., Козлова О.В.
Ивановский государственный химико-технологический университет
E-mail: ovk-56@mail.ru

Ключевые слова: трикотажное полотно, активные красители, крашение, катионизация.

Формирование прочной окраски на текстильном материале является одной из главных целевых функций отделочного производства. Особенно это касается активных красителей, применение которых для колорирования текстильных материалов всегда являлось более привлекательным и в колористическом плане, и с т.зрения экологической безопасности готовых изделий.

Главная задача при построении технологического процесса заключается в том, чтобы достигнуть наиболее полной фиксации красителя волокном с образованием прочной ковалентной связи. Если говорить о процессе крашения активными красителями, то он бывает непрерывным, периодическим, и полунепрерывным способом. Первый больше подходит для хлопчатобумажных тканых материалов, второй и третий незаменимы при крашении трикотажных полотен. Наиболее уязвимым местом в технологии «активного крашения» является достижение прочности получаемых окрасок, которые чаще зависят как от качества самих красителей, так и от технологии их использования.

Наиболее примечательный химический прием интенсификации процесса колорирования хлопчатобумажных тканей активными красителями, состоит в применении четвертичных аммониевых соединений для предварительной обработки тканей. Этот процесс называется катионизацией. Разработанные на основе результатов этих исследований технологии дают возможность проводить процесс крашения активными красителями более эффективно, повышая интенсивность окраски при одновременном снижении концентрации красителя в плюсовочном растворе и сохранении прочности окраски на традиционном уровне [1].

Нельзя не отметить экологически негативное воздействие сильно окрашенных и соленых вод в промышленных стоках. А, следовательно, методы, устраняющие или уменьшающие потребность в электролитах во время окрашивания, имеют немаловажное значение [2]. Многочисленные исследования были направлены на улучшение сродства анионных красителей к хлопчатобумажной ткани за счет введения положительно заряженных частиц на хлопок.

Полное истощение красильной ванны может быть достигнуто на катионизированном хлопке без добавления соли и при нейтральном pH; при этом отмечается улучшение окрашивания волокон по сравнению с обычными методами окрашивания. Катионизирование хлопка позволяет окрасить его за меньшее время, используя меньше энергии и с меньшим негативным воздействием на окружающую среду, достигаются более высокий выход цвета и стойкость окрасок к физико-химическим воздействиям по сравнению с хлопком, окрашенным традиционным способом.

Целью проводимых в работе исследований является повышение качества окрашивания хлопчатобумажного трикотажного полотна активными красителями в результате применения эффективных рецептур модифицирующей обработки с использованием катионных соединений, изменяющих заряд волокна с отрицательного на положительный и тем самым повышающих сорбцию и фиксацию активных красителей.

Проведены исследования и анализ эффективности применения катионных соединений различного химического строения (катамин АБ, катапав, алкапав, каустамин) в процессе модифицирования хлопчатобумажной ткани под крашение активными красителями. Выявлено, что введение катионных соединений повышает показатели интенсивности окраски в 1,5 - 2 раза. Полученные образцы, окрашенные по классической технологии с солью и по технологии с предварительной катионизацией препаратами 1, 2 и 3, подтвердили эффективность предлагаемых технологий.

Технические результаты крашения трикотажного полотна, модифицированного различными катионными препаратами различных российских компаний, по интенсивности получаемых окрасок, прочности к трению и мокрым обработкам, подтвердили получение более доступной по цене продукции высокого качества.

Литература

1. GorkemG., ArzuY., OzanA. and Omer S.," Cationized natural dyeing of cotton fabrics with Corn Poppy (Papaverrhoeas)and investigation of antibacterial activity" Asian J. Chem., 25(15) (2013).pp, 8475-8483.
2. Гранатович, Н.Н. Разработка технологии эффективной подготовки текстильных материалов под цифровую печать активными красителями с применением катионных препаратов // Н.Н. Гранатович, М.К. Тараканов, Г.Е. Кричевский. Журнал «Текстильная промышленность», Научный альманах, спецвыпуск №7, 2006 г.- 30с.

УДК 678.5-1

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТА БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ЭКСТРАКТОМ АЛОЭ ВЕРА

Рахимова Б.У., Кудайбергенов К.К., Акназаров С.Х., Мансуров З.А., Савицкая И.С.
Казахский Национальный Университет им. аль–Фараби, Алматы, Казахстан
E-mail: bibaarai1976@gmail.com

Ключевые слова: бактериальная целлюлоза, экстракт алоэ вера, нанокомпозит.

В настоящее время нанотехнологии в мировой практике позволяют получать новые перспе-ктивные композиционные материалы в ряде отраслей народного хозяйства. В то же время нанотехно-логии требуют значительных ресурсов. В нанотехнологии бактериальная целлюлоза (БЦ) привлекла внимание в виде наноцеллюлозы благодаря своим специфическим особенностям (особенно нанометрическим размерам и наноструктурированным сеткам) и в области промышленности высоко-технологичных материалов. БЦ широко используется в биомедицине, например, в сфере доставки лекарств, тканевой инженерии, заживления ран и в качестве антимикробных покрытий [1]. Однако использование бактериальной целлюлозы в области биомедицины затруднено из-за низкой эластичности. Эластичность бактериальной целлюлозы может быть улучшена путем добавления других материалов в состав БЦ. Основной состав композитного материала обычно состоит из двух элементов, а именно матрицы и наполнителя. В этой работе матричным материалом служит сама бактериальная целлюлоза, а наполнителем – экстракт алоэ вера. Слизистый внутренний гель алоэ вера состоит более чем на 25 % из полисахаридов. Однако, поскольку гель алоэ вера включает смесь различных соединений, массовые доли которых могут варьироваться в зависимости от нескольких факторов, влияние каждого из них в отдельности на микроструктуру и механические свойства все еще недостаточно изучено [2].

Целью исследования является разработка оптимальных условий при введении экстракта алоэ вера продуцента бактериальной целлюлозы, изучение его структуры и получение на его основе нанокомпозиции с широким спектром физико-химических свойств.

Исследуемые композиты бактериальная целлюлоза и экстракт алоэ вера синтезировали в обычную бактериальную культуральную среду следующим образом [1]: для приготовления внеклеточных полимеров синтез осуществляли в жидкой питетельной среде Хестрина-Шрамма (глюкоза -2 %, пептон – 0,5 %, дрожжевой экстракт – 0,5%, натрий фосфорнокислый двух замещенный – 0,27%, лимонная кислота – 0,15%) в 1 литре дистиллированной воды. Питательную среду стерилизовали в автоклаве в течение 30 минут при температуре 120°С. Брали 4 колбы, в каждую размещали по 10% предварительно культивированной бактерии Gluconacetobacter xylinus C-3 и доливали 50 мл жидкой питательной среды Хестрина-Шрамма. Затем первую колбу оставляли как контрольную, а во вторую добавили 10%, в третью 30%, в четвертую 50% (об.) экстракта алоэ вера. Биосинтез проводили в течение 7 суток при температуре 30°С в статических условиях. Для очистки модифицированных композитов БЦ-АэВ подвергали обработке 0,1 % раствором NaOH в течение 24 ч при 50°С, а затем промывали дистиллированной водой, pH довели до 7 и стерилизовали в автоклаве (120°С в течение 20 мин), высушивали при 40°С до постоянной массы перед хранением, процесс повторяли 10 раз. В результате получили модифицированный композит БЦ-АэВ, по виду прозрачный очень тонкий и более эластичный, чем контрольный БЦ.

Изучены физико-химические взаимодействия, кристалличность и механические свойства нанокомпозита под влиянием добавления алоэ вера в среду БЦ. Соединения алоэ вера, нанесенные на волокна БЦ, нарушали гидроксильные взаимодействия модуля Юнга, а также снижены прочность на разрыв с 44,61 до 65,81 МПа и поглощение воды БЦ-АэВ с 99% до 97%. Инфракрасной спектроскопией с Фурье-преобразованием новой функциональной группы не выявлено, но полосы при 1650-1750 см$^{-1}$ подтверждают высокую интенсивность колебания карбонильных групп БЦ с добавлением экстракта в соотношении 10%, 30% и 50% и указывают на присутствие биоактивного полисахарида ацеманнана и глюкоманнанов. При изучении микроструктуры пленок БЦ и БЦ-АэВ на растровом сканирующем электронном микроскопе установлено изменение в трехмерной микроструктуре синтезированных образцов БЦ – АэВ.

Литературы

1. Selestina Gorgieva, and Janja Trcek, (2017). Bacterial Cellulose: Production, Modification and Perspectives in Biomedical Applications. Nanomaterials 2019, 9, 1352, DOI: 10.3390 / nano9101352.
2. Nanda Cimpia, Ananda Putra. Effect of Crosslinker Addition on the Composite Characteristics of Bacterial Cellulose-Aloe vera Extract. International Journal of Scientific Research and Engineering Development-– Volume 2 Issue 4, July – Aug 2019, 273-282 ISSN : 2581-7175.

УДК 678.686

ПРИМЕНЕНИЕ ТВЕРДОГО МИКРОПОРИСТОГО ПЕНОПОЛИУРЕТАНА

Резниченко Д.С.[2], Табачков А.А.[2], Елчуева А.Д.[1]
[1] *МИРЭА –Российский технологический университет*
[2] *Научно-исследовательский институт эластомерных материалов и изделий*
E-mail: d.reznichenko@msk.niiemi.com

Ключевые слова: гидроакустический буй, синтез пенополиуретана, жесткий микропористый пенополиуретан, адгезия к металлической поверхности.

Гидроакустический буй - свободно плавающий или установленный на якоре буй, предназначенный для излучения или приёма и ретрансляции по радиоканалу гидроакустических сигналов. Применяется с целью обнаружения подводных объектов и для связи с подводными лодками, а также в научных целях. Как правило, сбрасывается с самолёта, вертолёта или надводного корабля. После попадания в воду в течение определённого времени автоматически приводится в рабочее положение.

Таким образом, основным техническим требованием гидроакустического буйка становится легкость в сочетании с большой прочностью рабочей поверхности, выдерживающий удар при падении в воду.

Для получения такого материала рассмотрено сочетание пенополиуретана с металлической поверхностью. Решающим фактором в данном случае выступает адгезия пенополиуретана к металлическим материалам (таблица 1).

Таблица 1. Величина адгезии пенополиуретана к металлической поверхности

№ п/п	Материал	Адгезия, кгс/см^2
1	Алюминий	1,0
2	Нержавеющая сталь	1,5
3	Оцинкованный металлический лист	2,0

Долговечность связи полимер-металл зависит во многих случаях от таких свойств полимера, как термостойкость, коэффициент теплового расширения, озоностойкость, морозостойкость, прочность, модуль упругости и влагостойкость.

Влагостойкость пенополиуретана имеет прямую зависимость: чем выше плотность пены, тем меньше поглощение воды. С этой целью синтезирован жесткий микропористый пенополиуретан с повышенной плотностью и закрытыми порами (таблица 2).

Таблица 2. Основные показатели синтезированного пенополиуретана

№ п/п	Наименование показателя	Значение показателя
1	Соотношение компонентов, А:Б	2:1
2	Вязкость по Брукфильду при 20^{0}С, МПа·с	А=1800 Б=200
3	Подъем пены, мин	7-10
4	Плотность, г/см^3	0,45-0,5
5	Адгезия к стали, кгс/см^2	60-70

Литература

1. Патент 2073053 Российская Федерация, МПК6 С 09 D 175/08. Композиция для покрытий / Елчуева А.Д., Табачков А.А., Лаврова В.Г., Еганов В.Ф., Губайдуллин Л.Ю.; заявитель и патентообладатель Татарский технологический научный центр кгту при Кабинете Министров Республики Татарстан – №93034943/04 ; заявл. 15.07.93 ; опубл. 10.02.97, Бюл. № 4 – 10 с.
2. Патент 2078779 Российская Федерация, МПК6 С 08 L 71/02. С 08 К 13/02. Полимерная композиция / Елчуева А.Д., Табачков А.А., Лаврова В.Г., Лиакумович А.Г.; заявитель и патентообладатель Татарский технологический научный центр кгту при Кабинете Министров Республики Татарстан – №94011368/04 ; заявл. 31.03.94 ; опубл. 10.05.97, Бюл. № 6 – 12 с.

УДК 541.64: 537.226

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА АКРИЛАТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ С УЛУЧШЕННЫМИ ВОДОПОГЛОЩАЮЩИМИ СВОЙСТВАМИ

Репш В.Ю. [1], **Чурилина Е.В.** [1], **Лавлинская М.С.** [1], **Сорокин А.В.** [2], **Юхлова М.О.** [1], **Бурцев А.А.** [1]
[1] *Воронежский государственный университет инженерных технологий*
[2] *Воронежский государственный университет*
E-mail: repsh.vladislaw2016@yandex.ru

Ключевые слова: гидрогели, акриламид, акриловая кислота, хитозан, водопоглощение.

В настоящее время гидрогели на основе акриловых мономеров из-за способности увеличиваться в массе более чем в 500 раз за счёт поглощения воды находят наибольшее распространение в различных областях. Однако они являются небиоразлагаемыми и их широкое применение, например в сельском хозяйстве, может нанести экологический ущерб. Снизить загрязнение окружающей среды возможно за счет включения в сетку суперабсорбента фрагментов природных биодеградируемых полимеров, к которым относится хитозан из-за сочетания практически важных свойств.

Целью работы является оптимизация условий синтеза биоразлагаемого акрилатного гидрогеля на основе хитозана с улучшенными водопоглощающими свойствами (влагопоглощением не менее 500 г/г).

Суперабсорбенты на основе акриламида (АА) и акриловой кислоты (АК) с различным содержанием хитозана получали методом осадительной растворной свободнорадикальной полимеризации при 70 °С в присутствие персульфата калия и N,N-метилен-бисакриламида (МБАА) в качестве инициатора и сшивающего агента соответственно по методики [1].

Существенными факторами для получения гидрогелей с большой набухаемостью являются концентрация инициатора, сшивающего агента и биодеградирующего компонента, а также соотношение сомономеров (табл.1). Наибольшее водопоглощение достигается для геля, синтезированного при использовании инициатора в количестве 1 масс. % по отношению к массе мономеров и соотношении АА : АК – 1 : 3. Для образования стабильной трехмерной сетки, обеспечивающей водопоглощение свыше 500 г/г, рекомендуется применение сшивающего агента в количестве 0,1-0,2 мас. %. Для подтверждения стабильности сетки синтезированных суперабсорбентов в присутствии указанных количеств МБАА изучено влияние общей поглощенной дозы облучения на их водопоглощение, которое показало, что при облучении сорбентов γ-лучами при дозах в интервале от 5 кГр до 25 кГр существенных изменений в значениях равновесной степени набухания не происходит.

Таблица 1. Зависимость степени равновесного набухания акрилатных гидрогелей от условий проведения синтеза

Соотношение мономеров АА : АК	Концентрация [МБАА], масс. %	Набухание в дистиллированной воде, г/г
1 : 1	0,85	90
1 : 2	0,85	176
1 : 3	0,08	989
1 : 3	0,10	865
1 : 3	0,20	640
1 : 3	0,30	460
1 : 3	0,40	382

Синтезированные гидрогели являются pH-чувствительными, показывая максимум при pH 7, т.е. нейтральной среде и способны к шестикратному циклу сорбции и десорбции воды, уменьшая каждый раз степень набухания на 10 % от предыдущего значения. При pH < 7 степень набухания чрезвычайно мала. В щелочных средах конденсация противоинов подавляет полиэлектролитное набухание и экранирует заряд на полимерной цепи, что приводит к уменьшению степени набухания по сравнению с таковой в нейтральной среде.

Литература

1. Патент № 2763736 C1 Российская Федерация, МПК C08F 220/06, C08F 220/56, C08L 5/08. Способ получения композитного суперабсорбирующего полимера на основе хитозана с улучшенной влагопоглощающей способностью: № 2020143920: заявл. 30.12.2020: опубл. 30.12.2021 / О. В. Карманова, С. Г. Тихомиров, В. Н. Попов [и др.].

УДК 66.01

СИТОВЫЙ АНАЛИЗ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА

Ржевская Е.В., Слонов А.Л., Хаширова С.Ю.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
E-mail: elena.r-1382@mail.ru

Ключевые слова: полиэфирэфиркетон, ситовый анализ, насыпная плотность, измельчение.

Технология 3D печати методом селективного лазерного спекания (SLS) предъявляет специальные требования к полимерному порошку, среди которых высокая насыпная плотность (0,3-0,4 г/см^3) и определенный диапазон средних размеров частиц (30-60 мкм). Синтезированный в лаборатории Центра прогрессивных материалов и аддитивных технологий (ЦПМАТ) полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) после измельчения представляет собой мелкодисперсный порошок светло-бежевого цвета, который может быть использован в 3D печати. В связи с этим изучены его свойства в зависимости от времени измельчения.

Для исследований был использован ПЭЭК, с показателем текучести расплава 12 г/10 мин. Порошок измельчался на лабораторной высокоскоростной мельнице VLM-40B со скоростью 25 тыс. об/мин. в течении 26 сек. Фракционный состав определялся методом ситового анализа на вибросите Analysette 3 Spartan (Fritsch) с использованием сит с размерами ячеек 125, 100, 71, 50, 40 и 25 мкм. В табл. 1 и 2 приведены результаты исследований.

Таблица 1. Фракционный состав и насыпная плотность ПЭЭК в зависимости от времени измельчения

Исходный (1 мойка)	Время измельчения (сек.)		
	26	52	78
>125 – 56,7% >100 – 17,54% >71 – 11,8% >50 – 9,9% >40 – 3,87%	>125 – 34,67% >100 – 21,68% >71 – 27,16% >50 – 14,05% >40 – 2,34%	>125 – 25,27% >100 – 20,82% >71 – 30,06% >50 – 22,25% >40 – 1,6%	>125 – 18,24% >100 – 22,49% >71 – 26,12% >50 – 31,61% >40 – 1,54%
$\rho_{нас}$ = 0,24 г/см^3	$\rho_{нас}$ = 0,31 г/см^3	$\rho_{нас}$ = 0,34 г/см^3	$\rho_{нас}$ = 0,37 г/см^3

Таблица 2. Фракционный состав и насыпная плотность ПЭЭК в зависимости от времени измельчения и количества моек

78 сек. (2 мойка)	Время измельчения (сек.)			
	104	130	156	156 (3 мойка)
>125 – 16,6% >100 – 35,26% >71 –18,34% >50 – 15,39% >40 – 11,95% >25 – 2,35%	>125 – 29,19% >100 – 59,13% >71 – 11,64% >50 – 0,04%	>125 – 54,48% >100 – 39,77% >71 – 5,69% >50 – 0,06%	>125 – 46,18% >100 – 47,99% >71 – 5,82%	>125 – 12,79% >100 – 13,45% >71 –21,19% >50 – 33,38% >40 – 16,38% >25 – 2,76% <25 – 0,05%
$\rho_{нас}$ = 0,4 г/см^3	$\rho_{нас}$ = 0,35 г/см^3	$\rho_{нас}$ = 0,36 г/см^3	$\rho_{нас}$ = 0,36 г/см^3	$\rho_{нас}$ = 0,44 г/см^3

Из табл. 1 видно, что с увеличением времени измельчения уменьшается доля частиц с размерами больше 125 мкм и увеличивается процентное содержание частиц больше 50 мкм, что говорит о разрушении агломератов. В результате насыпная плотность увеличивается более чем на 50%. Дополнительная мойка после измельчения позволяет удалить остатки солей и мономеров, которые содержатся в порошке в виде микропримесей. Из табл. 2 видно, что после второй очистки увеличивается доля частиц меньше 50 мкм, однако при дальнейшем измельчении и просеивании происходит значительное агрегирование и закупоривание ячеек сита. Дополнительная третья мойка снова способствует хорошему диспергированию порошка, что может быть связано со снятием статического электричества при смачивании.

Таким образом, трехкратное измельчение после первой мойки способствует разрушению агломератов частиц. Увеличение времени измельчения после 2 мойки, напротив, способствует агрегированию частиц и закупориванию ячеек сита, однако 3 мойка позволяет снять статическое электричество и получить порошок с высокой дисперсностью. Для использования порошка в переработке не требуется дополнительного измельчения после мойки. Порошок после многократного измельчения рекомендуется использоваться только для дополнительной очистки.

Благодарность
Данная работа выполнена сотрудниками ЦПМАТ КБГУ.

УДК 677

ВЛИЯНИЕ АГРЕГАЦИИ ДИСПЕРСНЫХ НАНАНОНАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ

Магомедов Г.М.[1], Ризванова П.Г.[1], Долбин И.В.[2], Козлов Г.В.[2]
[1] Дагестанский государственный педагогический университет
[2] Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
E-mail: patimat698@mail.ru

Ключевые слова: Нанонаполнители, фрактальные объекты, полимерная матрица, агрегация частиц нанокомпозита.

В качестве нанонаполнителей перспективных полимерных материалов привлекают особое внимание глобулярный углерод и фуллерены. Все основные компоненты полимерных нанокомпозитов являются фрактальными объектами. Поэтому теоретическое описание и моделирование явления агрегации и межфазных эффектов с привлечением современных физических, и математических концепций является актуальным, научно значимым. И представляет большой практический интерес.

Объектом исследования является процесс агрегации исходных частиц нанонаполнителя, поиск способов ее подавления в рамках фрактального анализа и моделей необратимой агрегации и его влияние на упругие свойства материалов.

Целью является теоретическая трактовка эффектов агрегации наночастиц исходного наполнителя и межфазных взаимодействий полимерная матрица - нанонаполнитель для двух наиболее перспективных дисперсных (нульмерных) нанонаполнителей (глобулярного наноуглерода и фуллеренов) и разработке способов подавления агрегации и улучшения межфазной адгезии, что позволит создавать полимерные дисперсно-наполненные материалы с высокими упругими характеристиками.

Структура полимерной матрицы дисперсно-наполненных нанокомпозитов формируется во фрактальном пространстве, создаваемом каркасом частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя. Разработана методика прогнозирования уровня агрегации частиц дисперсного нанонаполнителя, позволяющая оценить этот уровень на основе диаметра исходных частиц нанонаполнителя. Показано, что повышение агрегативной устойчивости приводит к улучшению конечных характеристик полимерных нанокомпозитов. Уровень адгезии на межфазной границе полимерная матрица-нанонаполнитель определяется структурой межфазного слоя.

Степень усиления дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов определяется объемной степенью наполнения и структурой агрегатов исходных наночастиц, характеризуемой ее фрактальной размерностью. Снижение размера исходных дисперсных наночастиц приводит к существенному улучшению показателей конечных полимерных нанокомпозитов.

Литература:

1. Козлов, Г. В. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров / Г. В. Козлов, Д. С. Сандитов. – Новосибирск : Наука, 1994. – 261 с.
2. Микитаев, А. К. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений / А. К. Микитаев, Г. В. Козлов, Г. Е. Заиков. – М. : Наука, 2009. – 278 с. 6. Синергетика композитных материалов / А. Н. Бобрышев, В. Н. Козомазов, Л. О. Бабин, В. И. Соломатов. – Липецк : НПО ОРИУС, 1994. – 154 с.

УДК 544.723.5

НАНОВОЛОКНИСТЫЙ ОКСИД КАЛЬЦИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Родаев В.В., Разливалова С.С., Васюков В.М.
Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина
E-mail: rodaev1980@mail.ru

Ключевые слова: оксид кальция, нановолокна, электроформование, структура, сорбционная емкость, механические свойства.

Главной причиной быстрого потепления в мире, которое ведет к глобальным необратимым климатическим изменениям, считается увеличение концентрации углекислого газа в атмосфере. Сжигание ископаемого топлива является основной причиной эмиссии антропогенного CO_2. Среди поглотителей CO_2 промышленного назначения особое место занимает оксида кальция благодаря своей доступности, способности обратимо поглощать CO_2 при повышенных температурах и давлениях близких к атмосферному, высоким скоростям карбонизации/декарбонизации и высокой сорбционной емкости [1]. Существуют различные способы увеличение реакционной способности оксида кальция за счет уменьшения размера его частиц: осаждение, золь-гель метод, темплатный синтез, пламенный распылительный пиролиз, механическое измельчение и др. [1].

В данной работе наноструктурированный оксида кальция был впервые получен при помощи метода электроспиннинга путем термообработки при повышенной температуре композитных электроформованных волокон, содержащих ацетилацетонат кальция (прекурсор оксида кальция) и связующий полимер полиакрилонитрил (Рис. 1). Электроспиннинг – универсальный и простой в реализации метод получения наноструктурированных волокнистых материалов с макропористой структурой, обеспечивающей эффективный газотранспорт, необходимый для сорбентов, катализатор и фильтров [2].

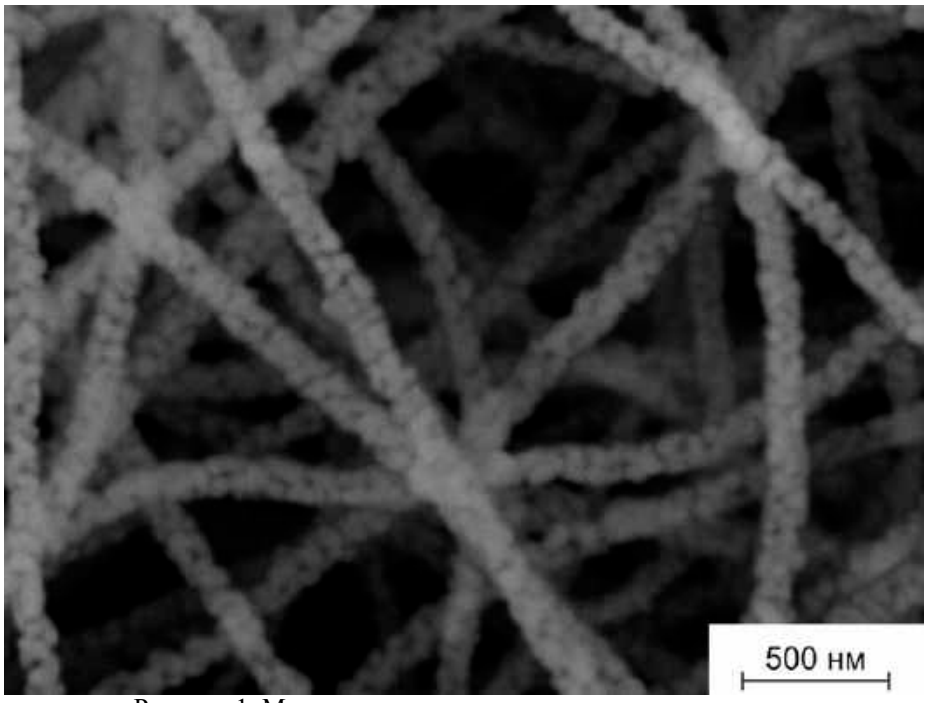


Рисунок 1. Микроструктура нановолокнистого оксида кальция

Полученный нетканый материал состоит из нановолокон со средним диаметром 130 нм, имеющих зеренную структуру. Средний размер зерен оксида кальция составляет около 70 нм. Хемосорбент характеризуется удельной площадью поверхности 30.9 $м^2/г$, сорбционной емкостью по CO_2 16.4 ммоль/г, твердостью 1.9 MPa, модулем Юнга 790 MPa.

Благодарность
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00119.

Литература

1. Hu Y., Lu H., Liu W., Yang Y., Li H. Incorporation of CaO into inert supports for enhanced CO_2 capture: a review. Chemical Engineering Journal. – 2020. – Vol. 396. – P. 125253.
2. Xue J., Wu T., Dai Y., Xia Y. Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications. Chemical Reviews. – 2019. – Vol. 119, No. 8. – P. 5298-5415.

УДК 678

КАРБИДНЫЙ ШЛАМ КАК НАПОЛНИТЕЛЬ ДЛЯ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Родыгин К.С., Самойленко Д.Е.
Санкт-Петербургский государственный университет
E-mail: k.rodygin@spbu.ru

Ключевые слова: карбидный шлам, карбид кальция, ацетилен, 3D-печать.

Ацетилен всегда был чрезвычайно важной молекулой для промышленности и общества и является источником многих крупнотоннажных химических веществ. Долгое время ацетилен был предпочтительной молекулой в химической промышленности, пока его не заменил этилен. Сегодня ацетилен производят двумя способами: крекингом нефти или газа и гидролизом карбида кальция. Карбидный способ имеет ключевое преимущество: независимость от углеводородов, поскольку для производства необходимы только углерод и известковая руда (известняк, мел).

Углерод вездесущ в той или иной форме, и его можно легко использовать для синтеза карбида. Богатые углеродом отходы из биомассы и/или остатки от пиролиза также могут использоваться для производства карбида. Вероятно, в ближайшем будущем производство ацетилена из углерода заменит углеводород-зависимую технологию, и весь ацетилен будет производиться карбидным способом. После гидролиза карбида полученный ацетилен может быть включен в различные молекулы, которые затем используются для создания материалов. В конце жизненного цикла эти материалы могут быть переработаны путем пиролиза, в результате чего получается чистый черный уголь, который снова можно использовать для производства карбида кальция. Таким образом, производство карбида может быть замкнуто как на кальций, так и на углерод. Вторым преимуществом получения ацетилена карбидным методом является замкнутый цикл. Карбидный остаток (гидроксид кальция), выделившийся после гидролиза карбида, можно повторно использовать для синтеза карбида. При нагревании гидроксид кальция $Ca(OH)_2$ теряет воду и превращается в оксид кальция CaO, являющийся исходным реагентом в синтезе карбида.

Сегодня карбидный остаток (шлам) образуется в больших количествах как побочный продукт производства ацетилена из карбида и обычно не используется в промышленности и просто утилизируется. Однако CCR имеет свои уникальные области применения в качестве ключевого неорганического компонента, например, для улавливания углекислого газа, при строительстве дорожных конструкций, при получении различных неорганических производных.

В настоящем докладе будет представлен подход к использованию карбидного шлама в качестве наполнителя для получения композитных материалов на основе полимерных матриц. В качестве полимеров были использованы коммерчески доступные: PLA, SBS, ABS, PETG, neylon. В результате горячей экструзии смеси карбидного шлама с полимерами в различном соотношении были получены композитные нити, пригодные для дальнейшего использования в 3D-печати. Максимальное содержание шлама в материалах составило 28%. Далее из композитных материалов были напечатаны различные объекты, в том числе стандартные объекты для исследования реологических свойств. Согласно полученным результатам, материалы пригодны для дальнейшего использования в качестве стандартных строительных блоков, а для некоторых материалов отмечается улучшение механических свойств.

Таким образом, получение композитных материалов на основе полимерной матрицы и карбидного шлама представляет собой перспективный подход к утилизации больших объемов карбидного шлама, а также для создания новых композитов с улучшенными свойствами.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-73-20003.

УДК 678.762.3:541.64

СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА

Розенцвет В.А., Ульянова Д.М., Саблина Н.А.
Институт экологии Волжского бассейна РАН – филиал Самарского федерального исследовательского центра РАН
E-mail: rozentsvet@mail.ru

Ключевые слова: катионная полимеризация, бутадиен, термопластические полимеры, температура стеклования.

Бутадиен является одним из наиболее крупнотоннажных диеновых мономеров, используемых в промышленности для получения синтетических каучуков, термоэластопластов, жидких каучуков и других полимеров. При производстве полимеров и сополимеров бутадиена используются методы радикальной, анионной и ионно-координационной полимеризации. Значительно меньшее внимание уделяется изучению катионной полимеризации бутадиена, что связано с высокой вероятностью протекания в ходе этого процесса неконтролируемых побочных реакций, приводящих к сшивке макромолекул [1, 2].

Цель настоящей работы – разработка высокоэффективного метода синтеза полностью растворимых твердых термопластичных полимеров бутадиена.

В результате подробного изучения закономерностей реакций катионной полимеризации бутадиена под действием каталитических систем, состоящих из алюминийорганических соединений ($AlEt_3$, $AlEt_2Cl$ и $AlEtCl_2$) в сочетании с вторичными алифатическими алкилгалогенидами (2-хлорпропан, 2-хлорбутан) впервые синтезированы полностью растворимые твердые термопластичные полимеры бутадиена с высокой температурой стеклования (56-66 °C) и размягчения (138-184 °C) [3].

Процессы катионной полимеризации бутадиена под действием изученных каталитических систем характеризуются ярко-выраженным нестационарным характером и, в ряде случаев, индукционными периодами, после окончания которых полимеризация бутадиена протекает с высокой скоростью и выходом полимера. С ростом конверсии мономера наблюдается значительное возрастание значений среднечисленных и среднемассовых молекулярных масс, а также полидисперсности получаемого полибутадиена при одновременном уменьшении его ненасыщенности. Такое изменение молекулярных характеристик связано с протеканием реакции передачи растущей цепи на двойную связь полимера с образованием разветвленных макромолекул.

Установлено, что твердые термопластичные полимеры образуются в ходе катионной полимеризации бутадиена только при снижении ненасыщенности полибутадиена до уровня 45 моль % и ниже. При более высоких значениях ненасыщенности полибутадиена значение температур стеклования и размягчения полимера резко уменьшаются, а образующиеся полимеры бутадиена при комнатной температуре представляют собой высоковязкие жидкости.

Методами 1D и 2D ЯМР-спектроскопии показано, что начальные звенья макромолекул поли-утадиена представляют собой изопропильные или *втор*-бутильные группы, связанные с 1,4-*транс*-звеньями полибутадиена. Концевые звенья представляют собой 1,4-*транс*- или 1,2-хлорсодержащие звенья, образующиеся в результате реакции передачи растущей цепи на вторичные алкилгалогениды [3, 4]. Синтезированные твердые термопластичные полимеры бутадиена могут найти применение в качестве компонентов клеевых и герметизирующих композиций.

Литература

1. Розенцвет В.А., Козлов В.Г., Монаков Ю.Б. Катионная полимеризация сопряженных диенов // М.: Наука. – 2011. – 240 с.
2. Розенцвет В.А., Козлов В.Г., Саблина Н.А., Стоцкая О.А. Катионная полимеризация бутадиена под действием каталитической системы тетрахлорид титана-*трет*-бутилхлорид // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2018. – №. 8. – С. 1419-1425.
3. Rozentsvet V.A., Ulyanova D.M., Sablina N.A., Kostjuk S.V., Tolstoy P. M., Novakov I.A. Cationic polymerization of butadiene using alkyl aluminum compounds as co-initiators: an efficient approach toward solid polybutadienes // Polymer Chemistry. – 2022. (DOI: 10.1039/d1py01684a).
4. Rozentsvet V.A., Stotskaya O.A., Ivanova V.P., Kuznetsova M.G., Tolstoy P.M., Kostjuk S.V. Structural characterization of polybutadiene synthesized via cationic mechanism // Polymer Chemistry. – 2018. – Vol. 56. – P. 387-398.

УДК 577.114+577.115

РАСТИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ: СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ, КЛЕТОЧНЫЕ ФУНКЦИИ, ПРИМЕНЕНИЕ

Розенцвет О.А., Нестеров В.Н., Богданова Е.С.
Самарский федеральный исследовательский центр РАН, Институт экологии Волжского бассейна РАН
E-mail: olgarozen55@mail.ru

Ключевые слова: биополимеры, липиды, полисахариды.

К биополимерам растительного происхождения относят белки, полисахариды (ПС), липиды, полиэфиры, полифенолы, масла и др. [1]. Известны также смешанные биополимеры, такие как гликопротеины, липопротеины и липополисахариды. Растительные полимеры способны к само сборке с образованием высоко динамичных биополимерных систем для выполнения определенных клеточных функций в живых системах. Так, гемицеллюлозы или связующие гликаны (гомо- и гетерополисахариды) способствуют формированию разветвленной сети компонентов клеточной стенки, а пектины (ПВ) (соединения метоксилированной полигалактуроновой кислоты с галактаном и арабаном клеточной стенки) формируют гелевую фазу, в которую встроена целлюлоза. На примере растений семейства *Caryophyllaceae*, *Dipsacaceae*, *Lamiaceae* установлено, в составе полисахаридов преобладали ГЦ, при этом максимальное содержание ГЦ отмечали в листьях *Thymus dubjanskyi* (43% от суммы ПС). Содержание ПВ составляло от 8 (*T. dubjanskyi*) до 22% (*Scabiosa isetensis*) [2]. К растительным полимерам относится обширная группа полифенольных соединений. Фенольные соединения (ФС) растений могут действовать как антиоксиданты, структурные полимеры (лигнин), аттрактанты (флавоноиды и каротиноиды), УФ-экраны (флавоноиды), сигнальные соединения (салициловая кислота и флавоноиды) и химические вещества защитного ответа (танины и фитоалексины). По разным данным содержание ФС в листьях может существенно варьировать от 20.0 до 190.0 мг/г сухой массы [3]. Наши результаты показали, что содержание водорастворимых ФС в листьях растений-кальцефитов варьиро-вало от 17.5 до 132.5 мг/г сухой массы. Особую группу растительных полимеров представляют соедине-ния, которые формируют структуру и обеспечивают функционирование мембран живой клетки. Липиды являются частью гетероолигомерных комплексов биологических мембран, образующих бислойную стру-ктуру, и включают фосфолипиды (фосфатидилхолин, фосфатидилэтаноламин, фосфатидилинозит, фос-фатидная кислота и дифосфатидилглицерин), гликолипиды (моногалактозилдиацилглицерин, дигалакто-зилдиацилглицерин, сульфохиновозилдиацилглицерин), стерины (холестерин, кампастерин, стигмасте-рин, β-ситостерин и др.), сфинголипиды. Нашими многочисленными исследованиями показано, что молекулярный состав липидов и организация клеточных мембран может различаться у представителей разных таксонов, клеток разных тканей одного вида, индивидуальных клеток и органелл [2–5]. Растительные полимеры имеют огромное применение в таких отраслях, как биомедицина, химическая и пищевая промышленность. Использование лекарственных средств растительного происхождения признается более безопасным и эффективным из-за низкой токсичности и отсутствия побочных эффектов. Например, препараты, созданные на основе фосфатидилхолина применяют для регенерации клеток печени, фосфатидилсерина – для улучшения мозговой деятельности. Выраженные поверхностно-активные свойства фосфатидилглицерина используют в медицине в качестве компонента, участвующего в «доставке» лекарственного вещества. Растительные стерины способствуют снижению уровня холестерина в крови человека, а также являются предшественниками для образования ряда гормонов.

Литература

1. Deb P.K., Kokaz S.F., Abed S.N., Paradkar A., Tekade R.K. Pharmaceutical and biomedical applications of polymers // Basic Fundamentals of Drug Delivery. – 2019. P. 203-267.
2. Богданова Е.С., Нестеров В.Н., Розенцвет О.А. Оценка эколого-физиологического состояния кальцефитов правобережья Средней Волги // Ботанический журнал. – 2018. –Т. 103. – № 11. С. 1390-1406.
3. Богданова Е.С., Нестеров В.Н., Кавеленова Л.М., Сарварова Р.Р., Саксонов С.В., Розенцвет О.А. Ацильные липиды, липофильные и фенольные соединения редких видов растений // Химия природных соединений. – 2020. – № 6. С. 854-857.
4. Розенцвет О.А., Шуйская Е.В., Богданова Е.С., Нестеров В.Н., Иванова Л.А. Структура хлоренхимы и липидный профиль мембран в листьях галофитов сем. *Chenopodiaceae* с разным типом фотосинтеза // Физиология растений. – 2022. – Т. 69. – № 1. С. 68-79.
5. Rozentsvet O.A., Kotlova E.R., Bogdanova E.S., Nesterov V.N., Senik S.V., Shavarda A.L. Balance of Δ^5-, Δ^7-sterols and stanols in halophytes in connection with salinity tolerance // Phytochemistry. – V. 198. – P. 113156.

УДК 544.6.018

ПЕРЕРАБОТКА КИСЛЫХ СТОКОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Романюк Н.А., Лоза С.А., Коржов А.Н., Ковальчук Н.О., Заболоцкий В.И.
Кубанский государственный университет
E-mail: romanyuknazar@mail.ru

Ключевые слова: ионообменные мембраны, диализ, электродиализ, технологии с нулевым сбросом.

Мембрана в переводе с латинского (membrana) означает кожица, оболочка, перегородка. Существует огромное множество мембран: биологические (клеточные), керамические, трековые и т.д. Большой интерес представляют ионообменные мембраны, они способны переносить ионы определенного знака заряда и являются проводниками второго рода. Ионообменные мембраны нашли широкое применение. Их используют в электролизе при получении чистой щелочи и гипохлорита, в мембранных сенсорах, очень популярны в наше время мембранные топливные элементы. Большой областью является использование ионообменных мембран в процессе диализа и электродиализного концентрирования [1].

Промышленно выпускаемые диализные и электродиализные ионообменные мембраны представляют собой полимерные композиции гетерогенного типа, состоящие из размолотого в пудру твердого полиэлектролита и инертных полимеров (полиэтилена, поливинилхлорида и других добавок). Для придания листу мембраны механической прочности его армируют волокнами полиэтилена, полиэфирсульфона, полипропилена, лавсана и т.д.

Диализ – это метод мембранного разделения, основанный на том, что растворенные вещества под действием градиента концентрации диффундируют с одной стороны мембраны к другой. При этом метод диализа позволяет получить достаточно большую степень разделения веществ [2].

Электродиализ – это метод переработки растворов электролитов, основанный на том, что ионы растворенного вещества движутся под действием электрического поля. Метод реализуется в специальных аппаратах – электродиализаторах, которые состоят из чередующихся катионо- и анионообменных мембран, образующих камеры обессоливания и концентрирования. При этом ионы обоих знаков зарядов будут уходить из камер обессоливания и собираться в камерах концентрирования. Электродиализ применяют для решения самых разнообразных производственных задач, одна из которых – это концентрирование растворов электролитов [3].

Методы диализа и электродиализного концентрирования с ионообменными мембранами успешно используют при реализации так называемых технологий с нулевым сбросом (ZLD) [4].

В нашей работе для переработки раствора-отхода ООО «Абинский ЭлектроМеталлургический завод» мы предлагаем использовать совместно диализ и электродиализное концентрирование. Данная технология позволит разделить и извлечь из стоков кислоту и металлы и направить их обратно в производство, принося при этом экономический эффект и снижая экологическую нагрузку.

Была выполнена переработка реального раствора-отхода ванн омеднения, содержащего 1,4 М H_2SO_4, 0,56 М Fe^{2+}, 0,12 М Cu^{2+}, образующегося на ООО «Абинский ЭлектроМеталлургический завод». В ходе опытов были получены кинетические кривые концентрации компонентов в перерабатываемом и в конечном растворе, который подлежит возврату в производство. Анализ данных показывает, что гибридная мембранная технология позволяет извлечь около 80 % кислоты из исходного раствора, при этом потери металлов составляют около 15 %. Весте с тем удалось получить концентрат кислоты с содержанием 1,1 М H_2SO_4, при этом низкое содержание металлов позволяет использовать кислоту повторно в технологическом процессе.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда и ООО «Абинский ЭлектроМеталлургический завод» в рамках научного проекта № МФИ-П-20.1/15.

Литература

1. Xu T. Ion exchange membranes: State of their development and perspective // Journal of Membrane Science. – 2005. – Vol. 263. – № 1-2. – P. 1-29.
2. Wang K., Zhang Y., Huang J., Liu T., Wang J. Recovery of sulfuric acid from a stone coal acid leaching solution by diffusion dialysis // Hydrometallurgy. – 2017. – Vol. 173. – P. 9-14.
3. Sun B., Zhang M., Huang S., Cao Z., Lu L., Zhang X. Study on mass transfer performance and membrane resistance in concentration of high salinity solutions by electrodialysis // Separation and Purification Technology. – 2022. – Vol. 281. – № 119907.
4. Tong T., Elimelech M. The Global rise of zero liquid discharge for wastewater management: drivers, technologies, and future directions // Environmental Science & Technology. – 2016. – Vol. 50. – № 13. – P. 6846-6855.

УДК 665: 661.13

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Рудакова Н.А., Лобан О.И., Олихова Ю.В., Полякова П.М.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Ключевые слова: удельное электрическое сопротивление, электропроводность, эпоксидная смола, сажа, графит.

В настоящее время в различных сферах электроники, радиотехники, авиастроении для монтажа приборов, восстановления токопроводящего слоя и снятия статического электричества используют электропроводящие полимерные материалы. Однако большинство полимеров являются электрическими изоляторами с удельным объемным сопротивлением от 10^{11} до 10^{14} Ом·м. Снизить электрическое сопротивление можно путем введения в полимерную композицию дисперсных наполнителей, таких как технический углерод, графит, углеграфитовые волокна или порошки металлов [1-3].

В данном исследовании проведен сравнительный анализ механических и проводящих свойств эпоксидной клеевой композиции без наполнителя и трех наполненных систем на ее основе. Клеевая композиция включает в себя эпоксидную смолу ЭД-20, отвердитель – аминоэтилпиперазин (АЭП). Для снижения вязкости в состав эпоксидной композиции вводили активный разбавитель марки Лапроксид – триглицидиловый эфир триметилолпропана (ТМП). В качестве дисперсных токопроводящих наполнителей были выбраны сажа, графит и их смесь в соотношении 3:4. Для улучшения качества смешения эпоксидной композиции с наполнителями применяли неионногенное поверхностно-активное вещество Tryton x100. Отверждение исследуемых композиций проводили в течение 14 суток при температуре 25 ^{o}C.

Удельное объёмное электрическое сопротивление материалов определяли с помощью цифрового программируемого миллиомметра GOM-802 по ГОСТ 20214-74, сдвиговую адгезионную прочность – на разрывной машине со скоростью движения зажимов 10 мм/мин по ГОСТ 14759-69. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Механические и проводящие свойства клеевых композиций

Состав композиции, масс. ч.	Прочность при сдвиге, МПа	Удельное электрическое сопротивление, Ом•м
ЭД-20 (85 м.ч.), ТМП (15 м.ч.), АЭП (20 м.ч.), ПАВ (0,02%)	5,9	$1{,}12\cdot10^{12}$
ЭД-20 (85 м.ч.), ТМП (15 м.ч.), АЭП (20 м.ч.), ПАВ (0,02%), сажа (30%)	4,6	$5{,}68\cdot10^{-1}$
ЭД-20 (85 м.ч.), ТМП (15 м.ч.), АЭП (20 м.ч.), ПАВ (0,02%), графит (40%)	2,5	$6{,}18\cdot10^{-1}$
ЭД-20 (85 м.ч.), ТМП (15 м.ч.), АЭП (20 м.ч.), ПАВ (0,02%), сажа + графит (30% + 40%)	3,6	$9{,}49\cdot10^{-1}$

Анализ полученных данных позволил заключить, что добавление наполнителя понижает прочность при сдвиге, однако увеличивает электропроводность клеевой композиции. Наиболее оптимальным комплексом свойств обладает система, наполненная сажей. Низкие значения удельного объемного электрического сопротивления ($5{,}68\cdot10^{-1}$ Ом·м) и относительно близкие значения адгезионной прочности с ненаполненной клеевой композицией (4,63 МПа) открывают возможности использования данного состава для склеивания чувствительных элементов приборов с обеспечением токопроводящего контакта.

Литература

1. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. М. : Химия, 1984. 240 с.
2. Yi Li, Daniel Lu, Wong C.P. Electrical Conductive Adhesives with Nanotechnologies – Springer US, 2010. – 454 p.
3. Дворецкий А.Э, Гладких С.Н., Кузнецова Л.И., Мокрушин М.Г. Токопроводящая клеевая композиция // Патент России № 2408642.2011. Бюлл. № 1.

УДК 541.64:547.241

АРИЛАМИНОЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНОВЫЙ МОДИФИКАТОР БЕНЗОКСАЗИНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Рыбян А.А.[1], Биличенко Ю.В.[1], Коленченко А.А.[1], Филатов С.Н.[1], Сокольская И.Б.[2]
[1]Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева
[2]Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений
E-mail: gallifreid1@gmail.com

Ключевые слова: бензоксазины, полимерные бензоксазины, фосфазены, композиционные материалы, антипирен-катализаторы, модификаторы, ариламинофосфазены.

Полибензоксазины характеризуются рядом преимуществ в сравнении со многими термореактивными полимерами, например, они являются менее горючими, как правило их рейтинг сопротивления горению не превышает V-1 (в соответствии со стандартом UL-94) [1]. Однако полибензоксазины обладают недостатками, такими как низкая трещиностойкость и необходимость использования катализаторов отверждения. Эти недостатки могут быть исключены введением в бензоксазиновый мономер различных модификаторов, например ариламиноциклотрифосфазенов (ААФ).

В качестве исходного бензоксазина был выбран мономер BA-mt, получаемый реакцией дифенилолпропана, 3-метиланилина и формальдегида, как наиболее перспективный представитель бифункциональных бензоксазиновых смол. В работах [2-3] показано, что добавление к BA-mt гексакис-(3-метиланилин)циклотрифосфазена (6PN-mt) улучшило тепловые характеристики конечных композиций. Поэтому нами были синтезированы и предложены в качестве модификаторов Ba-mt гекса-кис-(2-метиланилин)циклотрифосфазен (6PN-ot) и гексакис-(4-метиланилин)циклотрифосфазен (6PN-pt).

Синтез ариламиноциклотрифосфазенов осуществляли в бис(2-метоксиэтил)эфире в течении 5 часов для 6PN-ot и 4 часов для 6PN-pt при температуре 140°C. Полученные ААФ имеют синглетный сигнал на ^{31}P ЯМР – спектре при 5,5 м.д. и 2,5 м.д. соответственно и m/z=771 по данным MALDI-TOF масс-спектрометрии.

Синтезированные ААФ использовали в качестве антипирен-катализаторов при получении полибензоксазиновых композиций. Композиции были изготовлены из мономера Ba-mt и 20 масс. % 6PN-ot и 6PN-pt при температурном режиме отверждения: 180°C в течении 6 часов и 200°C в течении 2 часов. Характеристики полученных композиций представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики бензоксазиновых композиций, модифицированные ариламиноциклотрифосфазенами

Используемый модификатор	Количество функциональной добавки в м.ч. на 100 м.ч. Ba-mt	Температура пика экзотермы отверждения, °C	Температура стеклования, °C	Тепловой эффект при отверждении, Дж/г
Отсутствует[2]	0	234	206	346
6PN-mt [2]	20	217	170	260
6PN-ot	20	233	162	243
6PN-pt	20	230	160	104

Полученные полимерные бензоксазины показали низкую, для данного класса соединений, температуру стеклования и небольшой тепловой эффект при отверждении наравне с незначительным снижением температуры отверждения (табл.1).

Литература

1. Ishida O. H., Agag T. (ed.). Handbook of benzoxazine resins. Elsevier. -2011.
2. Bornosuz N. V. et al. The Influence of Substituents in Phosphazene Catalyst-Flame Retardant on the Thermochemistry of Benzoxazine Curing //Polymers. – 2021. – Т. 13. – №. 18. – С. 3111.
3. Bornosuz N. V. et al. Synthesis and Application of Arylaminophosphazene as a Flame Retardant and Catalyst for the Polymerization of Benzoxazines //Polymers. – 2021. – Т. 13. – №. 2. – С. 263.

УДК 541.64

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ЧАСТИЦ АМФИФИЛЬНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ С НАНОРАЗМЕРНЫМ ДИОКСИДОМ ТИТАНА

Рыжиков К.А.[1], Серхачева Н.С.[1], Черникова Е.В.[2], Прокопов Н.И.[1]
[1] МИРЭА - Российский технологический университет,
институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
[2] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
E-mail: kir30877@mail.ru

Ключевые слова: амфифильные блок-сополимеры, полимеризация с обратимой деактивацией цепи, гетерофазная полимеризация, нанокомпозиты, диоксид титана.

На сегодняшний день одним из самых перспективных направлений полимерной науки является синтез гибридных нанокомпозиционных частиц, роль полимерной матрицы, в которых выполняют частицы амфифильных блок-сополимеров. В последнее время для получения таких объектов широко используют различные варианты контролируемой радикальной полимеризации, в которой варьирование условий проведения реакции является надежным инструментом изменения свойств полимерных частиц, например, степени их гидрофобности или морфологии [1].

Настоящая работа посвящена изучению иммобилизации неорганических наночастиц в процессе гетерофазной полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ) на примере иммобилизации наноразмерного диоксида титана (TiO_2) в процессе затравочной полимеризации стирола, где в качестве затравочных частиц использовали частицы блок-сополимера акриловой кислоты и *н*-бутилакрилата, содержащего тритиокарбонатную группу внутри цепи.

Затравочные частицы представляли собой частицы триблок-сополимера полиакриловая кислота-блок-полибутилакрилат-блок-полиакриловая кислота, полученные дисперсионной ОПЦ-полимеризацией н-БА в присутствии полиакриловой кислоты с тритиокарбонатной группой в смеси метанола и воды [2].

Исследования начали с получения мономерной фазы, представляющей устойчивую суспензию наночастиц TiO_2 в стироле заключающегося в ультразвуковом диспергировании гидрофильных наночастиц, стабилизированных Span-80 (2 % масс.), в стироле. Мономерную фазу (75 % объемн.) добавляли к затравочным частицам, содержащим динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), и оставляли для набухания в течение 30 минут. Реакционную смесь переносили в колбу для синтеза и оставляли при постоянном перемешивании при 65 °С. Оставшийся объем мономерной фазы добавляли через 5 минут по каплям в течение 10 минут. Полимеризацию проводили на протяжении трех часов.

Затравочная полимеризация характеризовалась традиционной S-образной кинетической кривой, реакция проходила с высокой скоростью. Показано, что увеличение концентрации наночастиц приводило к уменьшению скорости реакции. Стандартный прием увеличения концентрации инициатора, т.е. концентрации свободных радикалов позволил нивелировать этот эффект. Кроме того, было показано, что чем больше концентрация TiO_2 в мономерной фазе, тем меньше размер конечных нанокомпозиционных частиц. Проведенные эксперименты позволили получить устойчивые суспензии нанокомпозиционных сферических частиц блок-сополимера акриловой кислоты, *н*-бутилакрилата и стирола со средним диаметром частиц от 60 до 130 нм. Методом просвечивающей электронной микроскопии было показано, что увеличение концентрации наночастиц TiO_2 приводит к увеличению склонности нанокомпозиционных гибридных частиц к агломерации. Также в работе были определены и другие физико-химические свойства синтезированных блок-сополимеров.

Литература:

1. Qin C., Feng M., Luo W., Liu M., Han M., Ma S., Wang Y. Self-assembly of Gradient Copolymer Synthesized by Spontaneous Batch RAFT Emulsion Polymerization and Its Application on Encapsulating Ag Nanoparticles // J. of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. – 2018. - V. 33. - №4. – P. 987-994.
2. Серхачева Н.С., Черникова Е.В., Прокопов Н.И., Огай В.В., Минеева К.О., Целоусов Д.С., Плюснина И.О. Синтез блок-сополимеров акриловой кислоты и н-бутилакрилата в условиях обратимой передачи цепи в водно-спиртовой среде // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2020. – Т. 62. - № 5. – С. 372-381.

УДК 66.071.6

ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ 6FDA-DETDA И BPDA-DETDA И МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР ZIF-8 И ZIF-67

Sabouri R.[1], Demirci M.[1], Yildirim C.[1], Никифоров Р.Ю.[2], Рыжих В.Е.[2], Безгин Д.А.[2], Чирков С.В.[2], Белов Н.А.[2], Орлова А.М.[3], Кузнецов А.А.[3], Алентьев А.Ю.[2], Tantekin-Ersolmaz S.B.[1]

[1] *Istanbul Technical University*

[2] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева*

[3] *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН*

E-mail:kochenkova@ips.ac.ru

Ключевые слова: полиимиды, металл-органические каркасные структуры, проницаемость.

Одним из методов усовершенствования газотранспортных характеристик мембранных полимеров (в том числе, в обход «trade-off» эффекта) является изготовление на их основе композитных мембран, содержащих различные наполнители [1,2]. Металл-органические каркасные структуры (MOF) обладают рядом преимуществ в качестве наполнителей таких мембран: обладают высокой пористостью, различными размерами и формами, кроме того, наличие органической составляющей оказывает положительное влияние на совместимость с полимерной матрицей.

В докладе представлены характеристики композитных мембран, содержащих 10% MOF ZIF-8 или ZIF-67 и полученных на основе полиимидов 6FDA-DETDA и BPDA-DETDA [3], и результаты измерения их газопроницаемости.

Мембраны были охарактеризованы методами СЭМ, ТГА, рентгеновской дифрактометрии. Было показано, что частицы MOF хорошо диспергированы в полимерах, полученные мембраны стабильны до 450°C, и что структура MOF не была нарушена в ходе приготовления композитных мембран.

Для измерения газотранспортных параметров полученных мембран использовали барометрический метод с постоянным объемом. Полученные значения представлены в Таблицах 1 и 2. Стоит отметить, что для различных образцов композитных мембран был получен широкий разброс данных, что требует более углубленного исследования и оптимизации методики приготовления мембран.

Таблица 1. Газоразделительные свойства BPDA-DETDA/ZIF-8

Тип и содержание MOF	P, Баррер			Идеальная селективность		
	CO_2	N_2	CH_4	CO_2/CH_4	CO_2/N_2	N_2/CH_4
Нет / 0%	100	3.5	5.2	19.4	28.1	0.690
ZIF-8 / 10%	131-234	6.5-17.5	8.4-21.0	11.1-18.7	13.3-24.2	0.774-0.870

Таблица 2. Газоразделительные свойства 6FDA-DETDA/ZIF-8 и 6FDA-DETDA/ZIF-67

Тип и содержание MOF	P, Баррер			Идеальная селективность		
	CO_2	N_2	CH_4	CO_2/CH_4	CO_2/N_2	N_2/CH_4
Нет / 0%	305	16.7	17.8	17.5	18.5	0.94
ZIF-8 / 10%	309-570	14-30	16-33	14.0-19.3	14.3-22.1	0.848-0.970
ZIF-67 / 10%	583	32	33	17.7	18.2	0.970

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-58-46011) и Научного и технологического исследовательского совета Турции (TUBITAK) (проект № 220N057).

The research was carried out with the financial support of the RFBR (Project No. 21-58-46011) and the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) (Project No. 220N057).

Литература

1. Kanehashi, S.; Scholes, C. A. Perspective of Mixed Matrix Membranes for Carbon Capture // Front. Chem. Sci. Eng. – 2020 – Vol. 14, No. 3 – P. 460–469.
2. Muthukumaraswamy Rangaraj, V.; Wahab, M. A.; Reddy, K. S. K.; Kakosimos, G.; Abdalla, O.; Favvas, E. P.; Reinalda, D.; Geuzebroek, F.; Abdala, A.; Karanikolos, G. N. Metal Organic Framework — Based Mixed Matrix Membranes for Carbon Dioxide Separation: Recent Advances and Future Directions // Front. Chem. – 2020 – Vol. 8 – 534.
3. Кузнецов А.А., Цегельская А.Ю., Орлова А.М., Белов Н.А., Чирков С.В., Никифоров Р.Ю.,.Алентьев А.Ю. Полиимиды на основе смеси изомеров диэтилтолуилендиамина: синтез и газотранспортные свойства. // Мембраны и мембранные технологии – 2019 – Т. 9 – № 5 – С. 369 – 376.

УДК 541.64:542.8

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ТЕРПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ ПОЛИТИТАНОКСИД

Рябкова О.А., Саломатина Е.В., Смирнова Л.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
E-mail: riabkova_oa@mail.ru

Ключевые слова: органо-неорганические сополимеры, наноструктурированный полититаноксид, климатические испытания, теплофизические свойства.

Разработка самоочищающихся покрытий является актуальной задачей как с точки зрения снижения экономических затрат, так и экологической нагрузки на окружающую среду. Перспективными в этом отношении являются «интеллектуальные» полимерные материалы, содержащие наноструктурированный TiO_2. Эти композиты способны реагировать на внешние условия и очищать поверхность за счет фотоиндуцированной супергидрофильности и фотокаталитических свойств TiO_2 при световом воздействии и «эффекта лотоса» полимерной матрицы в его отсутствии. При эксплуатации покрытий в реальных условиях окружающей среды они могут подвергаться различным внешним воздействиям. В связи с этим важно исследовать комплекс физико-механических свойств материалов при динамической нагрузке.

Целью работы явилось изучение влияния природы органической полимерной матрицы органо-неорганических терполимеров, содержащих наноструктурированный полититаноксид ($(\equiv TiO)_n$), а именно: присутствия в них звеньев акрилонитрила (АН), бутилметакрилата (БМА), винилбутилового эфира (ВБЭ) и 2-этилгексилакрилата (ЭГА) - на их теплофизические свойства. В связи с поставленной целью были исследованы вязкоупругие свойства образцов в динамическом режиме на приборе DMA 242E Artemis. Динамический модуль упругости образцов, указывающий на их тенденцию проявлять эластичность в твердой форме, в зависимости от температуры представлен на Рис. 1. Сополимер бинарного состава характеризуется самым высоким модулем упругости во всем интервале температур. Его температура стеклования составляет ~ 88 °С при модуле упругости 220 МПа. Температуры стеклования материалов со звеньями БМА, АН, ВБЭ и ЭГА составляют 65, 72, 84 и 23 °С, соответственно. Из полученных результатов видно, что температура стеклования материалов остается выше, чем возможный температурный режим их эксплуатации в летнее время. Звенья третьего мономера, независимо от их природы, способствует повышению деформируемости материала в температурном диапазоне от -20° до 160 °С, о чём свидетельствует их более низкое значение модуля упругости по сравнению с бинарным сополимером. По жесткости материалы можно расположить в следующем порядке от наибольшей к наименьшей – сополимер бинарного состава, ВБЭ, БМА, ЭГА, АН.

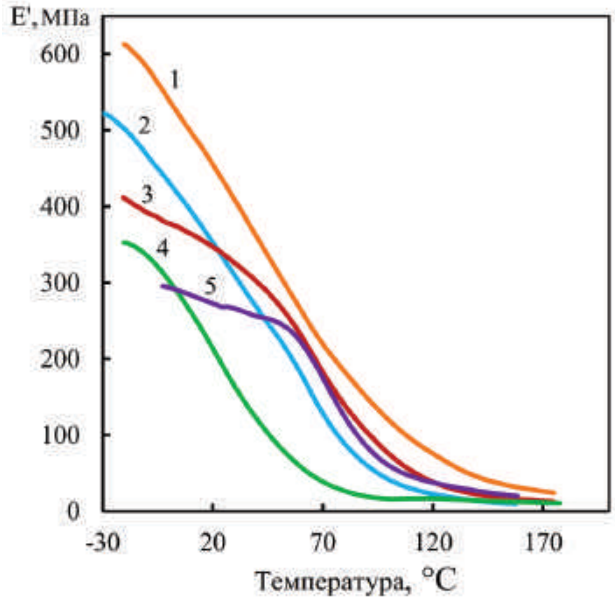


Рисунок 1. ДМА кривые сополимеров: (1) $[(\equiv TiO)_n]$:[ГЭМА] = 1:6, (2) $[(\equiv TiO)_n]$:[ГЭМА]:[ВБЭ] = 1:5:1, (3) $[(\equiv TiO)_n]$:[ГЭМА]:[БМА] = 1:5:1, (4) $[(\equiv TiO)_n]$:[ГЭМА]:[ЭГА] = 1:5:1, (5) $[(\equiv TiO)_n]$:[ГЭМА]:[АН] = 1:5:1

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Программы стратегического академического лидерства "Приоритет 2030" Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

УДК 543.423.1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА КЛЕЕВ И ФЛОКУЛЯНТОВ МЕТОДОМ ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Савинов С.С. [1], **Зверьков Н.А.** [1,2], **Пикалова Т.М.** [1]
[1] *Санкт-Петербургский государственный университет*
[2] *Национальный исследовательский университет ИТМО*
E-mail: s.s.savinov@spbu.ru

Ключевые слова: дуговой разряд, сухой остаток, матричное влияние, кислотная минерализация, минерализация на электроде

Вязкие органические жидкости, включая промышленные и медицинские клея, флокулянты для очистки сточных вод имеют широкое применение в различных отраслях. Они должны соответствовать определенным требованиям, в том числе к их составу, поэтому важно контролировать содержание в них различных веществ, включая микроэлементы. Характерная вязкость, высокие адгезивные свойства, значительное количество органических компонентов зачастую приводят к сложностям при прямом анализе из-за сильного матричного влияния. Поэтому методы атомной спектрометрии, ориентированные на анализ относительно простых жидких проб, требуют предварительной пробоподготовки, например, кислотной минерализации, которая является трудоемкой и длительной, характеризуется относительно высокими пределами обнаружения, требует больших количеств пробы и реагентов, при этом возможны потери аналитов. Альтернативой может быть дуговая атомно-эмиссионная спектрометрия по способу сухого остатка, успешно используемая для прямого анализа биожидкостей, природных вод, напитков. Однако, вязкие органические жидкости обладают более сложным макросоставом, который может привести к матричным эффектам. Поэтому целью данной работы являлась оптимизация анализа указанным способом и его апробация на реальных объектах.

За основу была взята схема, разработанная ранее для анализа биосубстратов [1, 2]. При сравнительном анализе сухих остатков медицинского и полимерного клеев, флокулянта и водного раствора солей элементов обнаружено различие в кинетике образования аналитического сигнала. Кроме того, параметры дуговой плазмы (температура и концентрация электронов в ней) также различались, что свидетельствует о наличии матричного влияния и, как следствие, невозможности прямого анализа.

Простым способом уменьшения содержания органической основы, обуславливающей матричное влияние, является разбавление пробы. В этом случае параметры плазмы приближаются к значениям, соответствующим водному раствору. Однако, требуется разбавление не менее чем на порядок, что приводит к увеличению пределов обнаружения и невозможности определения малых концентраций элементов.

При анализе по способу сухого остатка есть возможность нанесения на электрод нескольких капель растворов, что легло в основу реализации варианта минерализации на электроде. Для этого конц. азотная кислота наносилась на торец электрода в виде капли 10 мкл после нанесения пробы, смесь нагревалась на электроде, при необходимости этап нанесения капли кислоты и нагрева можно повторить. Выявлено, что начиная с определенного объема кислоты интенсивности спектральных линий аналитов выходят на постоянное максимальное значение. Параметры плазмы при этом аналогичны значениям, получаемым для водного раствора, что свидетельствует об отсутствии матричного влияния. Для разложения различных объектов требовалось различное количество капель – от 1 до 5, для унификации методики в качестве оптимального был принят объем кислоты, равный 50 мкл (5 капель по 10 мкл каждая).

При нанесении на электрод 10 мкл пробы, что соответствует примерно 15 мг, пределы обнаружения, рассчитанные по трем стандартным отклонениям сигнала холостого опыта, находятся на уровне десятых-сотых долей мг/кг. ОСКО составляет 5-20 % отн., что удовлетворительно для дугового разряда с используемым генератором. Время на пробоподготовку при 6 параллельных определениях составляет 20 минут, при этом возможно проводить минерализацию одновременно нескольких образцов.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ в рамках научного проекта № МК-2476.2021.1.3. Авторы выражают благодарность ресурсному центру Научного парка СПбГУ “Методы анализа состава вещества” и ООО “ВМК-Оптоэлектроника”, чье оборудование было использовано при выполнении исследования.

Литература

1. Савинов С.С., Дробышев А.И. Определение микроэлементов в биологических жидкостях методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии // Журнал аналитической химии. –2022. – Т. 77. – № 3. – С. 248-254.
2. Савинов С.С., Титова А.Д., Зверьков Н.А., Дробышев А.И. Определение микроэлементов в жидких пробах с органической основной методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2022. – Т. 88. – № 1 (II). – С. 63-68.

УДК 620.187.2

КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ С АНТИМИКРОБНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ОКСИДА ЦИНКА

Савраева Д.В.[1], Андреев С.В.[1], Сахаров К.А.[2], Соловов Р.Д.[3], Мартынов Л.Ю.[4]
[1] "ФНЦГ им. Ф. Ф. Эрисмана" Роспотребнадзора
[2] Наньянский технологический университет
[3] Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
[4]РТУ МИРЭА Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
E-mail:savraeva.d@gmail.com

Ключевые слова: оксид цинка, микротетраподы, гидроксиэтилцеллюлоза, полимерные плёнки, антимикробные свойства

Инфекции, связанные с оказанием медицинской помощи, являются одной из самых актуальных проблем современного здравоохранения в силу широкого распространения, негативных последствий для здоровья пациентов, персонала и экономики государства [1]. Гигиена рук, в частности, мытье рук, обработка рук антисептиками и ношение медицинским персоналом защитных перчаток, является первоочередной мерой предотвращения распространения инфекционных заболеваний, в том числе и ИСМП [2].

В данной работе был разработан полимерный материал, который может стать основой для защитных перчаток, содержащий оксид цинка в форме микротетраподов. Оксид цинка является фотокатализатором, но даже в отсутствие света обладает антибактериальными свойствами [3]. Перчатки, изготовленные из данного материала способны защитить руки медицинского персонала как от контаминации микроорганизмами, так и от их переноса.

Оксид цинка в виде тетраподов получали методом термического испарения микроразмерного металлического цинка и его последующим взаимодействии с кислородом воздуха. В качестве горючего использовали поливинилбутираль и этанол. Полученные тетраподы характеризовали с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Размер сторон тетраподов составил от 2 до 16 мкм.

Тетраподы оксида цинка добавляли в гель, приготовленный из гидроксиэтилцеллюлозы, воды и н-пропилового спирта при интенсивном перемешивании. Таким образом были приготовлены гели, содержащие 1, 2 и 5 масс. % оксида цинка. Распределение частиц в гелях было изучено с помощью метода динамического светорассеяния.

Для изготовления пленок размером 5x5 мм и толщиной 0,5 мм был выбран метод 3D-печати, собрана установка, состоящая из 3D-принтера и шприцевого насоса. Шприцевой насос подавал гель со скоростью 12 см^3/ч. Полученные материалы были охарактеризованы с помощью оптической микроскопии, а также определили их физико-механические характеристики. В результате микробиологических экспериментов антимикробная активность плёнок была подтверждена.

Литература

1. Haque, M. Health care-associated infections - an overview / M. Haque, M. Sartelli, J. McKimm, M. Abu Bakar // Infection and drug resistance. – 2018. – Vol. 11, – P. 2321-2333.
2. Lotfinejad, N. Hand hygiene in health care: 20 years of ongoing advances and perspectives / N. Lotfinejad, A. Peters, E. Tartari, C. Fankhauser-Rodriguez, D. Pires, D. Pittet // Infection Diseases. – 2021. – Vol. 21, No. 8. – P. 209-221.
3. Sirelkhatim, A. Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism. / S. Mahmud, A. Seeni, // Nano-Micro Lett. – 2015. – Vol. 7, – P. 219–242.

УДК 541.64:542.8

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОСТРУКТРУИРОВАННЫЙ ПОИТИТАНОКСИД, И ИХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Саломатина Е.В., Горбунова М.С., Буланов Е.Н., Смирнова Л.А.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
E-mail: salomatina_ev@mail.ru

Ключевые слова: изопропоксид титана, гидроксиэтилметакрилат, органо-неорганические сополимеры, наноструктурированный полититаноксид, наночастицы золота и серебра, фотокаталитическая активность.

В настоящее время одним из перспективных способов очистки окружающей среды от органических загрязнителей является технология гетерогенного фотокатализа с использованием TiO_2 анатазной аллотропной модификации. При облучении УФ-светом на поверхности этого полупроводникового оксида генерируются активные формы кислорода вследствие протекания обратимого одноэлектронного перехода $Ti^{3+}+e^- \leftrightarrows Ti^{4+}$, которые вызывают разложение органических веществ вплоть до CO_2 и воды в мягких условиях. Однако вследствие запуска процессов лишь при действии изучения с длиной волны менее 400 нм идет непрерывный поиск путей увеличения квантового выхода реакции $Ti^{3+}+e^- \leftrightarrows Ti^{4+}$ и расширения рабочего диапазона длин волн материалов, содержащих TiO_2. Обе задачи могут быть решены при разработке оптически прозрачных органо-неорганических полимерных нанокомпозитов, содержащих наноструктурированный полититаноксид (ПТО) и наночастицы (НЧ) золота и серебра.

В работе *in one pot reaction* синтезированы оптически прозрачные органо-неорганические материалы, содержащие наноструктурированный ПТО в органической полимерной матрице полигидроксиэтилметакрилата (поли(ГЭМА)) и его сополимеров с акрилонитрилом (АН) и бутилметакрилатом (БМА), при УФ-восстановлении $HAuCl_4$ и $AgNO_3$, введенных в мономерную смесь на стадии синтеза, сформированы НЧ Au и Ag со средним размером ~ 12 и 9 нм, соответственно. Методом рентгенофазового анализа установлено, что частицы ПТО в материалах различного состава имеет полиморфную модификацию близкую к анатазной со средним размером 6 – 8 нм. ПТО смешанной структуры – анатаз и рутил – образуется при синтезе сополимеров в присутствии прекурсоров НЧ. Методом оптической спектроскопии по появлению и нарастанию полосы поглощения в области 600 – 700 нм доказано, что сополимеры и нанокомпозиты на их основе демонстрируют уникальные оптические свойства, связанные с одноэлектронным переходом $Ti^{4+} + e^- \leftrightarrows Ti^{3+}$ при действии УФ-облучения. Квантовый выход реакции, рассчитанный актинометрическим методом, в образцах составлял более 50 %. Все это является предпосылками проявления материалами фотокаталитической активности. Фотокаталитические свойства сополимеров и нанокомпозитов на и основе были исследованы в реакциях разложения азо-красителей – метиленового оранжевого, метиленового синего, конго красного, фенола и пара-нитрофенола в воде при действии как УФ- так и видимого света. Установлено, что во всех случаях наиболее эффективно, вплоть до 90 %, разложение веществ происходит при применении нанокомпозитов, содержащих НЧ Au. Установлено, что фотокаталитическая активность материалов сохраняется в нескольких циклах использования. ИК-анализ продуктов фоторазложения пара-нитрофенола во всех случаях показал, что в спектрах продуктов отсутствуют полосы, характерные для NO_2-групп (1500-1560 $см^{-1}$) и появляются полосы, отвечающие валентным колебаниям карбонильной (C=O) группы (1720 – 1790 $см^{-1}$). Можно предположить, что в случае использования нанокомпозитов в результате реакции образуется смесь продуктов: гидрохинон, бензохинон, N-оксим. При разложении метиленового оранжевого и метиленового синего можно предположить, что на начальных стадиях деградация красителей связана с разрывом связей функциональной группы $C–S^+=C$, затем происходит раскрытии центрального ароматического кольца с образованием фенолов, которые далее окисляются в бензойную кислоту.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации (МК-2195.2021.1.3) и Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

УДК 608.2

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ КАРБИДНОГО ШЛАМА И ПЛАСТИКОВ ДЛЯ 3Д ПЕЧАТИ

Самойленко Д.Е., Родыгин К.С.
Санкт-Петербургский государственный университет
E-mail: d.samoylenko@spbu.ru

Ключевые слова: карбидный шлам, 3Д печать, композиционные материалы, гидроксид кальция.

Аддитивные технологии все больше находят применение в современном мире. Одной из таких технология является 3Д печать. Сейчас 3Д печать находит применение в получении деталей различного применения, строительстве домов, медицине, биологии, органическом синтезе, разработке новых электронных устройств, робототехнике [1]. Самая распространенная технология использует послойное наплавление пластмассы. Пластики в свою очередь, могут использоваться в качестве основы для композиционных материалов с частицами различной формы и природы и размеров. Возможность использовать наполнитель различного размера с полимерами различной природы, структуры и комплексом физиических свойств позволяет получить композиционные материалы для самых разных областей применения, задач и условий эксплуатации. Исследования физических свойств композиционных материалов говорят о востребованности и перспективе направления создания композитов.

Ввиду того, что 3Д печать уже начала использоваться в строительстве. В связи с этим был проведен комплекс исследований по созданию специального оборудования и сырья, из которого производится печать. В данной области, главным образом, используются подходящие цементные составы. Реже используются композиты на основе пластмассы. Не смотря на все достоинства цемента, как стро-ительного материала, его производство является одним из самых вредных производств для окружающей среды ввиду большого количества выделяющегося углекислого газа и пыли. Выделение CO_2 в атмосферу, сегодня является глобальной проблемой ввиду сопутствующего изменения климата на пла-нете. Для решения этой проблемы продолжаются разработки новых цементных составов, производство которых не сопровождается выделением CO_2 в атмосферу. Так, работы по внедрению полимерных композиционных материалов могут быть более экологичными так как при их получении не происходит образования CO_2. Дополнительное достоинство такого подхода обусловлено возможностью исполь-зования пластиковых отходов, которые в избытке накапливаются после их использования человеком. Для создания композитов с улучшенными прочностными свойствами, главным образом используются неорганические наполнители с различной структурой. Так, стали известны композиты, где в качестве наполнителя используются стеклянные сферы, карбиды металлов, Al_2O_3, $CaCO_3$, CaO.

В своей работе мы использовали $Ca(OH)_2$ для улучшения свойств полимеров для их дальнейшего использования в 3Д печати (рисунок 1).

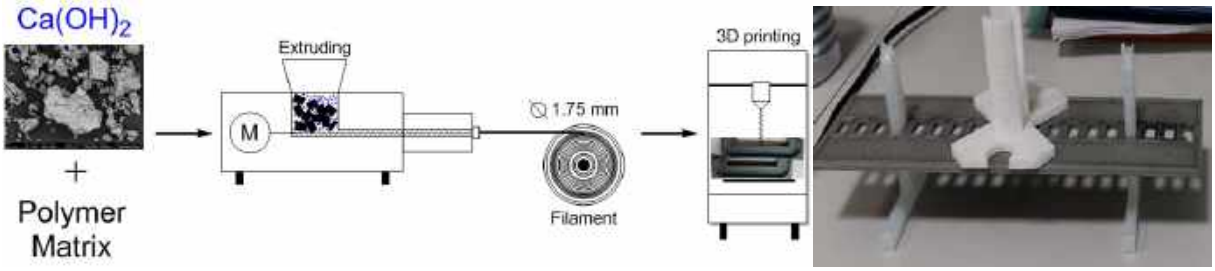


Рисунок 1. Схема получения композиционных полимеров для 3Д печати

Заранее подготовленный порошок $Ca(OH)_2$ (~100 мкм) смешивали с частицами коммерчески доступного полимера (PLA, PETG, Nylon, ABS, SBS, HIPS). Полученную смесь пропускали через одношнековый экструдер дважды, для более однородного распределения наполнителя в полимере и получения нити диаметром 1.75 мм, которую далее использовали для 3Д печати. Интересно, что использованный наполнитель показал улучшение прочностных свойств исходных полимеров, причем детали из композита на основе Nylon, показали увеличение упругости более чем на 60%.

Такой результат открывает возможности для использования $Ca(OH)_2$ в качестве наполнителя полимерных матриц, который улучшает прочностные свойствами. Причем, при температуре плавления полимерных материалов не происходит образования CO_2, что делает их получение более экологичным.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-73-20003.

Литература

1. Lee J.-Y., An J., Chua C.K. Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials // Applied Materials Today. – 2017. – Т. 7. – С. 120-133.

УДК 678, 54.03

ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ПТР КОМПОЗИТА

Мусаев Ю.И.[1], Мусаева Э.Б.[1], Кожемова К.Р.[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: модификатор, полибутилентерефталат, сополимер, композит, блоксоплиэфирпирол, поликонденсация, полимерная матрица.

В наши дни, особенно наблюдается тенденция роста производства полимерных материалов в виде смесей, где в качестве основы используют промышленные марки полимеров с различными добавками, которые обладают новым сочетанием необходимых свойств [1]. Поэтому, в рамках объемов мирового потребления и производства, возникает необходимость обоснования некоторых проблем связанных с производством новых композитных материалов. [2, 3].

Реакциями полигетероциклизации и поликонденсации были получены ароматические блоксополиэфирпирролы с учетом особенностей и закономерностей реакций нуклеофильного замещения S_N2 и S_N2_{Ar}. Синтез включал в себя несколько стадий: получение дигалогенсодержащего блока с n=5 на основе 4,4'- дигидроксидифенилсульфона и 4,4'-дихлордифенилсульфона (4,4'-дифтордифенилсульфона); синтез дипирролароматического дикетоксиматдианиона с n=5 на основе дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилоксида; синтез блоксополимера (ПФЭСПО). С целью усовершенствования физико-механических и эксплуатационных характеристик была исследована возможность применения их в виде модифицирующих добавок. В качестве матрицы композиций использовали промышленный ПБТФ марки D-201 и ПК- Carbomix 6.

Как видно из полученных данных в таблице 1, введение блоксосополиэфирпиррола (ПФЭКСПО) к ПБТФ в зависимости от его содержания (0,5 и 1,0 масс. %) в большей степени влияет на снижение ПТР композиций в 1,4- 3,8 раза. При этом выявлено, что повышение концентрации введенного сополимера влияет на увеличение ПТР композиций с ПК. Также Значения ПТР ПБТФ/ ПФЭКСПО при термостарении от исходных значений ПТР отличаются не более чем на 1-1,5 %, что говорит о хорошей термостабильности полученных композиций. Более низкие значения ПТР наблюдались у композиций, содержащих 1,0 масс. % ПФЭКСПО. Очевидно, на данном уменьшении показателя текучести расплава сказалось увеличение молекулярной массы полимеров за счет межмолекулярного взаимодействия молекул матрицы с блоксополиэфирпирролом. На это указывает образование сложноэфирной связи в ходе реакции трансэтерификации, что подтверждалось данными ИК-спектроскопии. Возможность протекания данных процессов также описывается в некоторых источниках [4, 5]. Возрастание значений ПТР наблюдается у композиций ПК / ПФЭСПО. Таким образом, введение разработанного модификатора повышает технологичность композитного материала, что позволяет снизить температурные режимы и значительно облегчить процесс его переработки.

Таблица 1

Состав композита	ПБТФ/ПФЭСПО			ПБТФ/ПФЭКСПО		ПК/ПФЭКСПЮ			ПК/ПФЭСПО	
Содержание модификатора, %	-	0,5	1,0	0,5	1,0	-	0,5	1,0	0,5	1,0
ПТР, г/10мин	7,51	7,32	6,72	6,94	6,08	11,76	8,21	7,90	12,23	13,47

Литература

1. Жеребкер К.Я. Синтез и свойства N-ферроценилалкилированных пирролов / К.Я. Жеребкер, А.Н. Родионов, М.М. Ильин, А.А. Корлюков, Д.Е. Архипов, Ю.А. Белоусов, А.А. Сименел // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2014. – № 10. – С. 2281.
2. Бондалетова Л.И. Полимерные композиционные материалы (Ч 1): учебное пособие / Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с.
3. Ней Зо Лин Технологические и эксплуатационные свойства наномодифицированного полиэтилена: дисс. канд. техн. наук: 05.17.06 – Москва., 2017. – 163 с.
4. Коршак В.В. Неравновесная поликонденсация / В.В. Коршак, С.В. Виноградова. – М.: Наука, 1972. – 695 с.
5. 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.

УДК 544.7

ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ РОСТА ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ЧАСТИЦ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ДИСПЕРСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Санькова Н.Н., Шестакова Д.О., Лузина Е.В., Вывденко Д.А., Пархомчук Е.В.
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
E-mail: natalya@catalysis.ru

Ключевые слова: дисперсионная полимеризация, ПС частицы, стерическая стабилизация, коагуляция.

В современной модели дисперсионной полимеризации (ДП), описывающей кинетику роста частиц, утверждается что: 1 – зародышеобразование происходит практически мгновенно (в диапазоне 0-2% конверсии мономера), после чего, при условии образования монодисперсных частиц, дальнейших их рост по механизму коагуляции невозможен; 2 – коагуляция должна прекращаться после заполнения поверхности частиц стабилизатором[1]. Однако использование такого допущения не позволяет достоверно предсказывать кинетику роста полимерных частиц и образование частиц несферической морфологии [2]. В последние годы появились свидетельства того, что длительность и скорость коагуляции на начальных стадиях роста частиц могут быть значительно увеличены даже в случае эмульсионной полимеризации [3], где присутствует существенный вклад электростатической стабилизации. Мы также наблюдали образование крупных (около 0,5 мм) монодисперсных частиц несферической морфологии в эмульсионной полимеризации, что вероятно связано с высокой скоростью коагуляции частиц на начальных стадиях их роста [4]. В ДП же другой механизм стабилизации – стерическая стабилизация, которая эффективна, когда сформирован слой стабилизатора достаточной толщины. При этом изменение параметров растворимости среды в процессе ДП может приводить к уменьшению этого слоя.

С использованием данных оптической микроскопии (ОМ) построены кинетические кривые роста частиц ПС (Рисунок 1 А) для различных стерических стабилизаторов (ПВП, ГПЦ, ПАК, ПВС). На основании полученных данных были сделаны следующее выводы: 1 – при повышении молекулярной массы стабилизатора (ПВП) скорость роста частиц падает; 2 – в условиях избытка стерического стабилизатора, частицы, получаемые методом ДП, склонны коагулировать в первые несколько часов после фазового разделения (Рисунок 1 Б, В); 3 – несмотря на относительно протяженный период коагуляции (≥ 60 мин), в конечном продукте образуются монодисперсные или квази-монодисперсные частицы. Стоит также отметить, что, в условиях значительного избытка стабилизатора, при дальнейшем повышении его концентрации, коэффициент вариации частиц продолжает уменьшаться, что свидетельствует о том, что избыток хорошего стабилизатора не является единственным условием для эффективной стабилизации частиц в условиях ДП.

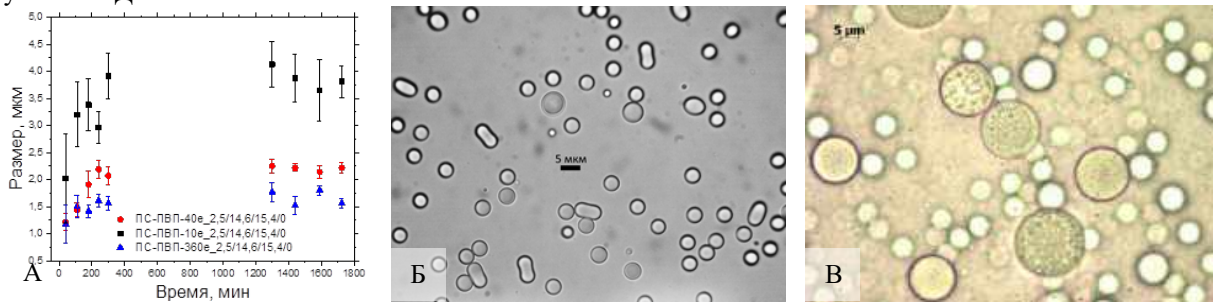


Рисунок 1. Зависимости размера частиц от времени в процессе ДП в среде этанол/2-этоксиэтанол с использованием в качестве стерического стабилизатора ПВП с различной молекулярной массой (А); снимки ОМ полимерных частиц в процессе гомокоагуляции (Б) и гетерокоагуляции (В).

Благодарность
Исследование выполнено в рамках государственного задания Института катализа СО РАН.

Литература

1. Paine A.J. Dispersion Polymerization of Styrene in Polar Solvents. 7. A Simple Mechanistic Model to Predict Particle Size // Macromolecules. – 1990. – Т.23. – № 12. – С. 3109–3117.
2. Costa L.I., Storti G. Kinetic Modeling of Precipitation and Dispersion Polymerizations // Advances in Polymer Science. – 2017. – Т. 281. – С. 45–77.
3. Liu B. Wang Y., Zhang M., Zhang H. Initiator systems effect on particle coagulation and particle size distribution in one-step emulsion polymerization of styrene // Polymers. – 2016. – Т. 8. – № 2. – С. 1–14.
4. Sankova, N., Vyvdenko, D., Luzina, E., Shestakova D., Babina K., Malakhova Y., Yakush E., Parkhomchuk E. Polymer particle growth and morphology evolution during dispersion polymerization through optical microscopy// Colloid and Polymer Science. – 2022. – https://doi.org/10.1007/s00396-022-04972-4.

УДК 541.64+678.5+691.175

ОСОБЕННОСТИ ВСПЕНИВАНИЯ ПОЛИИМИДНЫХ ПЕНОПЛАСТОВ НА ОСНОВЕ (МЕТ)АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Сафонов А.Н.[1, 2], Корниенко П.В.[2], Фаттахова Э.Х.[2]
[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*
[2]*Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров им. акад. В.А. Каргина с опытным заводом*
E-mail: safonov@nicp.ru

Ключевые слова: поли(мет)акрилимид, П(М)И, полиимидные пенопласты, вспененные частицы.

В настоящее время синтетические вспененные материалы на основе различных полимеров высокоэффективно используются в различных отраслях. Главным преимуществом вспененных материалов является их низкий удельный вес на единицу объема, что обеспечивает рациональное использование материалов.

Известно, что при создании многослойных элементов конструкций, предназначенных для современной летательной, плавательной, железнодорожной и автомобильной техники, в качестве внутреннего слоя легкого заполнителя все чаще требуются полимерные материалы, обладающие повышенными температурно-деформационными характеристиками. Одними из таких материалов являются полиимидные пенопласты на основе различных (мет)акриловых мономеров [1]. При этом на конечные свойства получаемого материала, и на возможность его использования в конкретных областях, будет влиять не только химическая природа полимерной матрицы, но и ее ячеистая структура, правильное формирование которой возможно не только за счет тщательного подбора газообразователей, но и за счет корректировки режимов вспенивания. Поэтому в работе было исследовано влияние температуры процесса пенообразования на кинетику вспенивания полимерных частиц сополимера.

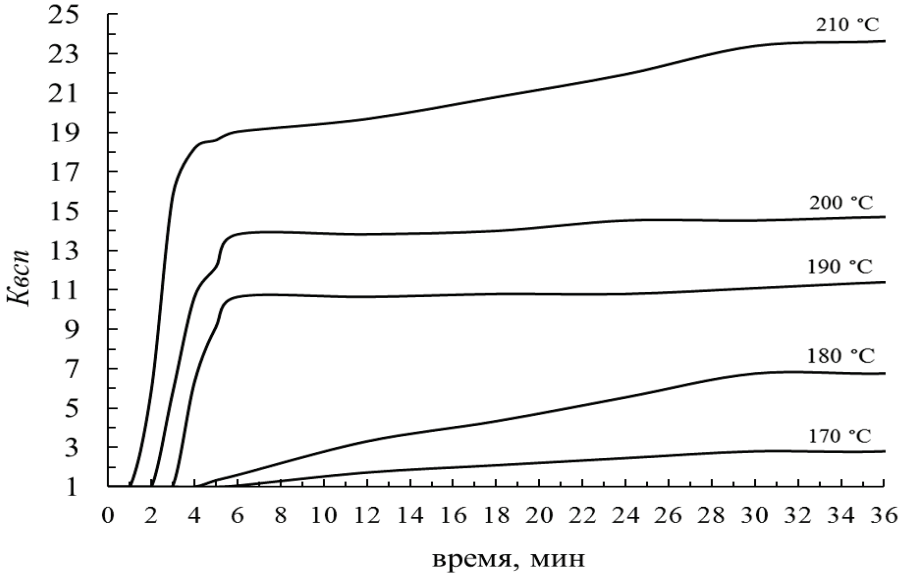


Рисунок 1. Влияние температуры на кинетику вспенивания полимерных частиц сополимера при концентрации формамида и трет-бутилового спирта 7,1 и 4,4 масс. % соответственно

Результаты, представленные на рисунке 1 показывают, что эффективное формирование ячеистой структуры возможно в интервале температур от 170 до 210 °С, при этом, при температурах ниже 170 °С вспенивание материала практически не происходит (кратность вспенивания *Квсп*~1,3 при 160°С) либо не происходит вовсе. Вспенивание материала происходит в одну стадию, кривые вспенивания имеют обычный вид, характеризующийся наличием стадии индукционного периода, время которого уменьшается с увеличением температуры, стадии непосредственно вспенивания (увеличением объема материала) и стадии завершения вспенивания. Также показано, что при одинаковых содержаниях газообразователя максимальная кратность вспенивания напрямую зависит от температуры вспенивания, что свидетельствует о том, что рост газовой фазы проходит без сопротивления со стороны полимерной среды и осуществляется за счет увеличения внутреннего давления газа в пузырьках при увеличении температуры.

Литература

1. Корниенко П.В. Полиимидные пенопласты на основе (мет)акриловых мономеров. Диссертация на соискание ученой степени к.х.н. – Нижний Новгород, 2015. – 105 с.

УДК 541.6

МЕТАКРИЛИРОВАННЫЕ ЗВЕЗДООБРАЗНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ D,L-ЛАКТИДА И Ɛ-КАПРОЛАКТОНА ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Седуш Н.Г.[1,2], **Калинин К.Т.**[1], **Илющенко А.К.**[1], **Крупнин А.Е.**[1], **Чвалун С.Н.**[1,2]
[1] *НИЦ Курчатовский институт*
[2] *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН*
E-mail: nsedush@gmail.com

Ключевые слова: биоразлагаемые материалы, лактид, сшитые полимеры, физико-химические свойства полимеров, биопечать.

Биоразлагаемые биосовместимые полимеры на основе циклических сложных эфиров активно применяются в качестве исходных материалов для изготовления изделий медицинского назначения: матриксов и скаффолдов для тканевой инженерии, хирургических нитей, эндоваскулярных имплантатов, а также различных фиксаторов для травматологии и челюстно-лицевой хирургии. В зависимости от химического состава и молекулярной структуры свойства и кинетика деградации материалов на основе биоразлагаемых полиэфиров варьируется в широком диапазоне. Применение аддитивных технологий дает возможность изготовления биоразлагаемых имплантатов сложной формы, в том числе персонализированных. Методы фотополимерной 3D-печати являются одними из наиболее прецизионных, обеспечивая высокую точность печати, позволяют изготавливать даже миниатюрные конструкции. Однако на сегодня выбор биосовместимых фотоотверждаемых композиций крайне ограничен. Фотополимерные смолы для изготовления биоразлагаемых медицинских изделий фактически отсутствуют на рынке.

Мы представляем модифицированные олигомеры D,L-лактида и ε-капролактона линейного и звездообразного строения, которые могут быть использованы в фотополимерной и биопечати биоразлагаемых медицинских изделий. Для создания гибкой и эффективной платформы фотополимерных композиций важно разработать ассортимент смол на основе олигомеров различного состава и молекулярного строения. Это обеспечит возможность регулировать свойства и кинетику деградации изготовленных изделий. Поэтому основной целью работы было установить влияние состава и молекулярной архитектуры олигомеров на свойства получаемых на их основе сшитых материалов. На первом этапе методом полимеризации с раскрытием цикла были синтезированы и комплексно охарактеризованы линейные и звездообразные (3- и 6-лучевые) олигомеры с длиной луча от 5 до 50 звеньев. Далее была проведена их модификация производным метакриловой кислоты для получения УФ-сшиваемых соединений. Отверждение олигомеров проводили в присутствии фотоинициатора при температуре 60 и 100 °C. Показано, что в зависимости от молекулярной структуры исходных олигомеров, сшитые материалы характеризовались модулем упругости от 5 до 1 850 МПа, прочностью от 2 до 35 МПа и деформируемостью от 1 до 300%. При нагревании олигомеры демонстрируют достаточно низкую вязкость и высокую скорость сшивания, что делает их перспективными для 3D-печати методом стереолитографии. Показано, что олигомеры могут быть использованы и в биопечати. С применением биопринтера Allevi 3 изготовлены биодеградируемые скаффолды с гироидной структурой. Регулируемые в широком диапазоне механические характеристики открывают возможность гибкого «настраивания» свойств материалов и изготовления персонализированных скаффолдов для решения различных биомедицинских задач.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых – кандидатов наук (проект МК-5517.2021.1.3).

УДК 541.64

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ АМИКАЦИНА С СУЛЬФОСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИМЕРАМИ С АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Смирнова М.Ю.[1], Семина А.Ю.[2]
[1] *Институт высокомолекулярных соединений РАН*
[2] *Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)*
E-mail: semanastasia0802@yandex.ru

Ключевые слова: сульфосодержащие полимеры, комплексы, антимикробная активность.

В настоящее время важнейшей задачей современной фармацевтики является повышение эффективности лекарственных веществ (ЛВ). Лекарственные вещества не рассчитаны на долгое пребывание в организме, а также многие из них имеют низкую проникающую способность через клеточные мембраны. Кроме этого, для некоторых лекарственных веществ необходимо четко соблюдать диапазон действующих концентраций, поскольку выход за рамки этого диапазона может привести к возникновению побочных эффектов. Одним из решений описанной проблемы является использование различных водорастворимых полимеров в качестве носителей биологически активных веществ. Подобная модификация не только повышает растворимость в воде исходного ЛВ, но также снижает его токсичность и обеспечивает пролонгированное действие в организме. В связи с этим, в данной работе в качестве полимеров-носителей лекарственного вещества были использованы сульфосодержащие полимеры – декстрансульфокислота (ДСК) и поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфокислота (поли-ААМПСК). В качестве модифицируемого БАВ был выбран антибиотик амикацин из группы аминогликозидов.

В ходе работы были получены полимерные комплексы антибиотика с ДСК (ПК I) и поли-ААМПСК (ПК II). Были определены молекулярные массы для исходных полимеров, которые составили M_w = 90000 для ДСК и M_η = 33000 для поли-ААМПСК. Строение полимеров было подтверждено ИК-спектроскопией. В образцах наблюдались полосы поглощения в области 1200 см$^{-1}$ и 1020 см$^{-1}$, а также 650 см$^{-1}$, характерные для сульфогрупп. В ИК-спектре полимерного комплекса I наблюдается полоса 1523 см$^{-1}$, характерная для NH^{3+}, которая подтверждает наличие солевой связи.

Образование полимерных комплексов подтверждали препаративной гельпроникающей хроматографией низкого давления на колонке (l = 20 см, d = 2 см) с гелем Сефадекс G-50. В частности, ПК II не распадается на исходные компоненты, а выходит одним пиком, что свидетельствует об устойчивости ионного комплекса амикацина с поли-ААМПСК. Состав полимерных комплексов определяли УФ-спектроскопией на спектрофотометре СФ-256 УВИ при длине волны λ = 341.9 нм. Полимерные комплексы I и II содержат соответственно 25 и 33 масс.% антибиотика и обладают антимикробной активностью в отношении штаммов *Staphylococcus aur.* (12.5 мкг/мл для ДСК, 3.1 мкг/мл для поли-ААМПСК) и *Escherichia coli* (100 мкг/мл для ДСК, 50 мкг/мл для поли-ААМПСК).

Была исследована кинетика выделения амикацина из ПК I в воде при 37 °С. Полученные результаты показывают, что антибиотик постепенно высвобождается из полимерного комплекса: на 32.4 % – за 2 ч; на 50.7 % – за 4 ч; на 62.2 % – за 24 ч; на 62.8 % – за 48 ч; на 67.6 % – за 96 ч. Наблюдаемая скорость выделения амикацина из комплекса может обеспечить пролонгирование его антибактериальной активности.

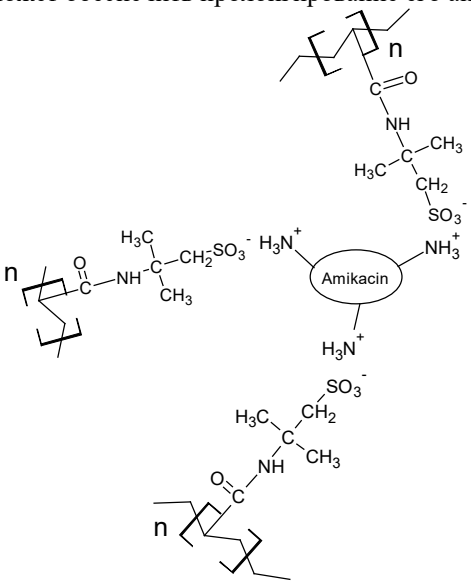


Рисунок 1. Схематичная формула ПК с поли-ААМПСК

УДК 678.021

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНХЫ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ПО РАЗМЕРАМ И ПРОЕКТИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С РАЗНЫМИ ТИПАМИ СТРУКТУР

Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И.
МИРЭА – Российский технологический университет
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
E-mail: Igor.simonov1412@gmail.com

Ключевые слова: маслоемкость, олигомероемкость, дисперсные наполнители, технологическая классификация частиц по размерам, упаковка дисперсных частиц, полимерные композиционные материалы.

Новая обобщенная модель и построение структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) и ее описание в обобщенных и приведенных параметрах позволяет существенно расширить границы применения и широко использовать результаты для анализа и создания инновационных материалов [1].

Нами разработаны новые экспериментальные методики для определения плотности упаковки (параметра φ_m), которые позволяют получать достоверные данные и надежно проектировать составы ДНПКМ с заданными типами дисперсной структуры (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС) и свойствами [1].

Разработанные методики по масло- и олигомероемкости просты в использовании, не требуют существенных затрат, дорогостоящего оборудования, практически всем доступны и позволяют с достаточной для инженерной практики точностью определять технологические параметры порошкообразных (дисперсных) наполнителей любой природы [2, 3].

В настоящей работе приведены экспериментальные данные по значениям параметра φ_m для дисперсных наполнителей разной природы, структуры, формы, размера и т. д., полученные с помощью новых методик по масло- и олигомероемкости.

По данным масло- и олигомероемкости, на примере диоксида кремния с разным диаметром частиц (от 50 нм до 250 мкм) и удельной поверхностью (от 0,01 до 50 м^2/г), впервые была получена зависимость параметра φ_m от размера частиц и предложена полная технологическая классификация дисперсных частиц по размерам (рисунок 1).

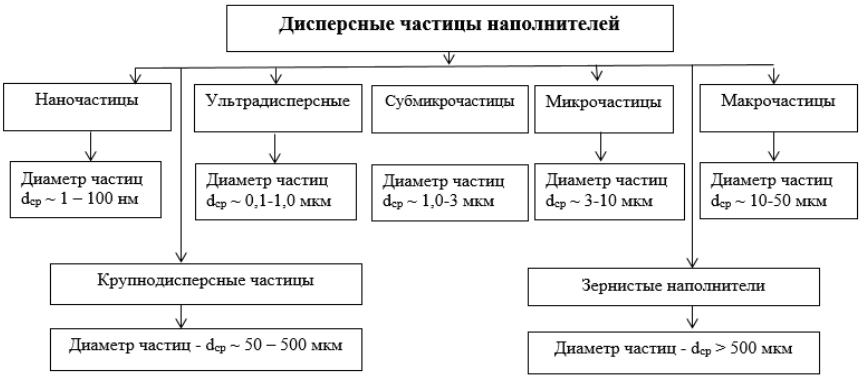


Рисунок 1. Классификация дисперсных частиц наполнителей по размерам для создания ДНПКМ

Показано, что параметр φ_m снижается с уменьшением размера частиц, что необходимо учитывать при проектировании составов ДНПКМ с заданной структурой и свойствами.

Согласно классификации частиц по размерам впервые предложен алгоритм проектирования составов ДНПКМ с разными типами структур по данным масло- и олигомероемкости дисперсных наполнителей с разными размерами и распределением частиц по размерам для целевого создания инновационных полимерных композиционных материалов с заданными свойствами.

Литература

1. Simonov-Emelyanov I. D., Kharlamova K. I. Filler Particle Size and Packaging and Compositions of Filled Polymer Composites with Different Types of Structures and Properties //Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2020. – Vol. 54. – No. 6. – P. 1290-1296.
2. Симонов-Емельянов И.Д.,. Харламова К.И, Дергунова Е.Р. Маслоемкость дисперсных порошков и определение максимального содержания наполнителей в полимерных композиционных материалах // Клеи. Герметики. Технологии. – 2022. – №3. – С.18-24.
3. Харламова К.И., Дергунова Е.Р, Симонов-Емельянов И.Д. / Олигомероемкость дисперсных наполнителей и расчет их максимального содержания в полимерных композиционных материалах // Пластические массы – 2022. – №3-4. – С.10-13

УДК 541.6

НАНОКАПСУЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МУЛЬТИСЛОЁВ, АДСОРБИРОВАННЫХ НА ПОРИСТЫХ СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦАХ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

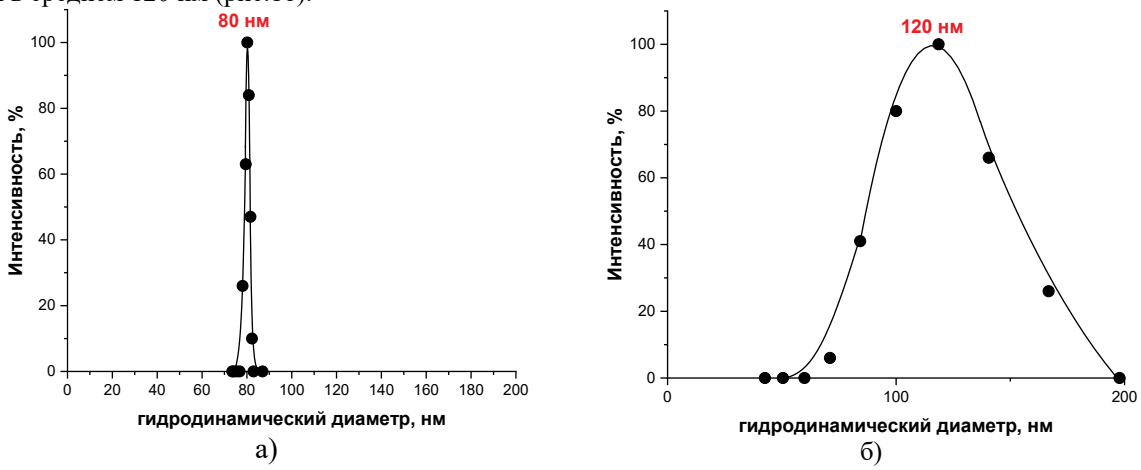
Сыбачин А.В., Симонова А.А.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
E-mail: simon271anastasia@gmail.com

Ключевые слова: полиэлектролитные нанокапсулы, системы доставки лекарств, метод послойной адсорбции (layer-by-layer).

Разработка систем для адресной доставки лекарств – важная задача современной биомедицины. Одними из наиболее эффективных носителей для таких систем являются нанокапсулы, способные доставлять заданное количество биологически активного вещества в организм и обладающие контролируемой скоростью высвобождения.

В этой работе в качестве основы таких капсул использовались полые пористые наночастицы диоксида кремния SiO_2 диаметром 65 нм, их пористая структура обеспечивает транспорт низкомолекулярных веществ как внутрь наночастицы, так и в обратном направлении. Поэтому для изолирования инкапсулированного содержимого на поверхности нанокапсулы были сформированы полимерные мультислои. Такие структуры были созданы путем последовательной адсорбции полимерных молекул из водных растворов на поверхность ядра. Их взаимодействие имеет электростатическую природу.

В качестве поликатиона был использован биоразлагаемый полипептид полилизин. Были получены индивидуальные нанокапсулы размером 80 нм (рис. 1а). На следующем этапе была произведена модификация комплексов SiO_2-поликатион полианионом – гиалуронатом натрия. При этом по данным динамического светорассеяния (ДСР) размер индивидуальных частиц такого тройного комплекса составил в среднем 120 нм (рис.1б).



а) б)

Рисунок 1. Данные динамического светорассеяния о гидродинамическом диаметре а) комплекса наночастица-полилизин, б) комплекса наночастица-полилизин-гиалуронат.

Для изучения процессов загрузки и высвобождения лекарств из нанокапсул была исследована кинетика вытекания низкомолекулярных соединений на примере красителя родамина 6Б методом флуориметрии.

На основании полученных результатов были оценены перспективы использования синтезированных нанокапсул в фармакологии.

УДК 544.72

АНАЛИЗ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ С ЭПОКСИПОЛМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ

Григорьева Т.А.[1], Ситников П.А.[2]
[1] *Ухтинский государственный технический университет*
[2] *Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН*
tgrigoryeva@ugtu.net:

Ключевые слова: кислотно-основные центры, композиционные материалы, свободная энергия поверхности.

Химическая модификация полимерных эпоксидных материалов является эффективным способом изменения их физико-механических и эксплуатационных характеристик. В качестве модифицирующих наполнителей могут использоваться самые разнообразные органические и неорганические материалы, в том числе оксиды металлов и переходных элементов.

Многократные исследования поверхностных свойств оксидов свидетельствуют о наличии различных функциональных групп, являющихся кислотными и основными льюисовскими и бренстедовскими центрами, тип и количество которых зависит от ряда факторов: способа получения, температуры, кислотности среды и т.д. Эпоксидные полимеры, в свою очередь, содержат в основном эпоксидные и гидроксильные реакционно-активные группы, а так же, могут содержать иные электроотрицательные атомы, такие как кислород, хлор и пр. При введении в исходную полимерную матрицу нанодисперсных частиц оксидов, происходит взаимодействие между наполнителем и полимером, приводящие к перераспределению активных центров и образованию целого спектра дополнительных связей: от ван-дер-ваальсовых до водородных, что приводит к изменению физико-механических свойств готового композиционного материала.

Понимание механизмов кислотно-основного взаимодействия между активными центрами наполнителя и полимерной матрицы позволит объяснить процессы формирования межфазных границ в композиционном материале. Полученные знания дадут возможность прогнозировать и моделировать свойства композиционного материала и создавать продукт с заданными эксплуатационными характеристиками.

В рамках настоящей работы проведены исследования по аттестации кислотно-основных свойств оксидов (нано-Al_2O_3 фирмы «НАНОКС») SiO_2 («Аэросил»), TiO_2 методом потенциометрического титрования его водных суспензий в растворе электролита. По результатам которого получены зависимости $Г_н$(pH) используемые для построения соответствующего pK-спектра, позволяющего оценить число кислотно-основных центров на поверхности оксида. Оценка кислотно-основных параметров исходного и модифицированного эпоксидного полимера проводилась путем определения свободной энергии поверхности по методу Оусса и Гуда, позволяющему выделить дисперсионную и полярную составляющие свободной энергии поверхности, описывая полярный компонент с помощью льюисовых кислот и оснований, получая трехкомпонентную модель.

Результаты исследований позволяют провести корреляцию между кислотно-основной природой наполнителя и поверхностными характеристиками полученного материала. Дальнейшие исследования позволят получить зависимость между кислотно-основной природой различных оксидов и адгезионными, когезионными, и прочими характеристиками модифицированных ими эпоксиполимерных материалов.

Литература

1. Загора А. Г. и др. МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ (ОБЗОР) //Труды ВИАМ. – 2021. – №. 7 (101). – С. 73-85.
2. Веляев Ю. О., Майоров Д. В., Кометиани И. Б. Структурные и кислотно-основные свойства композиционных материалов на основе оксидов-гидроксидов алюминия и кремния, полученных кислотной переработкой нефелина //Стекло: наука и практика (GlasSP2021). – 2021. – С. 50-52.
3. Carel Jan van Oss (2012) Use of the combined Lifshitz–van der Waals and Lewis acid–base approaches in determining the apolar and polar contributions to surface and interfacial tensions and free energies, Journal of Adhesion Science and Technology, 16:6, 669-677.

УДК 544.476:661.183.123.2

ИННОВАЦИОННЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИСАХАРИДНЫХ СТИМУЛЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СУБСТАНЦИЙ

Слободова Д.А.[1,2,3], **Горшкова Р.М.**[1,2]
[1] *НОЦ «Физхимбиофарм» Государственного университета «Дубна»*
[2] *ООО «МЕЗОН»,*
[3] *СПбГУПТД*
E-mail: dar.slobodova@gmail.com

Ключевые слова: пектиновые полисахариды, биополимеры, медицина, функциональное питание.

Залогом успешного здоровьесбережения является организация правильного питания. Неотъемлемой его частью является насыщение организма необходимым количеством пищевых волокон, оказывающих положительный дозозависимый эффект на функционирование желудочнокишечного тракта, улучшение обмена веществ, ведущего к предупреждению избытка массы тела, ожирения, гиперлипидемии, снижение риска онкологических заболеваний и заболеваний сердечно-сосудистой системы. Население Российской Федерации страдает от существенных нарушений структуры питания, выраженных в резком снижении потребления свежих овощей и фруктов в пользу сахара и кондитерских изделий. Результатом стало устойчивое формирование несбалансированного рациона у 77% населения, в том числе детей. Решением проблемы коррекции питания является разработка новых продуктов пищевой индустрии, содержащих в составе функциональные пищевые волокна. Оптимальной формой функционального питания признаны жидкие напитки, содержащие пектин. Пектиновые вещества, обладающие определенными характеристиками, являются незаменимыми пищевыми волокнами. Главной проблемой при создании жидких форм пектинсодержащего питания является сохранение высокомолекулярной макромолекулы пектина, высокого содержания звеньев галактуроновой кислоты, значения степени этерификации менее 50%, и соответственно, его полезных свойств. Таким образом, актуальной является разработка технологии получения инновационного полисахаридного пищевого продукта в жидкой форме, обогащенного полезными веществами.

Для создания здоровьесберегающих пищевых субстанций разработан инновационный метод двухстадийной гидролиз-экстракции пектинсодержащей фитомассы, основанный на кислотном гидролизе фитомассы одного вида и его продолжении при добавлении второго вида фитомассы. Разработанным методом был получен ряд пищевых субстанций, обогащенных поли- и олигосахаридными комплексами, пищевыми волокнами, флавоноидами, витаминами и минералами. Были изучены физико-химические параметры полученных субстанций и выявлена их зависимость от параметров процесса кислотного гидролиза на первой и второй стадии. На основании полученных данных были подобраны оптимальные параметры процесса кислотного гидролиза, обеспечивающие наиболее полный выход целевых продуктов без сопутствующих потерь и их сохранение на протяжении гидролиза второй стадии. Были подобраны оптимальные сырьевые источники для обеих стадий. Фитомасса для второй стадии подбиралась с учетом возникновения эффекта синергизма, способного завершить процесс экстракции без потерь целевых продуктов.

В условиях in vitro и in vivo была доказана высокая селективная сорбционная активность полученных субстанций по отношению к солям тяжелых металлов, радионуклидам, продуктам распада этанола и билирубину. Было отмечено, что субстанции остаются нечувствительными к минералам и веществам, полезным для человеческого организма.

Таким образом, разработанный метод даёт возможность получения нового высокотехнологичного пищевого продукта, обогащенного полезными веществами и обладающего рядом полезных свойств, позволяющих применять продукт в лечебно-профилактических целях.

УДК 615.277+615.31+547.995.15

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И КИНЕТИКИ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ДИФЛУНИЗАЛА И ТАФАМИДИСА НА ОСНОВЕ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Батрева Т.Г., Генералова Ю.Э., Снетков П.П., Морозкина С.Н., Успенская М.В.
Национальный исследовательский университет ИТМО
E-mail: batrevatatana@gmail.com

Ключевые слова: гиалуроновая кислота, динамическая вязкость, дифлунизал, кинетика высвобождения биологически активных веществ, системы для доставки лекарственных препаратов, тафамидис.

Полимерные матрицы на основе гиалуроновой кислоты (ГК) являются эффективными системами для доставки лекарственных препаратов, которые позволяют обеспечить стабильность высвобождения препаратов и их направленное действие, за счет чего снижаются побочные эффекты лекарственного средства, а также, в идеальном случае, обеспечивается синергизм действия, что позволяет существенно снизить дозу, упростить процедуру применения лекарства и понизить его стоимость. ГК является идеальным полимером для создания систем доставки лекарственного вещества, так как является полностью биосовместимым, нетоксичным, неиммуногенным и полностью биодеградируемым полимером [1].

Дифлунизал и тафамидис - лекарственные средства с клинически доказанной эффективностью для лечения амилоидоза сердца [2]. Дифлунизал не был одобрен для лечения транстиретиновой семейной амилоидной полинейропатии, так как обладает рядом побочных эффектов [3]. К тому же, дифлунизал плохо растворим в воде, что приводит к неблагоприятным фармакокинетическим профилям. Тафамидис используется в клинической практике для лечения транстиретинового амилоидоза с кардиомиопатией. Он был одобрен для лечения этой формы заболевания в США в 2019 г. и в Европейском Союзе в 2020 г. В США одобрено два препарата: тафамидис меглумин (Виндакель) и тафамидис (Виндамакс).

В ходе работы была исследована динамическая вязкость водно-органического раствора гиалуроновой кислоты с концентрацией полимера 1,9 масс.% и растворов с добавлением дифлунизала и тафамидиса в соотношении ГК:БАВ 7,6:1 (по массе). Также была изучена кинетика высвобождения дифлунизала и тафамидиса из полимерной матрицы для растворов с различной концентрацией активного вещества.

При исследовании динамической вязкости водно-органического раствора гиалуроновой кислоты с концентрацией полимера 1,9 масс.% и растворов с добавлением дифлунизала и тафамидиса в соотношении ГК:БАВ 7,6:1 (по массе) установлено, что с увеличением скорости сдвига и с увеличением температуры динамическая вязкость уменьшается; а с увеличением скорости сдвига при разных температурах динамическая вязкость стремится к одному значению. При добавлении тафамидиса и дифлунизала в раствор ГК происходит увеличение динамической вязкости, причём, в случае с тафамидисом увеличение вязкости более значительное. При увеличении температуры вязкость раствора, содержащего дифлунизал, увеличивается сильнее.

Исследование реологических свойств получаемых матриц является неотъемлемой частью разработки и дальнейшего развития систем доставки лекарственных препаратов. Изучив реологические свойства данных растворов, можно также спрогнозировать возможность электроформования нановолокон из исследуемых растворов [4]. Кроме того, данные о реологических свойствах могут служить методом контроля качества и стабильности получаемых систем.

Результаты анализа профиля высвобождения БАВ показывают, что, независимо от дозировки, кинетика высвобождения тафамидиса и дифлунизала во всех образцах одинакова, процент высвобождения аналита для всех дозировок в последней анализируемой точке превышает 90%.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, номер проекта 21-74-20093.

Литература

1. Vasvani S., Kulkarni P., Rawtani D. Hyaluronic acid: A review on its biology, aspects of drug delivery, route of administrations and a special emphasis on its approved marketed products and recent clinical studies // International journal of biological macromolecules. 2020. V. 151. P. 1012-1029.
2. Sekijima Y. Recent progress in the understanding and treatment of transthyretin amyloidosis // Journal of clinical pharmacy and therapeutics. 2014. V. 39, №. 3. P. 225-233.
3. Sekijima Y., Dendle M.A., Kelly J.W. Orally administered diflunisal stabilizes transthyretin against dissociation required for amyloidogenesis // Amyloid. 2006. V. 13, №. 4. P. 236-249.
4. Снетков П.П., Захарова К.С., Ганзий М.И., Морозкина С.Н., Олехнович Р.О., Успенская М.В. The study of the physical properties of aqueous-organic hyaluronan electrospinning solutions // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2020. № 55. С. 16-21.

УДК 666.97:691.322

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОМАГНИТНОЙ АКТИВАЦИИ РАСТВОРА СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА С-3 НА ПРОЦЕССЫ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В МЕЛКОЗЕРНИСТОМ БЕТОНЕ

Акулова М.В.[1], Слизнева Т.Е.[1], Соколова Ю.А.[2], Соколова А.Г.[2]
[1] Ивановский государственный политехнический университет
[2] Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет
E-mail:m_akulova@mail.ru

Ключевые слова: цемент, суперпластификатор, механомагнитная активация, метод динамического рассеяния света.

Среди повышенных требований к эксплуатационным свойствам бетонов и бетонных смесей важное место занимают сохранение подвижности смеси и прочностные показатели бетона. Экономичным способом управления свойствами бетона является жидкофазная активация, заключающаяся во внешнем энергетическом воздействии на воду затворения, содержащую функциональную добавку. Например, известен положительный эффект магнитной обработки воды затворения: повышается механическая прочность и долговечность. После механомагнитной активации (ММА) надмолекулярная структура раствора должна измениться в сторону увеличения внутренней энергии. Зерна цемента более интенсивно взаимодействуют с активными центрами модификатора, а также подвергаются спонтанным «атакам» квантов энергии, излучаемых при релаксации активированных структур воды.

Исследованы структура и свойства цементных смесей с добавкой суперпластификатора С-3, представляющего собой смесь полиметиленполинафталинсульфонатов натрия (ПНС). Активация проводилась в кавитационном аппарате роторного типа, на выходе которого располагался постоянный магнит с коэрцитивной силой 140кА/м для стабилизации фракционного состава дисперсной фазы в обрабатываемой жидкости. Частота вращения ротора активатора – 3600об/мин. Обрабатывали водный раствор С-3 в течение 1-3 минуты. Затем определили показатели относительной интенсивности светорассеяния, относительного числа и объема дисперсных частиц. Активированная жидкость использовалась для приготовления цементной пасты и бетонной смеси.

ММА позволяет повысить прочность бетона при сжатии на 21% при содержании С-3 в количестве 0,005%.

Механизм влияния ММА на фазовый состав цементного камня исследован методом дифференциально термического и термогравиметрического анализов. Установлено, что в цементном камне на растворе С-3, активированном в течение 2 минут, образуется максимум гидросиликатов кальция при наименьшем количестве портландита. Это свидетельствует о наиболее полной гидратации цемента и прочном связывании кальция в цементной матрице.

Таким образом, можно сделать вывод: применение механомагнитной активации растворов ПНС привело к появлению наноразмерных фракций. Использование активированного раствора ПНС в качестве пластифицирующей добавки позволило увеличить подвижность бетонной смеси и прочность бетона при значительном снижении количества вещества добавки в жидкости затворения.

Использование активированной жидкости затворения, содержащей С-3, способствует образованию большего количества C-S-H геля в цементном камне за счет лучшего связывания кальция.

Применение механомагнитной активации позволяет изменить степень дисперсности твердого компонента добавки, повысить долю нанополимерных волокон, регулируя таким способом межфазное взаимодействие в цементной системе и обеспечивая усиление технологических эффектов добавки.

Литература

1. Баженов Ю.М. Пути развития строительного материаловедения: новые бетоны //Технологии бетонов.- 2012.- № 3-4.- С. 39-43.
2. Изотов В.С., Ибрагимов Р.А. Бетоны с добавками гиперпластификаторов // Наука и современность.- 2010. С. 135-141.
3. Батраков В.Г. Модификаторы бетона: новые возможности и перспективы// «Строительные материалы». 2006. № 10. С. 4-7 (Batrakov V.G. // Russian Journal Construction Materials. 2006. N 10. P. 4-7) Батраков, В.Г. Теория и перспективные направления работ в области модифицирования цементных систем / В.Г. Батраков // Цемент и его применение. — М., 1999.-№11-12.-С. 14-19.

УДК 691.32, 691.342

КОМПОЗИТ БЕТОН-ОТХОДЫ ПВХ-TIO_2

Сокольникова С.Р., Пузатова А.В.
Балтийский федеральный университет им. И. Канта
E-mail:sokolsofy@mail.ru

Ключевые слова: полимербетон, пластиковые отходы, фотокаталитический бетон, фотокатализатор, ПВА.

Бетон – один из наиболее распространенных строительных материалов, отличающийся невысокой стоимостью и универсальностью применения. Известно, что около 70-80% объема данного материала составляют заполнители [1]. При использовании натуральных заполнителей, таких как песок, щебень и гравий, бетонная промышленность требует больших энергозатрат для добычи этих материалов. В связи с этим актуальным представляется метод замещения части натуральных заполнителей на пластиковые отходы, что приведет к снижению выбросов CO_2 и снижению скорости истощения ресурсов. Более того, использование пластика в бетоне один из доступных методов повторного использования различных видов полимерных отходов, так как конструкции из бетона имеют длительный срок службы и в дальнейшем могут быть переработаны и заново использованы как заполнитель [2].

В качестве заместителя части натурального заполнителя в бетоне могут быть эффективно использованы измельченные отходы ПВХ из-за их физико-химических свойств и доступности в связи с высокой сложностью химической переработки. Для окружающей среды опасность ПВХ также выше, чем других полимеров из-за наличия хлора [3]. В качестве заполнителей могут быть использованы дробленые ПВХ панели, двери, оконные профили, трубы, листы, упаковки и другие изделия.

В настоящей работе были изготовлены образцы бетона с замещением 20% песка по объему на измельченные отходы размером 0,2-1,5 см ПВХ панелей. Также были изготовлены образцы с добавлением ПВА в количестве 10% от массы цемента с отходами ПВХ. Перед изготовлением образцов на металлические формы для бетона был нанесен порошок фотокатализатора TiO_2 для придания фотозащитных и фотокаталитических свойств бетону.

Целью настоящей работы является исследование подвижности полученных смесей, прочности при изгибе и сжатии разработанных композитов на 7-ые сутки твердения, при этом образцы твердели во влажной среде только первые двое суток.

В результате проведенных экспериментов установлено, что при замещении 20% песка отходами ПВХ происходит наибольшее снижение подвижности смеси со 110 мм для контрольного образца до 104 мм для образца с ПВХ, однако при добавлении ПВА в отходы ПВХ происходит увеличение подвижности до минимального значения 106 мм, требуемого по ГОСТ 310.4-81.

Снижение прочности при изгибе композита бетон-отходы ПВХ-TiO_2 не зафиксировано. Композит с добавлением ПВА показал увеличение прочности на 6,3%. При испытаниях на сжатие установлено снижение прочности композита бетон-отходы ПВХ-TiO_2 на 21,7%. При добавлении в композит ПВА прочность при сжатии снизилась на 34,6% относительно прочности контрольного образца.

Стоит отметить, что пластинки ПВХ были достаточно равномерно распределены по сечениям образцов, при этом большая часть пластинок ПВХ была параллельна горизонтальной плоскости образца, что может быть результатом вибрационного уплотнения при его изготовлении. В связи с тем, что частицы ПВХ обладали достаточно большим размером 0,2-1,5 см и формой пластин, вероятна зависимость прочности бетона при нагрузке от расположения пластинок ПВХ в образце.

Таким образом, при добавлении ПВА в композит бетон-отходы ПВХ-TiO_2 увеличивается прочность при изгибе. Для увеличения прочности композита при сжатии необходим подбор подходящей концентрации ПВА, а также условий твердения. Необходимо отметить, что в составе бетонных смесей будет экологически и экономически эффективно использование ПВА отходов лакокрасочной промышленности. Для защиты поверхности подобного композита от воздействия УФ-света и придания ему фотокаталитических свойств предлагается использовать фотокатализатор TiO_2.

Литература

1. Sadat-Shojai, M. Recycling of PVC wastes / M. Sadat-Shojai, G.-R. Bakhshandeh // Polymer Degradation and Stability. – 2011. – Vol. 96, № 4. – P. 404–415.
2. Craciun, V. Effect of Mixing Method and Polyvinil Acetate Addition on the Mechanical Properties of Concretes with Recycled Concrete Aggregates [Electronic resource] / V. Craciun, D. Voinitchi, A. Badanoiu, R. Voinitchi // Revista de Chimie. – 2017. – Vol. 68, № 7. – P. 1528-1531.
3. Mohammed, A. A. Some properties of concrete with plastic aggregate derived from shredded PVC sheets [Electronic resource] / A. A. Mohammed, I. I. Mohammed, S. A. Mohammed // Construction and Building Materials. — 2019. — Vol. 201. — P. 232-245

УДК 547.16

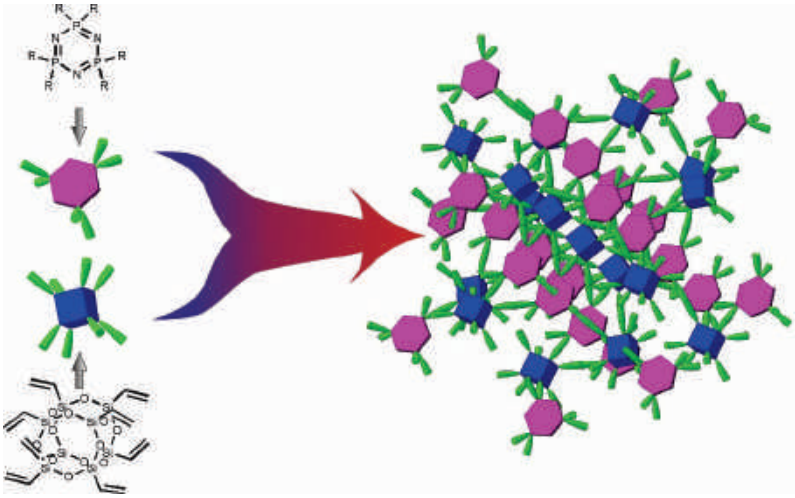
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОРИСТЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОФОСФАЗЕНОВЫХ И СИЛСЕСКВИОКСАНОВЫХ МОНОМЕРОВ

Солдатов М.А., Чернышева А.И., Карпова Е.А., Терентьева Д.А.
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
E-mail: soldat89.89@gmail.com

Ключевые слова: фосфазены, органосилсесквиоксаны, пористые материалы, адсорбция, катализ.

Пористые материалы находят широкое применение в таких областях как водоочистка, мембранные технологии, сенсоры, гетерогенный катализ и т. д. Одним из перспективных методов создания таких материалов является получение сверсшитых полимеров, когда в качестве мономеров выступают жёсткие молекулы, которые препятствуют сегментальным движениям, приводящим к коллапсу пор. В качестве перспективных мономеров для таких материалов могут использоваться полиэдральные органосилсесквиоканы [1], как правило с кубической структурой молекулы. За счёт своей гибридной органо-неорганической структуры данные соединения обладают высокой химической и термической стойкостью и могут быть функционализированы путём различных реакций органической химии. За счёт жёсткой кубической структуры подобные соединения могут образовывать высокопористые сверсшитые полимеры. С другой стороны, циклофосфазены также обладают гибридной природой и являются перспективными мономерами для пористых полимерных материалов. Помимо этого, атомы азота в фосфазеновой цепи обладают ярко выраженными свойствами оснований Льюиса, что может быть перспективным в таких областях как катализ, адсорбция, координационные соединения и т. д. [2-5]

В данной работе был получен ряд пористых полимеров на основе силсесквиоксановых и циклофосфазеновых мономеров. Показана перспективность полученных продуктов в качестве адсорбентов и основных катализаторов.



Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 22-23-00767).

Литература

1. Soldatov M., Liu H. Hybrid porous polymers based on cage-like organosiloxanes: synthesis, properties and applications // Progress in Polymer Science. – 2021. – Vol. 119, – P. 101419.
2. Wang Y., Yang N., Soldatov M., Liu H. A novel phosphazene-based amine-functionalized porous polymer with high adsorption ability for I2, dyes and heavy metal ions. Reactive and Functional Polymers. – 2022. – Vol. 173, – P. 105235.
3. Soldatov M., Wang Y., Liu H. Preparation of Porous Polymers Based on the Building Blocks of Cyclophosphazene and Cage-like Silsesquioxane and Their Use as Basic Catalysts for Knoevenagel Reactions. Chemistry – Asian Journal. – 2021. – Vol. 16. – P. 1901-1905.
4. Wang Y., Soldatov M., Wang Q., Liu H. Phosphazene functionalized silsesquioxane-based porous polymers for absorbing I2, CO2 and dyes. Polymer. – 2021. – Vol. 218. – P. 123491.
5. Soldatov M., Liu H. A POSS-Phosphazene Based Porous Material for Adsorption of Metal Ions from Water. Chemistry – Asian Journal. – 2019. – Vol. 14. – P. 4345-4351.

УДК 541.64

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ НЕСИММЕТРИЧНОГО 3,4-ОКСИДИАНИЛИНА

Солдатова А.Е.[1], Цегельская А.Ю[1]., Монахова К.З[1]., Бурть Е.С.[2], Плиско Т.В[2]., Кузнецов А.А[1].
[1] Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
[2] Институт физико-органической химии НАН Беларуси
E-mail: soldatova.anastasia92@gmail.com

Ключевые слова: полиимиды, поликонденсация в активной среде, термопласты, мембраны для первапорации.

Ароматические полиимиды – класс полимеров, обладающих набором уникальных свойств, таких как высокие термо-, теплостойкость, радиационная стойкость, высокие механические свойства, широкий диапазон температуры эксплуатации (от криогенных до 400 °С) и т.д. Однако, в тоже время, вследствие жесткой структуры и сильных межмолекулярных взаимодействий ароматические полиимиды обладают существенными недостатками – плохая растворимость в органических растворителях и высокая вязкость расплава, а также высокие температуры при переработке [1].

Таким образом, актуальными задачи в области полиимидной химии являются поиск новых структур, а именно, синтез и использование новых мономеров, для нахождения определённого баланса, при котором при сохранении уникальных свойств ароматических полиимидов материал будет обладать термопластичностью, то есть с возможностью переработки в объемное изделие через расплав.

В настоящей работе была синтезирована и охарактеризована серия ароматических полиимидов на основе несимметричного коммерчески доступного диамина – 3,4-оксидианилина и различных диангидридов тетракарбоновых кислот, как с гибкими, так и с жесткими фрагментами. Полиимиды были получены методом высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты [2]. Все полученные полимеры были охарактеризованы различными методами, структура доказана ИК- и ^{1}Н-спектроскопией, термические свойства методами ДСК, ТМА и ТГА и т.д. На основе синтезированных полиимидов, растворимых в органических растворителях, были получены мембраны для разделения водно-спиртовых смесей методом первапорации.

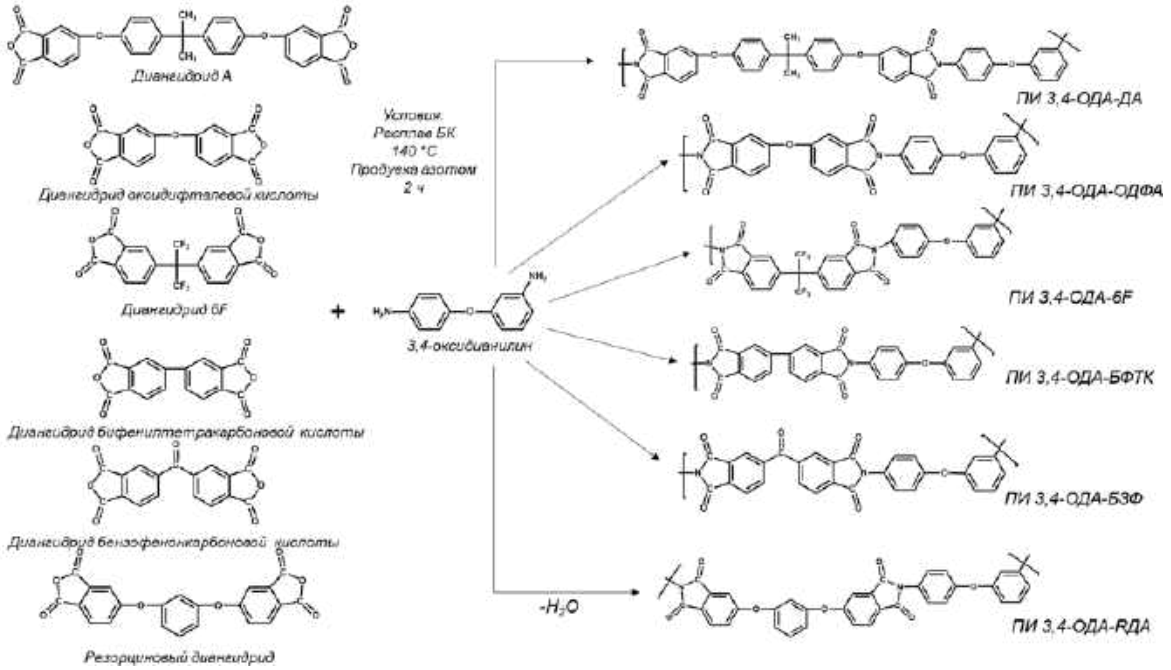


Рисунок 1. Схема синтеза полиимидов, на основе 3,4-оксидианилина

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 20-53-04022 и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, грант №Х21РМ-058.

Литература

1. Михайлин, Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / М.Ю. Михайлин. – Санкт-Петербург: Профессия, 2006. – 624 с.
2. Kuznetsov A. A. One-pot polyimide synthesis in carboxylic acid medium // High Performance Polymers. – 2000. – Т. 12. – №. 3. – С. 445.

УДК 66.03

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПОТОКОВ В ЗАКРЫТОЙ КАМЕРЕ FDM 3D ПРИНТЕРА С КИНЕМАТИКОЙ DELTA BOT

Соловьев А.А.
МИРЭА - Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
E-mail: mongousse2@yandex.ru

Ключевые слова: теплообмен, аддитивные технологии, 3D печать, послойное наплавление, компьютерное моделирование.

Оборудование для 3D печати по технологии FDM с каждым годом позволяет работать с более сложными в переработке материалами. Известны работы, использующие доработанные 3D принтеры бюджетного сегмента для печати высокотемпературными пластмассами.[1-3]. Модернизация 3D принтера, как правило, включает в себя создание закрытой камеры 3D принтера и ее подогрев [1-2, 4].

Во всех вышеперечисленных исследованиях, кроме [1], исследуются вопросы, связанные с процессами, происходящими в печатающей головке 3D принтера. При этом крайне мало внимания уделено вопросу средней температуры внутри камеры принтера, которая влияет на свойства получаемых изделий.

Целью работы стало установление распределения температур в закрытой камере 3D принтера 3DQ Mini с кинематикой delta bot. В начале было проведено численное моделирование распределения температур в закрытой камере 3D принтера, затем распределение температур было определено экспериментально. Результаты приведены на рисунках 1-4.

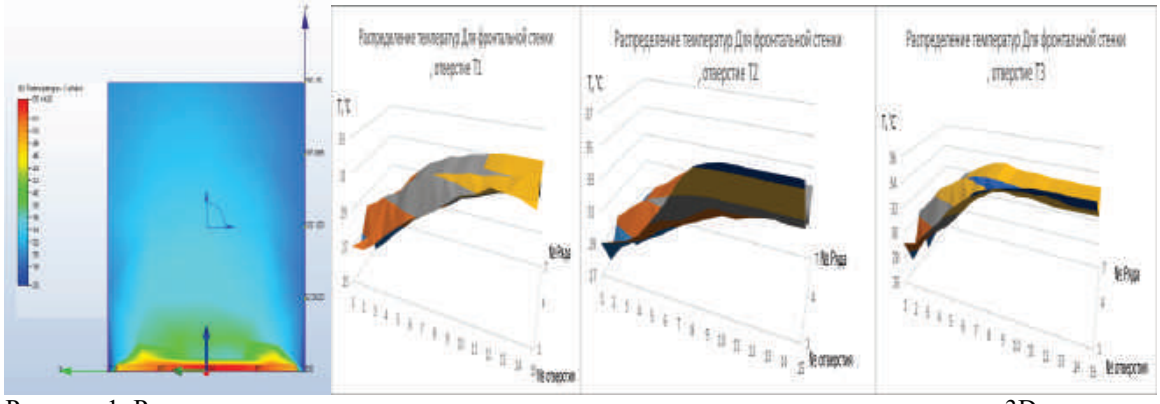


Рисунок 1. Результаты численного моделирования распределения температур в камере 3D принтера.
Рисунок 2-4. Распределение температур в камере 3D-принтера для фронтальной стенки, отверстия T1 (Рисунок 2), T2 (Рисунок 3), T3 (Рисунок 4).

Из рисунка 1 видно, что наиболее нагретыми являются первые 3-5 мм объема камеры. Далее температура снижается, а, следовательно, увеличивается переохлаждение, что негативно будет влиять на свойства получаемых деталей.

Из рисунков 2,3,4 видно, что температура в камере принтера изменяется от стенки (отверстие №1) к середине принтера (отверстие № 15). Наибольшая температура наблюдается в отверстии №2, которое ближе всех находится к нагреваемой зоне, следовательно, именно посередине быстрее всего происходит нагрев. Сравнивая рисунки 2 и 4 можно увидеть, что в правой части принтера (исходя из рисунка 2) температура немного выше. Это позволяет сделать вывод о наиболее выгодном расположении детали при печати в данном принтере. На каждом из рисунков можно наблюдать локальное понижение температуры в 4-5 рядах. Это объясняется охлаждением печатающей головки принтера, так как в головке находится вентилятор, направляющий поток воздуха в радиатор.

Литература

1. Skrzypczak, N. G., Tanikella, N. G., & Pearce, J. M. Open source high-temperature RepRap for 3-D printing heat-sterilizable PPE and other applications. HardwareX, 2020, V.8. p. 1-40. doi:10.1016/j.ohx.2020.e00130
2. Jerez-Mesa R., Travieso-Rodriguez J.A., Corbella X, Busque R., Gomez-Gras G. Finite element analysis of the thermal behaviour of a RepRap 3D printer liquefier//Mechatronics 2016, V. 000, p. 1-8. https://doi.org/10.1016/j.mechatronics.2016.04.007
3. Bellini A., Gu¨c¸eri S., Bertoldi M. Liquefier Dynamics in Fused Deposition//J. Manuf. Sci. Eng. May 2004, V. 126, Iss. 2, p. 237-246. https://doi.org/10.1115/1.1688377
4. Pandey A., Pradhan S.K. Investigations into Complete Liquifier Dynamics and Optimization of Process Parameters for Fused Deposition Modelling// Materials Today: proceeding 2018, V. 5, p. 12940-12955. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.02.279

УДК 541.64:541.14:539.199

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНОВ И КРАСИТЕЛЕЙ

Соловьева А.Б., Курьянова А.С.
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
E-mail: ann.solovieva@gmail.com

Ключевые слова: фотосенсибилизаторы, антибактериальная фотодинамическая терапия, флуороновый краситель, порфирины, активность.

Флуоресцентная диагностика (ФД) и фотодинамическая терапия (ФДТ) являются современными, интенсивно развивающимися методами диагностики и лечения злокачественных новообразований. Метод ФДТ основан на избирательном накоплении в опухолевой ткани фотосенсибилизатора (ФС), способного при локальном воздействии света с длиной волны, соответствующей его максимуму поглощения, генерировать цитотоксические агенты, вызывающие гибель опухолевых клеток. В последние годы было показано, что ФС могут накапливаться в патогенных клетках бактерий и грибов и ФДТ стали применять при лечении длительно незаживающих ран, инфицированных ожогах, трофических язвах. Опыт применения первых фотосенсибилизаторов в клинической практике позволил сформулировать требования к «идеальному» фотосенсибилизатору, включающие биологические, фотодинамические и химико-технологические критерии. Прежде всего, это однородность и воспроизводимость химического состава; низкая темновая токсичность; высокая селективность накопления в опухолях и быстрое выведение из нормальных тканей; поглощение в «оптическом окне» прозрачности биологических тканей; высокий квантовый выход продукции синглетного кислорода. Несмотря на то, что в последние десятилетия были синтезированы десятки веществ, обладающих фотосенсибилизирующими свойствами, многие из них имеют существенные недостатки: сложный неоднородный химический состав; длительное удержание в организме, что является причиной выраженной кожной фототоксичности; относительно невысокая селективность накопления в опухолевой ткани; поглощение в диапазоне длин волн 600–700 нм с низким коэффициентом экстинкции, что позволяет достигнуть при проведении ФДТ биологической эффективности в ткани лишь на небольшой глубине. В связи с этим разработка новых фотосенсибилизаторов по-прежнему остается актуальной задачей. Как потенциальные фотосенсибилизаторы, активно исследуются соединения различных химических классов: прежде всего, ароматические циклические полиамины, содержащие многоконтурную сопряженную систему, в основе которой лежит 16-ти членный макроцикл с замкнутой сопряженной системой – порфирины и их аналоги, хлорины, бактериохлорины, тетраазапорфирины, фталоцианины, а также красители, не относящиеся к указанным циклическим полиаминам. Это, в частности, флуороновые красители – бенгальский розовый и метиленовый синий (МС). Эти ФС обладают такой же, как порфирины и хлорины, высокой активностью в генерации синглетного кислорода, (квантовый выход ФΔ =0,75-0,76), более доступны, чем фотодитазин (водорастворимая соль хлорина е6), но плохо растворимы в воде и проявляют собственную бактерицидную активность (что традиционно используются в медицинской практике). Следует отметить, что в настоящее время возникло понимание того, что ФДТ должна подразумевать не только фотоиндуцируемые воздействия на патологические ткани с некрозом или апоптозом пораженных клеток, но и целенаправленное инициирование эффективной динамики последующих регенеративных процессов грануляции и эпителизации тканей. Такие процессы инициируются, в том числе, иммунной системой организма в тканях, приграничных с патологически развивающимися тканями пораженных объектов. И задача ФДТ должна состоять в выборе оптимальных режимов фотодинамических воздействий на патологические ткани, чтобы регенеративные системы организма могли проявлять свою активность в полной мере. Именно по этой причине уровень энергетических воздействий при ФДТ пораженных объектов следует минимизировать до определенного уровня, чтобы инициировать, но не подавлять возможности регенеративных систем организма. Контролируемое понижение уровня световых воздействий при АФДТ означает снижение концентрации фотосенсибилизаторов, что крайне важно и для снижения фототоксичности таких соединений. С этих позиций в сообщении на основании результатов, полученных в предшествующих работах, будет проанализированы фотосенсибили-зирующие свойства порфиринов (гидрофобных и водорастворимых) и красителей в фотогенерации активных форм кислорода (АФК), в том числе, в присутствии амфифильных полимеров, которые, как было показано, повышают активность ФС, что позволит предположить, какие именно процессы активи-руют такие ФС в условиях фотовозбуждения при воздействии на патологические клетки и ткани.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № № 20-32-90097/20).

УДК 544.23.057

ВЛИЯНИЕ ПРИСУТСТВИЯ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА РАВНОВЕСНУЮ СТЕПЕНЬ НАБУХАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ СУПЕРАБСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Сорокин А.В.[1,2,3], **Юдин Н.Е.**[3], **Лавлинская М.С.**[1,2,3]
[1] *Воронежский государственный университет инженерных технологий*
[2] *Севастопольский государственный университет*
[3] *Воронежский государственный университет*
E-mail: andrew.v.sorokin@gmail.com

Ключевые слова: композиционные суперабсорбенты, пластификация, равновесная степень набухания.

Композиционные суперабсорбенты (КСАП) представляют собой гидрогели, способные поглощать и удерживать количества воды в сотни раз превосходящие собственную массу, сочетающие в себе как синтетические, так и биодеградируемые звенья. Очевидным преимуществом соединений этого класса над синтетическими аналогами является их большая экологичность за счет присутствия фрагментов, способных разлагаться под действием окружающей среды. Однако КСАП уступают синтетическим аналогам в своей ключевой характеристике – способности поглощать воду, численно характеризуемой равновесной степенью набухания. Для решения этой проблемы нами ранее было предложено использование пластификатора дибутилсукцината, способного повысить на 51 % равновесную степень набухания композиционных суперабсорбентов на основе натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы [1, 2].

В связи с этим целью настоящей работы является исследование влияния присутствия пластификатора дибутилмалата на равновесную степень набухания композиционного суперабсорбента на основе натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы.

Композиционные суперабсорбенты с различным содержанием натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ 75В, степень замещения 0.7) получали согласно методике, описанной в [1], с внесением дибутилмалата после окончания синтеза. Равновесную степень набухания, Q_e, определяли гравиметрическим методом в дистиллированной воде при температуре 25±2 ˚С.

В результате проведенных исследований установлено, что присутствие дибутилмалата в исследуемых концентрациях (2-10 % масс.) приводит к снижению равновесной степени набухания КСАП, содержащих 10 и 20 % масс. натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы, по сравнению с полимером, не содержащим добавок. Более того, с увеличением содержания сложного эфира наблюдается рост убывания значений Q_e. Дибутилмалат – сложный эфир гидроксибутандиовой кислоты – отличается от дибутилсукцината присутствием гидроксильной группы в составе молекулы. По-видимому, введение соединения, содержащий дополнительный центр для образования водородных связей, структурирует пространственную стеку композиционного суперабсорбента и образует дополнительные внутримолекулярные связи. Эти факторы затрудняют взаимодействие сорбционных центров суперабсорбента с молекулами воды, что сказывается на величине равновесной степени набухания.

Таким образом, установлено, что присутствие дибутилмалата в количестве 2-10 % масс., в отличие от схожего по строению дибутилсукцината, снижает равновесную степень набухания композиционных суперабсорбентов, содержащих 10 или 20 % масс. натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук, номер гранта МК-2517.2022.1.3

Литература

1. Sorokin A., Sukhanov P., Popov V., Kannykin S., Lavlinskaya M. A new approach to increasing the equilibrium swelling ratio of the composite superabsorbents based on carboxymethyl cellulose sodium salt. // Cellulose. – 2022. – Vol. 29, No. 8. – P. 159-173.
2. Сорокин А.В., Лавлинская М.С. Влияние дибутилсукцината на равновесную степень набухания композитного суперабсорбента на основе карбоксимтеилцеллюлозы. // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XVII Международной научно-практической конференции. – Нальчик: Издательство «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», 2021. – С. 215.

УДК 544.777

ЛАТЕКС-СОДЕРЖАЩИЕ ЧЕРНИЛА ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРУЕМЫХ АКТЮАТОРОВ

Стаценко Т.Г.[1,2], Полежаев А.В.[1,2], Морозова С.М.[1]
[1] *Нацучно образовательный центр «Композиты России» МГТУ им. Баумана*
[2] *Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН*
E-mail:tatianastatsenko@yandex.ru

Ключевые слова: латексные наночастицы, наноколлоидные чернила, 3D-печать, актюатор.

Полимерные актюаторы могут менять свою форму или размер в ответ на такие раздражители, как электричество, тепло, свет, химические вещества или pH. Эти материалы находят широкое применение для мягкой мехатроники и робототехники. Данная работа направлена на создание актюатора с механической активацией (растяжение) с использованием методов экструзионной 3D-печати на основе латексных наночастиц (НЧ). Новизна данной работы заключается в получении нового типа чернил для экструзионной 3D-печати на основе положительно и отрицательно заряженных латексов, а также нового механизма актюации, в котором движение обусловлено паттернированием двух типов материалов, отличающихся механической релаксацией.

Для разработки двух типов чернил, а именно, обладающих высокоэластичными и малоэластичными механическими свойствами, методом эмульсионной полимеризации были получены латексы различной природы на основе сополимеров бутилакрилата (БуА) и винилацетата (ВА) в различных соотношениях (0,25-4) (рис. 1а). Диаметр НЧ на основе БуА/ВА варьируется от 54 до 82 нм в зависимости от содержания компонентов в системе, данные дзета-потенциала варьируются от -47 до -37 для отрицательно заряженных частиц и от +51 до +65 мВ для положительно заряженных частиц.

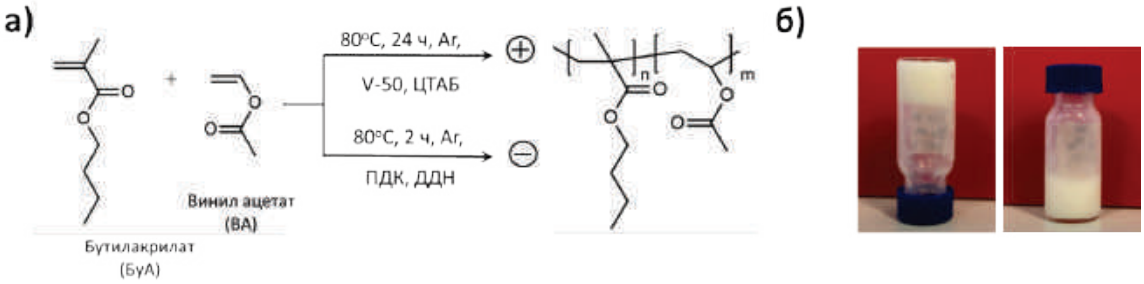


Рисунок 1. (а) – схема синтеза латексных НЧ на основе БуА и ВА, (б) – пример образования гелеобразной системы на основе латекса БуА/ВА (400 мкл,10вес%) 60/40, НКЦ (0,2 г, 10вес%) и (50 мкл, 10вес%) $Fe(ClO_4)_2$

Исследовано формированию пленок на основе полученных латексов. В зависимости от соотношения БуА/ВА в системе были получены пленки с эластичностью от 5 (низкое содержание БуА) до 400% (высокое содержание БуА). Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии температура стеклования полученных полимеров варьировалась от -44 до 35 ºС в зависимости от соотношения БуА/ВА.

Ранее нами было показано [1], что при комбинировании положительно и отрицательно заряженных НЧ формируются тиксотропные гели, перспективные для 3D-печати. Следующим этапом работы было исследование возможности получения тиксотропных гелей на основе полученных в данном исследовании НЧ. Показано, что смешивание положительно заряженных БуА/ВА НЧ и отрицательно заряженных БуА/ВА НЧ или отрицательно заряженной НКЦ в различных соотношениях приводит к образованию осадка, а не геля. Устойчивые гели удалось получить при добавлении к системе латексных НЧ и НКЦ солей двухвалентных металлов (рис. 1б). Тиксотропное поведение образованных гелей было подтверждено реологическими исследованиями. Механические свойства пленок, на основе полученных чернил могут контролироваться за счет природы латекса. На данный момент ведется оптимизация параметров печати для полученных чернил.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект №21-79-20113) и с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ.

Литература

1. Morozova S. M., Statsenko T.G., Ryabchenko E.O., Gevorkian A., Adibnia V., Lozhkin M.S., Kireynov A.V., Eugenia Kumacheva // Advanced Functional Materials. – 2021. – Т. 31. – №. 52. – С. 2105470.

УДК 544.015.4

НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫЕ РЕАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВ: ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ИНГИБИТОРЫ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА, КОРРОЗИИ И СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ ИЛИ КИНЕТИЧЕСКИЕ ПРОМОТОРЫ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ?

Стопорев А.С.[1,2], Павельев Р.С.[1], Гнездилов Д.О.[1], Зарипова Ю.Ф.[1], Виноградова С.С.[3], Семенов А.П.[2], Варфоломеев М.А.[1]

[1] Казанский федеральный университет
[2] РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
[3] Казанский национальный исследовательский технологический университет
E-mail: Andrey.Stoporev@kpfu.ru

Ключевые слова: газовые гидраты, кинетические ингибиторы образования гидратов, водорастворимые полиуретаны, ингибиторы коррозии, промоторы гидратообразования.

Смещение добычи природного газа в северные регионы приводит к возрастанию актуальности проблемы предотвращения образования газовых гидратов. Данные вещества представляют собой нестехиометрические кристаллические соединения, состоящие из гостевых молекул – газов, встроенных в полости каркаса, сформированного молекулами воды [1]. Агломерация частиц гидратов приводит к образованию гидратных пробок, что затрудняет добычу газа, и может стать причиной техногенной аварии. В основе решения этой проблемы лежит использование специальных химических реагентов – ингибиторов образования гидратов.

В настоящее время широко используются термодинамические ингибиторы гидратообразования, такие как метанол, этиленгликоль и другие. При высоких концентрациях они снижают температуру гидратообразования, но наносят ущерб окружающей среде и повышают риск аварийного возгорания. Основной альтернативой термодинамическим ингибиторам гидратообразования являются кинетические ингибиторы — класс ингибиторов малой дозировки. Помимо замедления процессов нуклеации и роста гидратов некоторые из них могут оказывать антикоррозионное действие [2].

В данной работе был разработан ряд реагентов комплексного действия – водорастворимых полиуретанов. Было показано, что правильный подбор бифункциональных мономеров позволяет сочетать в полимерах хорошую антикоррозионную активность при сохранении высоких антигидратных свойств, причем некоторые из них также проявляют свойства ингибиторов солеотложения. Выявлено, что полиуретаны на основе N-бутилэтаноламина, а также комбинации мономеров N-бутилдиэтаноламина и производных глутаминовой кислоты замедляют нуклеацию и рост метан-пропанового гидрата как в динамических, так и в статических условиях. Антигидратная активность этих соединений не уступает коммерческим ингибиторам Luvicap 55W и Luvicap EG (полимеры на основе N-виниллактама). Полиуретан на основе N-бутилдиэтаноламина и глутаминовой кислоты обладает умеренными антикоррозионными свойствами по сравнению с коммерческим ингибитором коррозии Armohib CI-28. Кроме того, фрагмент глутаминовой кислоты придает полимеру свойства ингибитора образования карбонатных и сульфатных отложений (качественный тест). В то же время полиуретаны на основе амидов диэтаноламина и карбоновых кислот (бутановой и гексановой) оказали промотирующий эффект на процесс роста гидрата. Данные реагенты могут быть полезны при разработке гидратной технологии утилизации попутного нефтяного газа. Таким образом, тщательная модификация полиуретанов может позволить разработать как единую молекулу, которая объединяет свойства трех типов нефтепромысловых реагентов – кинетических ингибиторов образования гидратов природного газа, коррозии и солеотложения, так и эффективные промоторы образования гидратов для решения задач утилизации парниковых газов.

Благодарность
Работа проводилась в рамках Программы стратегического академического лидерства Казанского федерального университета (ПРИОРИТЕТ-2030) при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-55-20010.

Литература

1. 1. Manakov A.Y., Stoporev A.S. Physical chemistry and technological applications of gas hydrates: topical aspects // Russian Chemical Reviews. – 2021. – V. 90. – № 5. – P. 566-600.
2. 2. Sheng Q., Silveira K.C.., Tian W., Fong C., Maeda N., Gubner R., Wood C. D. Simultaneous hydrate and corrosion inhibition with modified poly (vinyl caprolactam) polymers // Energy & Fuels. – 2017. – V. 31. – № 7. – P. 6724-6731.

УДК 621.792

ИННОВАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ АДГЕЗИВНОЙ СБОРКИ ИЗДЕЛИЙ ПЕРЕМЕННОГО СЕЧЕНИЯ

Субханкулов Р.М., Игнатов А.В.
Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана
E-mail: subtem@rambler.ru

Ключевые слова: машиностроение, полимер, обогрев, технология, автоматизация, сборка.

Ежегодно растет потребление композитов в машиностроительном производстве. Быстрый рост требует значительного снижения трудоемкости процесса изготовления и уменьшения производственного цикла. С этой целью разрабатываются различные решения, которые позволяют автоматизировать этапы технологического процесса. В последнее время получили особенное развитие различные роботизированные комплексы по выкладке, позволяющие выполнять этап нанесения предварительно пропитанного упрочняющего волокна, используя контактную роликовую головку, которая перемещается с помощью манипулятора по сложной поверхности формообразующей оправки. Выкладочная головка оснащается различными системами для более качественной выкладки без остановок: инфрокрасным нагревателем, автоматическим резаком и т. д.

Инновационное решение авторов состоит в применении горячей направленной струи из форсунки при выкладке в качестве бесконтактного средства, замещающего ролик, и позволяющего обойти его недостатки.

Цель работы – разработка оригинального технологического метода и технологической оснастки, позволяющих повысить стабильность качественных характеристик и снизить трудоемкость изготовления многослойных изделий переменного сечения из полимерных композиционных материалов.

Научная новизна исследования состоит в выявлении закономерностей выполнения и управления технологическим процессом изготовления композиционных изделий переменного сечения.

Практическая значимость исследования заключается в предложении оригинального технологического метода изготовления композиционных изделий переменного сечения, разработке методик управления характеристиками метода и технологической отработки конструкции регулируемых изделий переменного сечения.

Внедрение результатов исследования позволит расширить возможности по применению современных композиционных материалов при изготовлении элементов пространственно сложной геометрической формы.

Расчет основных конструктивных элементов инновационного оборудования, реализующего метод производится по оригинальной методике, позволяющей последовательно выявлять основные параметры проектируемой оснастки, обеспечивающей заданные технологические режимы.

Предложенная методика расчета основных конструктивных элементов прототипа оборудования, состоящая из 5 этапов, позволяет последовательно рассчитывать основные параметры оснастки, обеспечивающие заданные технологические режимы. Методика универсальная и может быть использована при расчете линейки оборудования для бесконтактной выкладки изделий с требуемыми для заказчика показателями.

Литература

1. Козлов Г.В. , Долбин И.В. Сравнительный анализ эффективности графена в армированнии полимерных нанокомпозитов // Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62. – № 8. – С. 1240-1243.
2. Ignatov, A. V., & Subkhankulov, R. M. (2021, February). Developing a technology for the automated manufacturing of composite products with a variable cross-section. In AIP Conference Proceedings (Vol. 2318, No. 1, p. 150034). AIP Publishing LLC.
3. Ren, F., Yu, Y., Cao, M., Li, Y., Xin, C., & He, Y. (2017). Effect of pneumatic spreading on impregnation and fiber fracture of continuous fiber-reinforced thermoplastic composites. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 36(21), 1554-1563.
4. Ignatov, A., & Subkhankulov, R. (2019). Eco-friendly technology of manufacturing complex products made of composites. In E3S Web of Conferences (Vol. 140, p. 02004). EDP Sciences.
5. Kang, C., Shi, Y., Yu, T., Zhao, P., Deng, B., Chen, Z., & Zhang, H. (2018). Experimental investigation of
6. Субханкулов Р.М., Игнатов А.В. Разработка классификации полимерных изделий переменного сечения / Р. М. Субханкулов, А. В. Игнатов// Сборка в машиностроении, приборостроении. – 2018. №12. С. 531-536.

УДК 691.175.2

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Суриков П.В., Фам К.З.
МИРЭА – Российский технологический университет
E-mail: mitht.plastmassy@yandex.ru

Ключевые слова: полиэтилен, стеклянные микрошарики, полимерные композиционные материалы, относительная вязкость, реологические свойства при растяжении, релаксация.

Основным фактором, определяющим характеристики процесса переработки полимерных композиционных материалов (ПКМ), являются реологические свойства их расплавов. Решение задач, связанных с изучением реологического поведения композиций, является актуальной темой, которая позволяет расширить спектр методов управления процессами переработки и их технологическими свойствами.

Для описания реологических свойств расплавов ПКМ часто рассматривают простые математические модели, которые позволяют по заданному содержанию наполнителя оценивать значения вязкости расплавов композиций с точностью, достаточной для технологического применения. Для корректного выбора моделей и уточнения области их применимости в настоящей работе приведены результаты исследования методом капиллярной вискозиметрии реологических свойств расплавов ПКМ на основе полиэтилена низкого давления, содержащего стеклянные микрошарики. Показано, что зависимость относительной вязкости разбавленных, низконаполненных и средненаполненных композиций от содержания наполнителя хорошо описывается простой моделью Аррениуса. Данная модель позволяет построить обобщенную зависимость эффективной вязкости композиций от содержания наполнителя, в которой учитывается влияние напряжения сдвига [1].

Во многих процессах переработки полимеров, таких как, пневмовакуум-формование или экструзия пленок, реализуется течение растяжения (элонгационное течение) полимерного расплава. Для характеристики способности полимерного материала перерабатываться в пленки и волокна в режиме элонгационного течения была разработана методика оценки величины показателя растяжения расплава, заключающаяся в измерении времени достижения полимерным образцом заданной длины при растяжении в ванне с термостатирующей жидкостью при фиксированной постоянной нагрузке [2]. Данный показатель позволял дать объективную сравнительную оценку технологических свойств полимерного материала. Однако количественное описание процесса растяжения расплава требует реологические модели, в которых входит величина продольной вязкости. Для получения указанной информации реализуют режимы постоянного напряжения растяжения или постоянной скорости деформирования. С целью количественного описания процесса одноосного растяжения полимерного материала более простая в техническом исполнении методика растяжения расплавов полимерных материалов при фиксированной нагрузке в ванне с термостатирующей жидкостью была модифицирована.

На основе разработанной методики проведено исследование реологического поведения указанных выше ПКМ. Установлено, что процесс одноосного растяжения ПКМ может быть адекватно описан в рамках теорий, учитывающих высокоэластический потенциал деформирования. Определение показателей степенной аппроксимации получаемых экспериментально зависимостей напряжение растяжения – скорость растяжения дает возможность оценить параметры реологических моделей и получить величину продольной вязкости, несмотря на нестационарный режим деформирования.

По результатам исследования реологического поведения ПКМ на основе полиэтилена и стеклянных микрошариков, установлено, что зависимость эффективного значения относительной продольной вязкости от содержания наполнителя адекватно описывается экспоненциальной моделью Аррениуса. Продемонстрирована возможность учета влияния напряжения растяжения в обобщающей зависимости эффективной продольной вязкости ПКМ от содержания наполнителя. Показано, что процесс свободного сокращения образцов (релаксации деформации) после растяжения адекватно описывает модель Кольрауша.

Результаты проведенной работы могут быть применены при создании дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов на основе термопластов и разработке процессов их переработки.

Литература

1. Фам К.З., Суриков П.В. Реологические свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов на основе полиэтилена, содержащего стеклянные микрошарики // Пластические массы. – 2021, № 7–8. – С. 35-38.
2. Fridman M.L., Sevruk V.D. Extension of molten polymers. // Advances in Polymer Science, 1990. v. 93, P. 1 - 40.

УДК 547-326, 615.46

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОТЕНЦИАЛА БИОРАЗРУШАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ В КАЧЕСТВЕ ИМПЛАНТАТОВ И КЛЕТОЧНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ

Суханова А.А, Бояндин А.Н.
Сибирский государственный университет науки и технологий им. акад. М.Ф,Решетнева
E-mail: shumilova.ann@mail.ru

Ключевые слова:биополимеры, биосовместимость, полигидроксиалканоаты, бактериальная целлюлоза, хитозан, биомедицинские изделия

В работе представлен потенциал биоразрушаемых полимеров, а именно полигидрокиалканоатов, бактериальной целлюлозы и хитозана, а также композитов на их основе, в том числе в сочетании с антибактериальными препаратами и клетками, в качестве биомедицинских изделий для восстановления модельных дефектов костной ткани и дефектов кожных покровов.

Актуальность работы обусловлена высоким спросом на новые функциональные биоматериалы и высокотехнологичные имплантаты, раневые покрытия, клеточные носители для создания рынка отечественных изделий, в том числе с целью импортозамещения и удовлетворения существующих потребностей клинической медицинской практики [1,2].

В качестве объектов рассмотрены: линейный термопластичный полимер гидроксипроизводных алкановых кислот – поли-3-гидроксибутират, пленки бактериальнаой целлюлоза уксуснокислых бактерий *Komagataeibacter xylinus B-12068* и коммерческий препарат хитозан (Xi'an Ltd., Китай).

В работе получены макро- и микропористые имплантаты различной геометрии в виде нетканых матриксов и 3D-форм с размером пор от 5 до 100 мкм и разной структурой поверхности, в том числе композиты П(3ГБ)/хитозана, пригодные в качестве самостоятельных имплантатов и клеточных носителей. На модельном дефекте плоских костей черепа лабораторных животных по результатам гистологических исследований и компьютерной томографии доказана состоятельность полученных имплантатов, в особенности в сочетании с остеобластами, которые обеспечили полное закрытие дефекта за 120 суток. На модели сегментарной остеотомии показано, что объемные полимерные имплантаты из П(3ГБ) и пломбировочный материал в композиции с тиенамом обладают остеопластическими свойствами и обеспечивают восстановление модельных дефектов трубчатых костей лабораторных животных, в том числе инфицированных *Staphylococcus aureus.* Доказана антибактериальная активность композитных пленок на основе бактериальной целлюлозы с наночастицами серебра и антибиотиками на примере референтных штаммов *E.coli, Ps.eruginosa, K.pneumoniae, St.aureus* диско-диффузионным методом и в суспензионных культурах. Эффективность экспериментальных образцов биотехнологических раневых покрытий разных типов исследована in vivo на модельных повреждениях тканей (ожоги кожных покровов III степени).

Научная новизна работы заключается в использованном подходе всестороннего исследования биоразрушаемых полимеров, находящихся в различных фазовых состояниях, в виде порошковых и растворных полимерных систем, и изучения различных технологий переработки полимеров, обеспечивших создание изделий для костной пластики в виде 3D-форм (прессованные плотные и пористые имплантаты), ультратонких волокон, пломбировочного материала и полимерных пленок для восстановления кожных покровов.

Благодарность
Участие в XVIII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» по проекту №2022031308525 осуществлено при поддержке Красноярского краевого фонда науки.

Литература

1. Volova T.G., Vinnik Y.S.Natural-Based Polymers May 2017 for Biomedical Applications. Waretown: Apple Academic Press, 2020. –p.460.
2. Amanda K. Pearce*Amanda K. Pearce. Polymers for Biomedical Applications: The Importance of Hydrophobicity in Directing Biological Interactions and Application Efficacy// Biomacromolecules. – 2021.- Vol.22.- №11. – P.4459–4469.

УДК 606:620.3:[616-001+617.3]-098.227.844-77

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РЕЗОРБИРУЕМЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ КОСТНОЙ ПЛАСТИКИ

Тагандурдыева Н.А.[1], Константинова П.А.[1], Дресвянина Е.Н.[1], Ваганов Г В.[1,2], Добровольская И.П.[1,2], Юдин В.Е.[1,2]

[1] *Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого*
[2] *Институт высокомолекулярных соединений РАН*
E-mail: jemala1996@gmail.com

Ключевые слова: краниоплатика, хитозановые волокна, резорбиремый композит, волокнистый наполнитель.

Одной из задач современной трансплантологии и тканевой инженерии является разработка биоразлагаемых имплантатов для краниопластики. Существующие костные имплантаты не всегда удовлетворяют требованиям, предъявляемым к материалам для костной пластики. Наличие иммунологического барьера и дефицита пластического материала ограничивают применение аллотрансплантатов и аутотрансплантатов, высокий модуль упругости по сравнению с костью, а также необходимость проведения повторной операции усложняют применение имплантатов на основе металлов и их сплавов, недостаточные механические свойства, ограничивают применению гидроксиапатита и полимерных имплантатов. Особенно остро проблема материалов для краниопластики существует в реконструктивной хирургии черепа у детей. Из-за того, что организм ребенка растет, использование нерезорбируемых биоинертных материалов, таких как титан и его сплавы, а также полимерных материалов – невозможно. Существующие биорезорбируемые материалы, такие как полилактиды, полигликолиды, поли-ε-капролактон и их сополимеры не обладают достаточной прочностью, поэтому при больших дефектах требуют дополнительной фиксации титановой сеткой.

В связи с этим разработка биорезорбируемых композиционных материалов с сопоставимыми с костной тканью физико-механическими характеристиками и регулируемыми сроками резорбции, а также комплексное исследование их свойств является целью работы.

Резорбируемый композит получали на основе биосовместимых и биорезорбируемых алифатических полиэфиров и хитозановых волокон, обладающих способностью стимулировать регенерацию костной ткани. В качестве армирующего наполнителя использовали ткань из полифиламентных хитозановых волокон, полученных методом мокрого формования. Связующим являлся полилактид. Композиционный материал получали методами каландрирования и прессования пленки, полученной методом экструзии из расплава, и ткани на основе хитозановых волокон. Механические свойства наполнителя, матрицы и композита были изучены путем оценки разрывной нагрузки, удлинения, и прочности на изгиб с использованием комплекса для исследования механических свойств фирмы «Instron» 5943. Исследования кинетики резорбции in vitro хитозановых волокон с различной степенью деацетилирования (СД) и молекулярной массой (ММ), а также влияние последних на скорость резорбции была оценена при 37 °С и pH 7.4 в присутствии лизоцима в количестве 1,5 мг/мл.

Показано, что скорость резорбции хитозана в среде лизоцима с уменьшением СД возрастает, в то время как ММ практически не влияет на скорость резорбции. В среде PBS наблюдалась потеря массы волокон из хитозана с низкой СД (85%), при повышении СД хитозана выше 90%, потеря массы волокон наблюдалась только в присутствии лизоцима. Результаты исследования значений прочности и модуля упругости полученных композитов показали их близость к аналогичным значениям костной ткани. Цитологические исследования позволили заключить, что полученные композиты обладают биосовместимостью, отсутствием цитотоксичности. Путем подбора СД и ММ хитозана, можно прогнозировать скорость резорбции и механические свойства волокон и тканей, а также композиционных материалов на их основе.

Таким образом, получены резорбируемые композиционные материалы на основе волокон из хитозана и связующего из алифатических полиэфиров. Показано, что прочностные и упругие свойства композитов сопоставимы с аналогичными параметрами кортикальной костной ткани. Варьирование степени деацетилирования хитозана, параметров структуры волокон, позволяет прогнозировать скорость резорбции композиционных материалов, возможность их использовать для костной пластики.

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

УДК 621.315.592:621.373.826

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА (ПВДФ) И НАПОЛНИТЕЛЯ $CaGa_2S_4$ Eu^{2+}

Тагиев О.Б.[1,2], Асадов Э.Г.[1], Тагиев К.О.[3]

[1] Институт физики НАН Азербайджана
[2]Филиал МГУ им. М.В. Ломоносова в Баку
[3]BP p.l.c. - Интегрированная энергетическая компания
E-mail: oktay58@mail.ru

Ключевые слова: поливинилиденфторид, европий, внутрицентровой переход, сдвиг Стокса, люминофор, композит.

В последнее время появилось множество исследований, посвященных разным аспектам получения полимерных композиционных материалов, обладающих фотолюминесцентными свойствами. Эти материалы воплощают в себе положительные свойства отдельных компонентов композиции и могут обладать высокими фотолюминесцентными свойствами в сочетании с высокими физико-механическими характеристиками. В данном тезисе представлены результаты исследования спектров ФЛ и возбуждения ФЛ композиций на основе ПВДФ и наполнителя $CaGa_2S_4$:Eu в интервале длин волн 300-700 нм. Данные материалы проявляют не обычные по сравнению с объемными материалами оптические и электрические свойства. Одним из видов материалов, где отчетливо проявляются указанные выше особенности, являются композиты, в которых фотолюминесцентные частицы помещены в полимерную матрицу.

Получены композиции с размером частиц наполнителя $CaGa_2S_4$:Eu^{2+}(Eu изменяется от 1 до 5%) 20-35 мкм. Образцы композиции получены методом горячего прессования. Спектр возбуждения композиций на основе ПВДФ и наполнителя $CaGa_2S_4$:Eu при 295К достаточно широк и состоит из двух участков с максимумами при 362 и 410нм, а спектр излучения с максимумом при 550нм, обусловлен внутрицентровым $4f^65d \rightarrow 4f^7$ переходом ионов двухвалентного европия. Применив соотношение зеркальной симметрии между спектрами излучения и возбуждения, было определено значение энергии поглощения $E_{погл}$. Формулы для энергий переходов поглощения $f \rightarrow d$ и излучения $d \rightarrow f$ могут быть выведены согласно выражениям:

$$E_{погл} = E_{св} - D \text{ и } E_{ФЛ} = E_{св} - D - \Delta S,$$

где $E_{св}$ – разность энергий нижних энергетических уровней $4f^7$ и $4f^6(^7F_0)5d$ для свободных ионов, D – энергия нижнего энергетического уровня, так называемая энергия красного сдвига и ΔS – сдвиг Стокса, энергия которого была вычислена из спектров возбуждения и излучения: $\Delta S = E_{погл}-E_{ФЛ}= 0{,}27$ эВ. Известная величина энергии поглощения $E_{погл}$ позволяет нам найти величину энергии красного сдвига D или энергию наинизшего $f \rightarrow d$ перехода по отношению к энергии свободного иона ($E_{св}$=4,19 эВ) для иона европия Eu^{2+} :

$$D = E_{св} - E_{погл} \approx 1{,}66 \text{ эВ}$$

По точке пересечения спектров ФЛ и возбуждения ФЛ определена энергия нулевой фононной линии E_0= 2,38 эВ. Это значение хорошо согласуется со значением энергии сдвига Стокса, определенным из спектров возбуждения ФЛ и излучения.

Преимущества композитов: люминофор не нагревается, длительный срок службы, пригодностя для ламп и светильников различных конструкций, высокая эффективность преобразования синего света, продолжительная фото- и термическая стабильность.

УДК 621.792

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ПРИ ОБРАБОТКЕ РАСТОЧНЫМИ ОПРАВКАМИ С ЭФФЕКТОМ ВИБРОГАШЕНИЯ

Игнатов А. В. Тагильцев С.В.
МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия, 105005
E-mail: sveti63@yandex.ru

Ключевые слова: виброгасящий удлинитель расточной оправки, сборная расточная оправка, гашение вибраций, снижение трудоемкости и себестоимости, клеевая композиция.

Анализ литературных источников показал, что наиболее существенное влияние на качество обработанных поверхностей оказывают именно колебания режущего инструмента, который в технологической системе является наиболее слабым звеном.

Именно поэтому, с целью решения задачи снижения вибрации, авторами статьи предложен виброгасящий удлинитель расточной оправки. Виброгасящий удлинитель представляет собой конструкцию, состоящую из заднего фланца с конической поверхностью для установки в шпиндель станка, удлинителя и переднего фланца с отверстием под крепление резцовой головки. В полость удлинителя будет введена клеевая композиция на эпоксидиановой основе. Для обеспечения жесткости конструкции внутри удлинителя стягиваются металлические тросы (см рис.1). Оригинальным решением данной конструкции является использование клеевой композиции в качестве основного материала поглощающего вибрационную волну. При этом клеевая композиция заливается внутрь полости удлинителя после натяжения тросов. Таким образом, клеевая композиция отверждается в расточной оправке, в которой умышленно создано напряженное состояние всей системы, с помощью натяжного механизма и возможностью регулировки натяжения тросов.

Для подтверждения эффективной работы виброгасящего удлинителя разработан экспериментальный стенд на базе вертикально-фрезерного станка мод. 6р12. В испытательный стенд входит: вертикально-фрезерный станок мод. 6р12, специальное приспособление для закрепления заготовок и виброанализатор VibPilot.В процессе эксперимента сравнивалось качество поверхностного слоя опытных образцов после обработки двух расточных оправок: оригинальной оправки, которая состоит из виброгасящего удлинителя, и традиционной оправки, с цельным удлинителем. В ходе проведения эксперимента расточные оправки обрабатывали заготовки из различных материалов на разных режимов резания.

Проанализировав результаты эксперимента, было выявлено:

1) Качество поверхностного слоя заготовок из стали 30ХГСА, ВТ6 обработанных расточной оправкой с виброгасящим удлинителем в среднем выше в 4 раза по сравнению с традиционный расточной оправкой на всех этапах проведения эксперимента и составляет Ra0,8

2) Качество поверхностного слоя заготовок из стали 20 обработанных расточной оправкой с виброгасящим удлинителем выше в среднем в 2 раза по сравнению с традиционной расточной оправкой на диапазоне от 80-315 об/мин и составляет Ra1.6, и выше в 4 раза на диапазоне от 315-500об/мин и составляет Ra3.2.

Литература

1. Игнатов А.В., Тагильцев С.В., Намазова А.И. Обработка отверстий виброустойчивыми расточными оправками с использованием адгезивных материалов // Клеи. Герметики. Технологии. 2016. № 12. С. 16–20.
2. Игнатов А.В., Тагильцев С.В., Намазова А.И. Обработка отверстий антивибрационными расточными оправками: Справочник // Инженерный журнал с приложением. 2016. № 10(235). С. 35–39.
3. Игнатов А.В., Тагильцев С.В. Классификация расточных оправок с эффектами виброгашения // Главный механик. 2016. №9. С.30–36.
4. Игнатов А.В. Применение клеев при сборке изделий в машиностроении: Учеб. пособие. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2000. 43 с.
5. Склеивание в машиностроении: Справочник в 2 томах / Под общ. ред. Г.В. Малышевой. М.: Наука и технологии, 2005. Т.2. 244 с.
6. Кедров С.С. Колебания металлорежущих станков / М.: Машиностроение, 1978. 199 с.
7. Евстифеева Е.А. Технологическое обеспечение прочностных характеристик соединений с натягом при сборке с анаэробными материалами: дис. … канд. техн. наук. Москва, 2003. 170 с.
8. Пещерова Т.Н. Технология формирования и повышения прочности клеевых соединений деталей машиностроительных конструкций: дис. … канд. техн. наук. Москва, 2007. 134 с.
9. Коротков Ю. В. Технология склеивания и расчет клеевых соединений режущих инструментов/Под ред. К. П. Имшенника. М.; ВНИИ, 1982. 44 с.

УДК 539.199

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ СОПОЛИМЕРОВ МАЛЕИМИДА ПРИ ВАРИАЦИИ ДЛИНЫ БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ

Тарабукина Е.Б., Филиппов А.П.
Институт высокомолекулярных соединений РАН
E-mail: len.ta@mail.ru

Ключевые слова: гребнеобразные сополимеры, малеимиды, свойства в растворах, жесткость макромолекул.

Сополимеры малеимидов широко применяются в технике, в частности, в электронике, мембранных технологиях, для модификации поверхностей, очистки жидкостей, создания термостойких материалов. Они могут быть использованы также и для доставки лекарств. Для получения улучшенных материалов на основе малеимидов и развития новых технологий необходимо понимать закономерности «структура – свойства». Свойства материалов, получаемых из сополимеров, в значительной степени определяются особенностями строения их макромолекул. Для сополимеров гребнеобразного строения важную роль в формировании свойств макромолекул в растворах и в блоке играют химическая природа основных и боковых цепей. Различная аффинность молекулярных блоков к растворителю может приводить к различным типам их внутримолекулярной и надмолекулярной самоорганизации. Кроме того, молекулярные свойства гребнеобразных макромолекул, определяется их архитектурными параметрами, такими как длина основных и боковых цепей, длина между точками прививки боковых цепей и т.д.

Молекулярные и конформационные свойства гребнеобразных полималеимидов (ПМИ) с алифатическими боковыми цепями были изучены с целью установления влияния длины боковой цепи на равновесную жесткость макромолекул. При постоянной длине основных ПМИ цепей около 1000 мономерных звеньев боковые цепи включали от 1 до 18 алкильных звеньев (Рис.1.). Исследования проводили в растворах хлороформа методами скоростной седиментации, поступательной диффузии, статического и динамического светорассеяния.

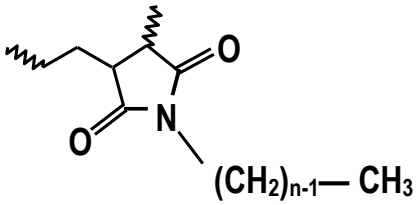


Рис. 1. Химическая структура сополимеров МИ

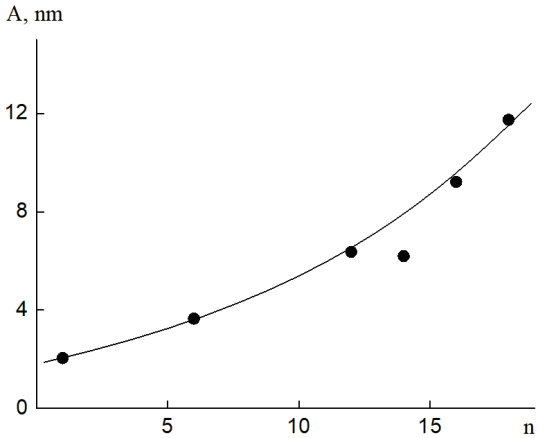


Рис.2. Зависимость равновесной жесткости основной цепи гребнеобразного ПМИ от числа атомов С в боковых алкильных цепях

На основе полученных молекулярных и гидродинамических характеристик показано, что длина сегмента Куна А макромолекул сополимеров ПМИ возрастает по мере увеличения числа атомов углерода n в боковой алкильной цепи (Рис.2). Изменение конформационных свойств сополимеров при удлинении боковых цепей вызвано стерическим отталкиванием боковых групп. Увеличение длины алифатических блоков макромолекул дифильного ПМИ сополимера свыше двенадцати групп $–CH_2–$ приводит к их специфическим взаимодействиям (внутримолекулярной сегрегации).

Благодарность
Авторы выражают благодарность Д.Аппельхансу (D.Appelhans) за представленные для исследований образцы.

УДК 541 (64+515):547.39

НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ БИОСОВМЕСТИМЫХ (СО)ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

Таранкова К.А., Григорьева А.О., Зайцев С.Д.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
E-mail: csenia7@gmail.com

Ключевые слова: RAFT-полимеризация, ROP-полимеризация, полилактид.

Большинство исследованных в настоящее время блок-сополимеров содержат в своей структуре неразлагаемые блоки, которые имеют недостаток для долгосрочного терапевтического применения. Желательно объединить в одном блок-сополимере разлагаемый и функциональный сегмент. Эта концепция особенно привлекательна, если возможное разложение одного блока приводит к хорошо известному полимеру, выполняющему функцию доставки лекарств[1-3].

RAFT-полимеризация позволяет не только получить полимеры с низкими значениями ММ и молекулярно-массового распределения (ММР), но и осуществить направленный синтез биосовместимых (со)полимеров различного строения. Таким образом путем объединения полимеризации с раскрытием цикла (ROP) с последующей RAFT-полимеризацией могут быть синтезированы блок-сополимеры на основе полилактида (ПЛА) [4].

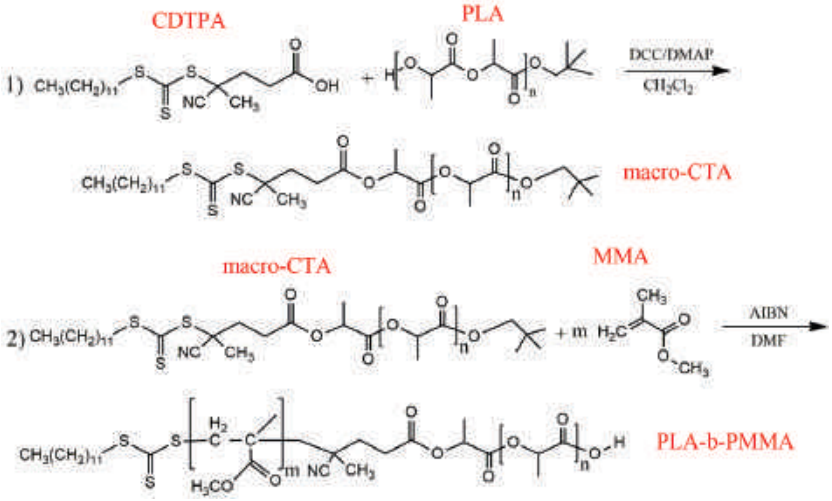


Рисунок 1. Схема синтеза полимерного RAFT-агента(1)
с последующей блок-сополимеризацией (2)

Исследована полимеризация метилметакрилата (ММА) и 2-диметиламиноэтилметакрилат (ДМАЕМА) с использованием полимерного RAFT-агента на основе гомополимера ПЛА, полученного в присутствии 4-циано-4-[(додецилсульфанилтиокарбонил)сульфанил] пентановой кислоты (ЦДТПА). Установлено, что процесс является контролируемым в обоих случаях, на что указывает узкое ММР и увеличение молекулярной массы ММ с конверсией. Структура полученных образцов определена методом ^{1}H ЯМР.

Литература

1. M. Hales, C. Barner-Kowollik, T. P. Davis, M. H. Stenzel Langmuir // 2004. 20. 10809.
2. Y. You, C. Hong, W. Wang, W. Lu, C. Pan // Macromolecules 2004. 37. 9761.
3. J. M. Messman, A. D. Scheuer, R. F. Storey // Polymer 2005. 46. 3628.
4. Handbook of RAFT Polymerization // New York: Wiley Interscience. –2008.

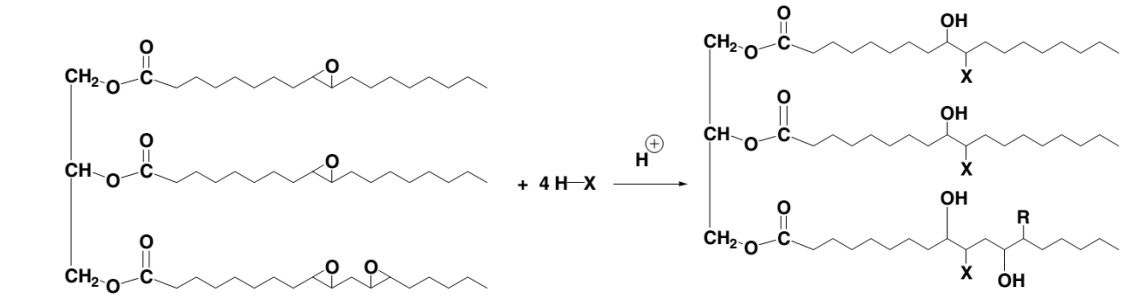
УДК 541.128+547.915

ПОЛУЧЕНИЕ ЖЕСТКИХ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО РАПСОВОГО МАСЛА

Темяшкин Е.А., Васильева С.Ю., Насакин О.Е., Кольцов Н.И.
Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова
E-mail: vasiljeva75@yandex.ru

Ключевые слова: рапсовое масло, эпоксидирование, гидроксилирование, свойства, жесткий пенополиуретан.

Современная наука тесно связана с экологией, поэтому перспективным направление в химии и технологии полимеров является разработка полимерных материалов на основе экологически безопасных материалов, в том числе на основе возобновляемых ресурсов, таких как растительное сырье и продукты на основе этого сырья. Все чаще для получения жестких пенополиуретанов (ППУ), которые используются чаще всего в качестве утеплителей и конструкционных материалов в строительстве, также предпочитают используют растительное сырье, например растительные масла или их производные. В последние десятилетия усилился интерес к рапсовому маслу в связи с его использованием в технических целях, в частности, для производства стали, предназначенной для химической промышленности, для создания новых полимеров, а также в качестве возобновляемого источника биотоплива [1]. Рапсовое масло представляет собой преимущественно глицериды олеиновой и линолевой кислот, соответственно они имеют непредельлные группы, которые возможно подвергнуть эпоксидированию по методике 2], с последующим раскрытием оксиранового кольца под воздействием воды, метилового спирта и этиленгликоля в кислой среде. Схема реакции приведена ниже



Таким образом, были получены биополиолы на основе рапсового масла с различными группами атомов после раскрытия окисиранового кольца: биополиол с гидроксильными группами (RBP-OH), биополиол с метильными группами (RBP-Met), биополиол с этиленгликольными группами (RBP-Glyc). Увеличение содержания гидроксильных групп в биополиоле повышает их динамическую вязкость от 1920 до 2290 мПа×с.

Полученные полиолы были использованы для получения ППУ. Для этого в синтезированные полиолы добавляли триэтаноламин в количестве 5% от массы полиола в качестве катализатора уретанирования и 1% кремнийорнического пеностабилизатора Пента 483, 2 м.ч. воды. Таким образом был получен гидроксилсодержащий компонент А. В качестве компонента Б использовали полиизоцианат (ПИЦ) марки Wannate PM-200 на основе дифенилметан-4,4'-диизоцианата с содержанием изоцианатных групп 32 %. Для получения ППУ смесь из компонентов А и Б тщательно перемешивали с помощью верхнеприводной мешалки со скоростью 100 об/мин в течение 20 секунд.

С увеличением содержания концентрации гидроксильных групп в биополиоле повышается кажущаяся плотность от 45 до 60 кг/м^3 и прочность ППУ при 10% деформации сжатия от 2,1 до 2,8 МПа, что связано с образование густосетчатых полимеров.

Литература

1. Carlsson A.S., Clayton D., Salentijn E., Toonen M. Rape seed (Brassica napus) // Oil Crop Platforms For Industrial Uses / Ed. D. Bowles. – Newbury. -2007. – P. 17–48.
2. Картавцев П.А., Перегудова П.А., Перелыгина И.Э., Х.С. Шихалиев Х.С. Получение эпокси- и дигидроксипроизводных поверхносно-активных веществ на основе подсолнечного масла //Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. -2015.- №4.- С.19-22.

УДК 621

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПРЕПРЕГОВ

Терешков А.Г.
Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
E-mail: atereshkov@emtc.ru

Ключевые слова: углеродная ткань, конструкционные термопласты, горячее прессование, термопластичные препреги.

До последнего десятилетия большая часть углепластиков была изготовлена на термореактивных полимерах, таких как эпоксидные, фенольные смолы и т. д. В настоящее время термопласты получили значительное внимание в качестве полимерных матриц из-за отсутствия особых требований к стадии отверждения, менее опасного химического состава, удобства утилизации и переработки и массового производства по сравнению с обычными термореактивными полимерами. В мире активно ведутся работы с применением термопластов конструкционного назначения для создания углепластиков [1-4]. В связи с этим очень актуально создание линейки отечественных термопластичных углеродных препрегов, способных перерабатываться в готовые изделия высокопроизводительными способами.

Объектом исследования являются термопластичные композиты на основе углетканей, растворимых и плавких полисульфона и полиэфирсульфона для получения термопластичных препрегов. Целью работы является снижение затрат на изготовление изделий из углепластика и повышение их эксплуатационных характеристик путём применения термопластичных препрегов на основе углеродной ткани и полисульфона и полиэфирсульфона.

Поставленная цель достигается путем синтеза полиэфирсульфона, получения пленок на основе полисульфона и синтезированного полиэфирсульфона, пропитки углетканей растворами полимеров, горячего прессования преформ из листов углеткани и пленок термопластов и исследования полученных образцов.

В качестве термопластичных связующих были выбраны импортный полисульфон марки «Ultrason S 6010» и синтезированный нами полиэфирсульфон марки ПЭС-12, синтез которого осваивается в МИЦ «Композиты России» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Выбор полисульфона и полиэфирсуль-фона в качестве термопластичного связующего для изготовления углепластиковых препрегов объясняется комплексом их эксплуатационных свойств и способностью растворяться в органических растворителях и перерабытываться через расплав.

Разработано несколько способов изготовления препрегов на основе отече-ственных однонаправленных углеродных лент «ЛУ-П/0,1-А» и «FIBARM TAPE-230/300», полисульфона «Ultrason S 6010» и синтезированного полиэфирсульфона ПЭС-12.

Проведены исследования образцов материалов, изготовленных по разработанной технологии, показавшие, что полученные материалы не уступают по качеству и механическим характеристикам аналогичным материалам на основе эпоксидных связующих. Среди всех исследованных материалов лучшие физико-механические характеристики показал углепластик на основе ленты ЛУ-П/0,1-А и ПЭС: длительная теплостойкость 200 °С и кратковременная 220 °С, предел прочности при сдвиге τ=72 МПа и модуль упругости второго рода G=6,1 ГПа. Таким образом, получен материал с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Проведён расчёт экономической эффективности новой технологии и обоснован положительный экологический эффект. Проведённый анализ экономического эффекта показал снижение себестоимости производства изделий из ПКМ на 17% при внедрении разработанной технологии. Также показано положительное влияние внедрения новой технологии на окружающую среду. Таким образом удалось добиться снижения затрат на производство изделий из углепластика.

Литература

1. Stepashkin A.A. 3D-printed PEEK-carbon fiber (CF) composites: structure and thermal properties / D.I. Chukov, F.S. Senatov, A.I. Salimon, A.M. Korsunsky, S.D. Kaloshkin // Compos Sci Technol. – 2018. – No 164 – P. 319 – 326.
2. Carrillo-Escalante, H.J. Effect of fiber-matrix adhesion on the frac-ture behavior of a carbon fiber reinforced thermoplastic-modified epoxy matrix / H.J. Carrillo-Escalante, A. Álvarez-Castillo, A. Valadez-González, P. J. Herrera-Franco // Carbon Letters. – 2016. – No 19. – P. 47 – 56.
3. Chukov, D. Structure, Mechanical and Thermal Properties of Poly-phenylene Sulfide and Polysulfone Impregnated Carbon Fiber Composites / D. Chukov, S. Nematulloev, M. Zadorozhnyy, V. Tcherdyntsev, A. Stepashkin, D. Zherebtsov // Polymers. – 2019. – No 11. – P. 684.
4. Yao, S.S. Recent advances in carbon-fiber-reinforced thermoplastic composites: a review / S.S. Yao, F.L. Jin, K.Y. Rhee, D. Hui, S.J. Park // Compos Part B Eng. – 2018. – No 142. – P. 50.

УДК 620.179.17

АКУСТИКО-ЭМИССИОННЫЙ МЕТОД КОНТРОЛЯ ДЕФЕКТНОЙ УГЛЕПЛАСТИКОВОЙ ПАНЕЛИ ПОСРЕДСТВОМ ЛАЗЕРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Галиновский А.Л., Абашин М.И., Терновских К.А., Цыпышева С.Н.
Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
E-mail: ternovskikhka@bmstu.ru

Ключевые слова: композиционные материалы, углепластики, неразрушающий контроль, метод акустической эмиссии, дефекты, лазер.

В последнее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) находят все большее применение в технике, что связано с их малой плотностью, высокой прочностью и другими преимуществами [1-2]. Зачастую в ПКМ могут появляться дефекты как в процессе изготовления (расслоение, рыхлость, трещины), так и в процессе эксплуатации (раковины, вмятины, трещины) или находиться в исходных материалах (крутка, обрыв отдельных нитей, жгутов) [2]. Вследствие этого важным является контроль и диагностика композитов, в частности, углепластиков, на наличие внутренних дефектов, так как они могут существенно снизить срок жизни изделия.

Одним из методов неразрушающего контроля, который способен определить наличие дефектов в ПКМ, является метод акустической эмиссии (АЭ) [3,4]. Для изучения результатов эффективности данного метода и определения зависимости от размера дефекта, глубины залегания и его происхождения была создана углепластиковая панель с искусственно внесенными в нее дефектами расслоения. Методы, материалы и поэтапный план ее изготовления описаны в работе [5].

Для оценки дефектов с определением их местоположения и глубины заложения методом неразрушающего контроля предназначены четыре зоны, из которых все, кроме одной, включают в себя по три отверстия диаметрами 5, 10 и 20 мм. Четвертая зона не подвергалась внедрению дефектов и предназначена для сравнения результатов. В панель по зонам были заложены дефекты расслоения с помощью специального «трафарета» с использованием следующих источников: машинное полусинтетического масло марки ЛУКОЙЛ люкс SAE 5W-40, API SJ/CF и пленка из полиэтилена высокого давления (ПВД) [5].

Эксперимент по выявлению дефектов расслоения в композитной панели был выполнен с помощью метода АЭ, который является пассивным методом неразрушающего контроля. Суть этого метода заключается в регистрации упругих колебаний в материале. В описываемом случае колебания вызывались посредством лазерного луча. Воздействие лазера приводило к нагреву материала и появлению термомеханических напряжений в нем, вследствие неравномерного распределения температур. Эти напряжения и порождали акустические волны. Лазерный луч ударял по дефектным зонам с разными диаметрами, а также по бездефектной зоне для сравнения полученных результатов. Источником лазерных лучей служила лазерная установка PEDB-400B китайской фирмы Perfect Laser (Wuhan) Co., Ltd. Эти колебания регистрировались приемниками (датчиками АЭ), расположенными на поверхности панели. Запись сигнала и его обработка осуществлялась АЭ системой Малахит АС-15А/2.

Расположение дефекта будет определяться по последовательности прихода и времени регистрации упругого возмущения несколькими приемниками. А такие характеристики упругого возмущения, как его амплитуда, энергия, время воздействия позволят сделать вывод о характере выявленных дефектов и проанализировать эффективность этого метода.

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. Троицкий В. А. Неразрушающий контроль качества композиционных материалов / В. А. Троицкий, М. Н. Карманов, Н. В. Троицкая // Техническая диагностика и неразрушающий контроль. – 2014. – № 3. – С. 29–33.
3. Тарасов В.А., Галиновский А.Л. Проблемы и перспективы развития гидроструйных технологий ракетно-космического машиностроения. Инженерный журнал: наука и инновации. – 2013. – № 3.
4. Абашин М.И. Возможности экспресс-оценки информационно-диагностических параметров изделий ультраструйным методом // Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии. – 2011. – № 4. – С. 128–133.
5. Цыпышева С.Н., Терновских К.А., Цзя Чжэньюань. Создание дефектной углепластиковой панели для отработки методов ее контроля и обработки резанием // Политехнический молодежный журнал. – 2021. – № 5.

УДК 533.924:677.494

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ И АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Тимошина Ю.А.
Казанский национальный исследовательский технологический университет
E-mail: ybuki@mail.ru

Ключевые слова: плазменная модификация, свободная поверхностная энергия (СПЭ), адгезия, композиционный полимерный материал, плазма высокочастотного (ВЧ) разряда пониженного давления.

Ключевую роль при создании функциональных полимерных композиционных материалов играет адгезионная прочность соединения компонентов между собой. При этом адгезия определяется поверхностными явлениями, лежащими в основе образования контакта и прочной связи между поверхностью материалов. Для регулирования поверхностных и адгезионных свойств полимерных материалов распространения получили различные методы химической, физической и электрофизической модификации, среди которых перспективными являются плазменные методы, отличающиеся экологичностью и устойчивостью достигаемых эффектов [1].

Плазменная модификация образцов нетканых материалов осуществлялась на экспериментальной ВЧ плазменной установке (ФГБОУ ВО «КНИТУ», Россия). Для установления влияния режимов ВЧЕ плазменной модификации на поверхностные свойства образцов варьировали мощность разряда при плазменной модификации W_p = 0,8–2,4 кВт; время обработки τ = 1–7 мин; давление в рабочей камере P = 20–30 Па; расход плазмообразующего газа G = 0,02–0,04 г/с; в качестве плазмообразующих газов использовали аргон и воздух. В качестве объектов исследования использовали многофиламентные ПЭ, ПП, ПА и ПЭФ волокна, используемые для армирования полимерных композиционных материалов, в качестве модельных объектов – ПЭ, ПП, ПА и ПЭТФ пленки.

Оценка воздействия ВЧЕ плазмы пониженного давления на поверхностные и адгезионные свойства полимерных материалов осуществлялась путем определения статического краевого угла смачивания поверхности методом лежащей капли, коэффициента поверхностного натяжения по методике в соответствии с ASTM-D-2578, определения прочности связи образцов многофиламентных волокон с эпоксидно-диановым связующим методом wet-pull-out [2].

Наибольшее повышение СПЭ образцов наблюдается при их модификации в плазме воздуха и составляет для ПЭ – 96 %, ПП – 97 %, ПА – 34 %, ПЭТФ – 58 % по сравнению с исходными образцами. Полученные значения СПЭ образцов ПЭ, ПП, ПА и ПЭТФ материалов с помощью стандартных тестовых чернил и графическим методом Бергер. Плазменная модификация синтетических материалов оказывает существенное влияние на изменение поверхностных свойств исследуемых полимеров, увеличение коэффициента поверхностного натяжения и СПЭ связано с повышением полярности макромолекул на поверхности полимерного материала, которое может являться результатом их взаимодействия с реакционноспособными частицами плазмы и атмосферного воздуха с образованием азот- и кислородсодержащих групп.

Повышение значений нормированной величины разрушающей нагрузки микрокомпозитов на основе волокон, модифицированных в плазме воздуха, составляет для ПЭ волокон – 96 %, ПП – на 89 %, ПА – на 68 %, ПЭТ – на 71 % по сравнению с образцами на основе немодифицированных волокон. Межмолекулярное взаимодействие между синтетическими волокнами и полимерными связующими включает в себя различные механизмы с образованием физических и химических связей, обуславливающих явления смачивания и адгезии с образованием межфазных слоев. При этом значительный вклад в прочность адгезионного соединения вносит химическое взаимодействие между реакционноспособными функциональными группами смолы и полимерного субстрата с образованием прочных химических связей. Плазменная обработка синтетических волокнистых материалов приводит к образованию на их поверхности полярных функциональных групп, способных взаимодействовать с функциональными группами матричных полимеров, что в совокупности с повышением свободной поверхностной энергии модифицируемых материалов приводит к повышению смачиваемости поверхности полимерными связующими и образованию соединений, характеризующихся повышенной адгезионной прочностью.

Литература

1. Тимошина Ю.А. Модификация текстильных материалов наночастицами с применением высокочастотной плазмы пониженного давления / Ю.А. Тимошина, А.В. Трофимов, И.С. Мифтахов, Е.Ф. Вознесенский // Российские нанотехнологии. – 2018. – Т. 13, № 11-12. – С. 8–11.
2. Korneeva N. Properties of fiber reinforced plastics under static and dynamic loading conditions / N. Korneeva, V. Kudinov, I. Krylov, V. Mamonov // Polymer Engineering & Science. – 2017. – 57, 7. – P. 693–696.

УДК 541.64

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И СУПЕРКОНЦЕНТРАТОВ СЛОИСТОСИЛИКАТНЫХ НАНОЧАСТИЦ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ЦИКЛИЧЕСКОМ БУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ

Тлупов А.Ф.,, Мусов Х.В.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М.Бербекова
E-mail: tlupovaslanbek99@gmail.com

Ключевые слова: полипропилен, композиты, композиционные материалы, органическая химия, наночастицы, нанокомпозиты.

Предполагается, что решение проблемы совместимости, полиолефинов и наночастиц может привести к созданию новых дешевых материалов с недостижимым ранее комплексом эксплуатационных характеристик [1]. Исходя из этого, использование суперконцентратов наноразмерного наполнителя является достаточно эффективным методом получения нанокомпозитного материала.

В качестве основы для получения суперконцентратов значительный интерес представляет циклический бутилентерефталат (ЦБТ). Возможность частичной полимеризации ЦБТ в процессе переработки, может привести к достаточно хорошему распределению наполнителя в полимерной матрице [2-3].

Цель данной работы состояла в исследовании влияния различных количеств суперконцентратов УНТ и ММТ на основе ЦБТ на физико-механические свойства полипропилена (ПП).

Исследовано влияние различных количеств суперконцентратов углеродных нанотрубок и монтмориллонита на основе циклического бутилентерефталата на физико-механические и реологические свойства полипропилена. Показано, что введение в полипропилен до 3 % суперконцентратов наночастиц приводит к увеличению модуля упругости, как при растяжении, так и при изгибе, а также повышению прочностных характеристик, в частности прочности при изгибе и предела текучести при растяжении.

Таким образом, по результатам настоящей работы, можно прийти к заключению, что использование суперконцентратов ММТ и УНТ на основе циклического бутилентерефталата в качестве наполнителя полипропилена в целом приводит к улучшению комплекса физико-механических свойств конечного изделия. В то же время, улучшение показателей достигается введением достаточно низких концентраций наполнителей.

Литература

1. Насер Гарехбаш, Халиков Д.Х. Физико-механические свойства нанокомпозитов на основе полипропилена, модифицированного монтмориллонитом // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. 2013. Т. 3. № 6. С 215-221.
2. Мдиванова И.Р., Хакулова Д.М., Абазова О.А., Мамхегов, Р.М. Жанситов А.А., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. исследование свойств композиционных материалов на основе полиэтилентерефталата и суперконцентратов слоистосиликатных наночастиц в циклическом бутилентерефталате // Пластические массы. 2015. № 5-6. С. 61-63.
3. Brunelle Dj. Highlight. Cyclic oligomer chemistry // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 2008. P. 1151-1164.

УДК 678

ПОЛУЧЕНИЕ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ С ЭПФ С ПОМОЩЬЮ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Тоньшина А.В.1, Шалыгина Т.А.[1,2]
[1] *Сибирский государственный университет науки и технологии им. М.Ф.Решетнева*
[2] *Сибирский федеральный университет*
E-mail: romasanta9403@gmail.com

Ключевые слова: 4d-печать, FDM-печать, эффект памяти формы (ЭПФ), аддитивное производство.

Технологии 3D-печати развиваются и совершенствуются уже более 3-х десятков лет, но ни одна из технологий не стала универсальной, так как на каждый материал в зависимости от его агрегатного состояния, химического состава, температуры обработки - существует своя технология. Кроме того, выбор материалов перерабатываемых с помощью аддитивных технологий, до сих пор считается сильно ограниченным, так как представлен узким набором термопластичных полимеров и некоторыми видами металлов. Однако, начиная с 2011 года, в качестве материалов для 3D-печати стали рассматриваться интеллектуальные полимеры, в том числе обладающие эффектом памяти форы (ЭПФ). В основу ЭПФ полимеров положены фундаментальные особенности их структуры, которые наделяют их способностью фиксировать некоторое временное деформированное состояние, а под действием внешних стимулов восстанавливать свое исходное состояние.

Уникальность поведения полимеров с ЭПФ и применение аддитивных технологий позволяют создавать такие изделия, которые со временем могут изменять форму, например, складываться или растягиваться, реагируя на некоторое внешнее воздействие. За счет появления четвертого измерения (времени) данную технологию стали называть 4D-печатью. Используя полимеры с ЭПФ в аддитивных технологиях, появляется возможность создавать интеллектуальные изделия, которые можно запрограммировать на выполнение определенного действия, например, переход от двухмерной к трехмерной форме. Области использования таких интеллектуальных изделий безграничны и определяются требуемым набором эксплуатационных свойств.

В настоящей работе рассматривается возможность получения интеллектуальных изделий, состоящих из областей с активным и пассивным материалами, напечатанных в едином цикле. В качестве активного материала использован термопластичный полиуретан (ПУ) с ЭПФ, реагирующий на внешний стимул, в качестве пассивного материала — полилактид (ПЛА). Сущность работы заключается в разработке простого метода смешения активного и пассивного материалов в процессе печати, при этом наблюдается построение градиентного переходного слоя, повышая физико-механические свойства гибридного филамента (рис.1).

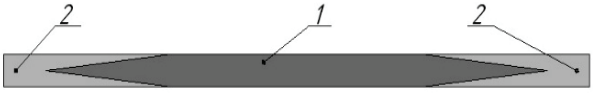


Рисунок 1. Схема смешения материалов. 1 – ТП, 2 – PLA

В работе использовали 3D-принтер – INDIGO 3D alpha, который включает в себя один экструдер с прямой подачей филамента (direct), что очень важно, так как температура печати, используемых в работе материалов, составляет от 100°C до 180 °C и подача материала типа Bowden недостаточно эффективна для быстрой замены филамента.

В качестве CAD-модели интеллектуального изделия рассматривался трансформируемый куб. При этом места сгиба печатались с применением филамента ПУ с ЭПФ, грани куба — ПЛА. Выбор ПЛА также обусловлен тем, что температуру его печати можно подобрать достаточно близкой к таковой для ПУ. Так же предполагается места сгибов сделать более тонкими, чем места граней, что обеспечит более точное складывание фигуры. На первоначальных этапах предполагается сделать все манипуляции с заменой материала вручную с корректировкой g-code принтера. В дальнейшем автоматизировать данный процесс возможно, модернизируя 3D-принтер экструдером с конфигурацией Cyclop. Этот экструдер помогает смешивать материалы между собой в необходимых пропорциях.

Трансформируемый куб, полученный с применением данной технологии смешения филаментов ПУ и ПЛА в процессе печати, проявил высокие интеллектуальные свойства при переходе от двухмерной к трехмерной форме.

Литература

1. Aamir Ahmeda, Sandeep Aryaa, Vinay Guptab, Hidemitsu Furukawac, Ajit Khoslac 4D printing: Fundamentals, materials, applications and challenges // Polymer, Vol. 228, 16 July 2021, 123926.
2. Лысыч М.Н., Шабанов М.Л., Качурин А.А. Обзор соврмененных технологий 3D печати // Современные наукоемкие технологии. – 2015. – № 6 – С. 26-30.

УДК 678.021

МОДЕЛЬ, АНАЛИЗ 3D-СТРУКТУРЫ И МЕТОД РАСЧЕТА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АРМИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Трофимов Д. А.[1], Шалгунов С.И.[1], Соколов В. И.[1], Симонов-Емельянов И.Д.[2]
[1] НПО Стеклопластик
[2] МИРЭА-Российский технологический университет
E-mail: d.Trofimov@npostek.ru

Ключевые слова: 3D-модель структуры, структура стеклоткани, физико-механические характеристики, современные инжиниринго-вычислительный комплекс, томография.

Рассматриваются иерархические уровни построения структуры, параметры и комплекс характеристик конструкционных стеклотканей. На примере ассортимента тканей, выпускаемых в промышленности приведены характеристики необходимые для расчета и получения армированных полимерных композиционных материалов (АрПКМ) [1-3].

Предложен новый комплексный подход по анализу и оценки параметров структур армирующих материалов, созданию обобщенной 3D-модели элементарной структурной ячейки композита и разработке метода расчета физико-механических характеристик армированных полимерных композиционных материалов (АрПКМ) [4-5].

Представленный алгоритм базируется на использовании современных методов рентгеновской компьютерной томографии (РКТ), 3D моделировании, возможностях CAD программ и инжиниринговых вычислительных комплексов (CAE) [6].

Предлагаемая методология является альтернативой экспериментальным методам исследования и определения комплекса физико-механических характеристик анизотропных материалов и изделий.

Литература

1. Гуртовник И.Г., Соколов В.И., Трофимов Н.Н., Шалгунов С.И. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков - МИР, 2002.
2. Трофимов Н.Н., Канович М.З. Основы создания полимерных композитов - Москва «Наука», 1999.
3. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С., Горбаткина Ю.А., Крыжановский В.К., Куперман А.М., Симонов-Емельянов И.Д., Халиулин В.И., Бунаков В.А. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие. – 5-е изд., испр. и доп. под общ. ред. Берлина А. А. - С-Пб.: ЦОП «Профессия», 2019.
4. Лехницкий С.Г. Теория упругости анизотропного тела - М. «НАУКА», 1977.
5. Рабинович А.Л. Введение в механику армированных полимеров - М. «НАУКА», 1970.
6. Алямовский А.А. SolidWorks Simulation инженерный анализ для профессионалов: задачи, методы, рекомендации - М. ДМК Пресс, 2015.

УДК 541.7

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИНТЕЗИРОВАННОЙ ГЛИФТАЛЕВОЙ СМОЛЫ И НЕФТЕБИТУМИНОЗНОЙ ПОРОДЫ ОАЭ

Тургумбаева Р.Х., Абдикаримов М.Н.
Казахский национальный педагогический университет им. Абая
E-mail: rturgumbayeva@mail.ru

Ключевые слова: природные битумы, нефтебитуминозные породы, углеводороды, термический анализ, термическая деструкция, экзо-, эндоэффекты, дегидратация.

Термический анализ выполнялся на дериватографе Q-1000/D системы F.Paulik, J.Paulik и L.Erdey фирмы «MOM», (Будапешт). Метод основан на регистрации прибором изменений термохимических и физических параметров вещества, которые могут быть вызваны при его нагревании. Термохимическое состояние пробы описываются кривыми: T (температурной), DTA (дифференциальной термоаналитической), TG (термогравиметрической) и DTG (дифференциальной термогравиметрической), Последняя из представленных кривых является производной от TG–функции. Съемка осуществлялась в воздушной среде, в диапазоне температур 20-1000°C. Режим нагревания – динамический (dT/dt = 10 град/мин), эталонное вещество – прокаленный Al_2O_3, навеска образца – 500 мг. Определение минерального состава порошковых проб проводилось по морфологиям термических кривых и численных значений интенсивностей эндо – и экзотермических эффектов с использованием сопряженных с ними термогравиметрических показаний TG – линий. Результаты анализа сравнивались с данными атласов термических кривых минералов и горных пород и сопоставлялись с описаниями термического поведения минералов, изложенных в других справочных источниках и накопленных в банке данных лаборатории, проводившей эти исследования. Определение термического поведения снятых образцов, в рамках возможностей используемого аппаратного средства, позволило определить минеральный состав в комплексе №2 и установить динамику изменения содержания в пробах №1 и №2 термически активных компонентов.

Динамическое нагревание глифталиевой смолы (образца №1), выявил серию реакций, обусловленных разрывами межатомных связей комплекса с последующим окислением остатка $CO_{орг}$. Первый выброс в атмосферу слабо связанных компонентов смолы (-CO и -OH) осуществляется в пределах 100-360 ^{o}C. Реакция сопровождается термическим эффектом, оставившим на DTA-кривой при 215 ^{o}C слабо выраженный изгиб эндотермической направленности. При этом система теряет 13,5% своей массы, оставляя на TG-линии ступень изменения веса. В свою очередь DTG-кривая образует в том же интервале температур, явно вычерченный пик, характеризующий степень активации реакции. По мере роста температуры в системе (от 230 до 360 ^{o}C), число потерянных межмолекулярных связей комплекса увеличивается на порядок. Это вызывает лавинный выброс из системы (81,7%) углеводородных соединений, что обеспечивает ей потерю тепловой энергии. Параметром этой энергии служит площадь эндотермического пика, выполненного на DTA-кривой при 315 ^{o}C. О высокой интенсивности разложения системы, протекающего в указанном промежутке температур, свидетельствует наличие на DTG-кривой весьма глубокого, вышедшего за рамки дериватограммы пика, который отражает скорость потери веса образца в процессе его термической диссоциации. Деструкция, протекающая в более высоких пределах температур (360-440 ^{o}C) создает условия для окисления остатка разложенного вещества. Об этом свидетельствует развитие в указанном интервале температур интенсивного экзотермического эффекта. Здесь с кислородом взаимодействуют последние группы (4,8%) углеводородного соединения, которые образуют CO_2 и OH и полностью (на 100%) опорожняют тигель.

Образец №2 (НБП ОЭА) при градиентном нагревании оставил на DTA-кривой ряд эффектов эндо-, экзотермической направленности. Каждое такое проявление вызвано химической реакцией, которая протекает при достижении нагревательного устройства определенных пределов температур. Первая эндотермическая реакция осуществляется в интервале 60-215 ^{o}C. Она связана с частичной дегидратацией системы, термогравиметрическая кривая (TG), которой регистрирует удаление молекулярной воды в количестве 1%. Две следующие ступени указанной кривой образованы в соответствующих промежутках температур 215-360 и 360-510 ^{o}C. В этих пределах DTA-кривая описывает два экзотермических пика, вызванных окислением органического вещества (ОВ), входящего в состав испытываемой пробы. Первый этап окисления сопровождается выбросом в атмосферу 3.5% ($CO_{орг}$) и 1% (-OH) от массы образца. Второй этап протекает с вынесением из системы 4.75% ($CO_{орг}$) и 1% (-OH) от той же массы. В целом в пределах температур 215-510 ^{o}C образец теряет свой вес на 9.25% (в виде ОВ) и 2% (в виде гидроксильной воды глинистых включений.

УДК 678

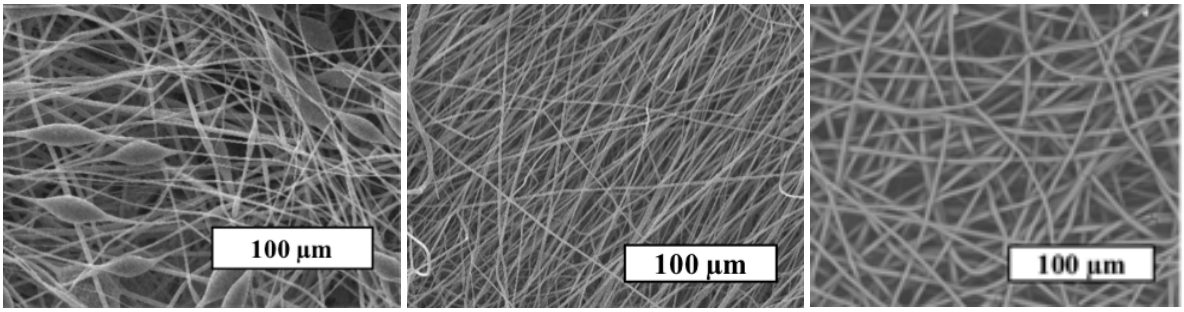
СОЗДАНИЕ НЕТКАНЫХ БИОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК

Тюбаева П.М., Ольхов А.А., Попов А.А.
Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова
Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН
E-mail: polina-tyubaeva@yandex.ru

Ключевые слова: поли(3-гидроксибутират), нетканые материалы, электроформование, металлопорфирины.

В настоящее время большой интерес представляет разработка эффективных методов контролируемой модификации биосовместимых полимерных материалов медицинского назначения. Целью данной работы является создание ультратонких волокон на основе биополимера поли(-3-гидроксибутирата) (ПГБ) методом электроформования с введением модифицирующих добавок – металлопорфиринов синтетического и природного происхождения [1]. Многие металлопорфирины обладают множеством преимуществ: термостабильны, отличаются высокой антимикробной активностью, биосовместимы и могут быть использованы в медицинских целях [2]. В данной работе были рассмотрены металлокомплексы порфиринов природного и синтетического происхождения – гемин (Hmi) и комплекс трехвалентного железа (FeClТФП).

Исследование позволило установить зависимость между изменениями в структуре и свойствах ультратонких волокон на основе ПГБ в зависимости от выбранной добавки. На рисунке 1 приведены микрофотографии морфологии материалов до и после введения Hmi и FeClТФП.



а. б. в.

Рисунок 1. Микрофотографии нетканых волокнистых материалов на основе ПГБ (а), ПГБ с 5% Hmi (б) и ПГБ с 5% FeClТФП

Введение добавок существенно сказалось на морфологии волокон ПГБ, были получены равномерные, хорошо отвержденные, бездефектные волокна. Более того, максимальное удлинение материала увеличилось с 3,6 до 6,1%, а разрывное напряжение с 1,7 до 5,5 МПа при введении 5% Hmi, в то время как введение FeClТФП привело к снижению разрывного напряжения с 1,7 до 1,4 МПа. Волокнистые материалы на основе ПГБ гидрофобны, однако, введение 1-3% гемина позволило гидрофилизовать поверхность нетканого материала на 3-5%, в то время как введение 1-3% комплекса порфирина с железом привело к росту гидрофобности материала на 2-4%. Hmi и FeClТФП обеспечили высокий антимикробный эффект нетканым материалам на основе ПГБ. Также в работе было установлено влияние каждой из добавок на надмолекулярную структуру ПГБ и предложены причины наблюдаемого эффекта.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ МК-1651.2022.1.3.

Литература

1. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). Под ред. В.Н. Кириченко. // М.: Нефть и газ. – 2001. – 231 с.
2. Dell'Acqua S, Massardi E, Monzani E, et al. Interaction between hemin and prion pep-tides: binding, oxidtive reactivity and aggregation Int. J. Mol. Sci. 2020, 21(20), 7553.

УДК 541.64 : 547.458

СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТАКСИФОЛИН-СОДЕРЖАЩИХ КОЛЛАГЕН-АКРИЛОВЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ

Лунева О.В., Быкова К., Кашурин А.И., Успенская М.В.
Национальный исследовательский университет ИТМО
E-mail: mv_uspenskaya@mail.ru

Ключевые слова: акриловые гидрогели, коллаген, таксифолин (дигидрокверцетин), сорбция, кинетика релиза, раневые повязки.

Многообразие кожных заболеваний требует создания новых улучшенных средств лечения. Значительных успехов достигли разработки в области гидрогелевых повязок с содержанием лекарственного препарата, предназначенные для лечения ран различной степени тяжести, так как имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными повязками. Гидрогелевые повязки, за счёт своих уникальных свойств, таких как высокая газовая проницаемость, биосовместимость, способность сохранять влажную среду для заживления ран, ускоряют заживление ран, контролируя уровень влажности в ране, поглощают и удерживают раневой экссудат, что способствует пролиферации фибробластов и миграции кератиноцитов. Сетчатая структура гидрогелей является матрицей для биологически активных молекул, например, антибиотиков, обеспечивающая транспорт лекарственного препарата в рану во время процесса устойчивого высвобождения после контакта гидрогелей с поврежденным участком кожи [1].

Целью работы являлось получение методом свободно-радикальной полимеризации таксифолин-содержащих гидрогелей на основе акрилата и коллагена в качестве основы для раневой повязки. Изучено влияние рецептурных параметров на время начала гелеобразования, кинетику сорбции на основании модели псевдо-второго порядка и математической модели, а также высвобождение лекарственного препарата полученных образцов на основе моделей Корсмейера-Пеппаса, Хигучи, Бейкера-Лонсдейла и Хиксон-Кроуэлла , соответственно, в фосфатно-солевом буфере.

В ходе работы получены композиционные гидрогели на основе полу-ВПС сополимера акриловой кислоты/акриламида и коллагена с наполнением таксифолином (дегидрокверцитин, входящий в группу флавоноидов) методом свободнорадикальной полимеризации в водной среде. Таксифолин в качестве лекарственного препарата обладает антибактериальной активностью широкого спектра, сохраняя эффективность даже для антибиотикорезистентных бактерий [2]. Таксифолин способен ингибировать коллагеназы ММР-1, ММР-2 и ММР-9, отвечающих за деградацию коллагена, эластина и фибронектина кожи, таким образом оказывая регенерирующее воздействие на кожные покровы. Кроме того, таксифолин проявляет дозозависимую антипролиферативную активность в отношении кератиноцитов, тем самым замедляя разрастание патологических новообразований [3].

В процессе полимеризации нейтрализованная акриловая кислота была сшита с акриламидом с участием сшивающего агента N,N'-метилбисакриламид. Макромолекулярные линейные цепи коллагена встроены в акрилатный полу-ВПС сополимера акриловой кислоты/акриламида за счет электростатического притяжения. Исследована зависимость времени начала гелеобразования от степени нейтрализации и температуры синтеза. Время начала гелеобразования составило 13 мин, при этом полное застывание композитного гидрогеля произошло 36 ч.

Изучены сорбционные характеристики коллаген-акриловых композитов в фосфатно-солевом буфере. Процесс сорбции растворителя в полимерную сетку описывается аномальной диффузией Фика. Высвобождение таксифолина из опытных образцов было схожим и происходило в две стадии, минуя стадию быстрого высвобождения: первая стадия коррелирует с постепенным высвобождением из матрицы гидрогеля в течение 2000 мин, вторая - соответствовала пролонгируемому высвобождению (от 2000 до 3000 мин). Процесс высвобождения таксифолина описывается моделью Бейкера-Лонсдейла, при этом само высвобождение лекарственного средства носит пролонгированный характер.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, номер проекта 21-74-20093.

Литература

1. Yang, K.; Han, Q.; Chen, B.; Zheng, Y.; Zhang, K.; Li, Q.; Wang, J. Antimicrobial Hydrogels: Promising Materials for Medical Application // Int. J. Nanomedicine. – 2018. – V. 13. – P.2217–2263.
2. Das, A.; Baidya, R.; Chakraborty, T.; Samanta, A.K.; Roy, S. Pharmacological Basis and New Insights of Taxifolin: A Comprehensive Review // Biomed. Pharmacother. – 2021. – V. 142. – P. 112004.
3. Di, T.; Zhai, C.; Zhao, J.; Wang, Y.; Chen, Z.; Li, P. Taxifolin Inhibits Keratinocyte Proliferation and Ameliorates Imiquimod-Induced Psoriasis-like Mouse Model via Regulating Cytoplasmic Phospholipase A2 and PPAR-γ Pathway // Int. Immunopharmacol. – 2021. – V. 99. – P.107900.

УДК 678.7:616.71-74

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Фазылова Д.И., Вафина А.Р.
Казанский национальный исследовательский технологический университет
E-mail: dina-fazylova@yandex.ru

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, низкомолекулярные силоксановые каучуки, остеопластические материалы.

В стоматологии и челюстно-лицевой хирургии возникает необходимость возмещения костных дефектов челюстей, появляющиеся в результате травм, удаления кист, при костной пластике и т.д. [1].

Существует различные группы остеопластических материалов, стимулирующих остеогенез: аутогенные, аллогенные, ксеногенные и синтетические. Важным является подбор остеопластического материала с оптимальными параметрами для конкретного пациента. При этом необходимо учитывать не только состав, дисперсность и качественные характеристики, но и состояние принимающего ложа (характер повреждения, размер образования, плотность окружающей дефект костной ткани), то есть учитывать особенности конкретного пациента и проводить индивидуальный подбор стимулятора остеорегенерации в соответствии с каждым клиническим случаем [2].

Методы восстановления костной ткани основаны на использовании тканевых трансплантатов и искусственных каркасов. Первый подход имеет хорошо известные ограничения, такие как ограниченная доступность трансплантата и осложнения со стороны донорского участка, тогда как последний обычно приводит к плохой интеграции трансплантата и его фиксации в кости.

В период с 2010 по 2020 годы научные усилия были сосредоточены на разработке инновационных костных материалов, которые не только обеспечивают немедленную механическую поддержку, но и обеспечивают надлежащую фиксацию [3].

Большинство средств для костной регенерации подразделяют на группы: остео-индуктивные (материалы, индуцирующие дифференцировку костных клеток), остеокондуктивные (материалы, создающие каркас для фиксации и роста костных клеток и их предшественников), остеонейтральные (инертные материалы, используемые для заполнения пространства) для обеспечения направленной тканевой регенерации [4].

Полимерные композиционные материалы на основе полисилоксанов находят широкое применение в медицине. Они обладают рядом преимуществ: механической прочностью; отсутствием усадки; возможностью сохранения формы в течение длительного времени; физиологической инертностью, т.е. не взаимодействуют с клетками и реагентами в теле человека; выдерживают высокие температуры, что обеспечивает простоту стерилизации; небиоразлагаемы; устойчивостью к окислению, в том числе под действием УФ-излучения; устойчивостью к старению.

В этой связи актуальным является исследование современного рынка имеющихся остеопластических материалов и разработка экономически выгодных полимерных композиций на основе отечественных низкомолекулярных силоксановых каучуков.

Исследования направлены на определение оптимального соотношения структурирующих агентов для силоксанового каучука, а также на установление подходящего кремнийсодержащего наполнителя и его оптимального содержания, так как остеопластические материалы должны быть гомогенными композициями с высокой вязкостью и обладать хорошим комплексом физико-механических свойств. А также ведутся работы по определению токсикологических характеристик разрабатываемых полимерных композиций и их биосовместимости.

Литература

1. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.dissercat.com/content/primenenie-osteoplasticheskogo-materiala-novogo-pokoleniya-pri-ustranenii-defektov-chelyustn, свободный – (3.03.2021).
2. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://a-medik.su, свободный – (23.11.2020).
3. Вафина А.Р., Фазылова Д.И., Дулмаев С.Э., Современные методы отверждения силоксановых композиций (обзорная статья) / Вестник технологического университета. 2021, т.24, в.9, с.42-48
4. Азарова О.Л., Азарова Е.А., Харитонов Д.Ю., Подопригора А.В., Шевченко Л.В. Современные аспекты применения остеопластических материалов в хирургической стоматологии // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Медицина. Фармация. -2019. – Т42.

УДК 544.726

ВОЗМОЖНОСТИ КОНДУКТОМЕТРИИ ДЛЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Фалина И.В., Кононенко Н.А., Демина О.А.
Кубанский государственный университет
E-mail: falina@chem.kubsu.ru

Ключевые слова: ионообменная мембрана, удельная электропроводность, характеризация, моделирование.

Эффективность использования электромембранных технологий во многом определяется правильным выбором ионообменных мембран с оптимальными эксплуатационными свойствами. Важнейшей задачей при этом является обоснование и выбор наиболее значимых для конкретного электромембранного процесса свойств мембран. Определение широкого круга характеристик мембран, анализ которых позволяет на более глубоком уровне прогнозировать применение материала в электромембранном процессе, как правило требует выполнение трудоемкого и, зачастую, сложного эксперимента. Решение этой проблемы возможно путем создания системы модельных подходов, позволяющих установить требуемую характеристику на основании ограниченного набора физико-химических свойств ионообменного материала, что позволит не только существенно упростить процесс их характеризации, но и на новом уровне раскрыть фундаментальную взаимосвязь «структура-свойства-применение», которая лежит в ее основе.

При моделировании структуры ионообменных мембран широко используется метод разделения объема мембраны на набухший полимер (гель) и внутренний равновесный раствор, свойства которого идентичны таковым за пределами мембраны [1]. Использование возможностей кондуктометрических исследований ионообменных мембран с привлечением теории обобщенной проводимости открывает возможности к установлению равновесных, транспортных и структурных свойств ионообменных мембран при условии привлечения дополнительной информации по физико-химическим свойствам ионообменных мембран.

Например, расширенная трехпроводная модель [2] может быть использована в качестве метода упрощенной характеризации мембранных материалов, позволяющего из единственной концентрационной зависимости удельной электропроводности мембраны получить набор параметров, необходимых для оценки механизма переноса тока через мембрану и ее структурной неоднородности и рассчитать числа переноса ионов и воды в разбавленных и умеренно концентрированных растворах электролитов.

Разработан способ установления ионного состава гелевой фазы мембраны для систем ионообменная мембрана/раствор на основании концентрационных зависимостей удельной электропроводности мембраны в индивидуальных и смешанных растворах [3]. Это открывает возможность расчета константы равновесия ионного обмена Никольского для мембран в растворах смеси электролитов, содержащих крупные органические или многозарядные и однозарядные катионы с общим анионом. Полученная информация позволяет прогнозировать коэффициенты избирательной проницаемости при конкурентном переносе двух сортов противоионов в процессе электродиализа растворов сложных составов.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта № Н-21.1/23/21.

Литература

1. Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V. Effect of structural membrane inhomogeneity on transport properties // J. Membr. Sci. – 1993. – Vol. 79. – P. 181-198.
2. Демина О.А., Кононенко Н.А., Фалина И.В. Новый подход к характеризации ионообменных мембран с помощью набора модельных параметров // Мембраны и мембранные технологии. – 2014. – Т. 4. – № 2. – С. 83–94.
3. Фалина И.В., Кононенко Н.А., Демина О.А., Тицкая Е.В., Лоза С.А. Оценка константы ионообменного равновесия по данным мембранной кондуктометрии // Коллоидный журнал. – 2021. – Т. 83. – № 3. – С. 352-359. DOI: 10.31857/S0023291221030058.

УДК 541.64:547.241

СИНТЕЗ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ СМЕШАННЫХ ОЛИГОМЕРНЫХ АРИЛОКСИЦИКЛОФОСФАЗЕНОВ

***Фам Ван Тхуан*, Биличенко Ю.В., Киреев В.В.**
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
E-mail: phamthuan9011@gmail.com

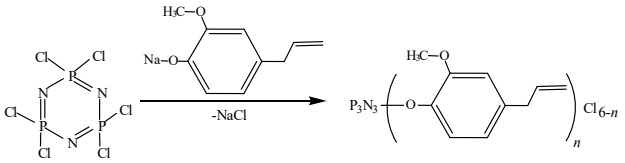
Ключевые слова: органофосфазены, гексахлорциклотрифосфазен, арилоксициклофосфазены, метилпарабен, эвгенол.

Органофосфазены представляют интерес из-за стабильности связи фосфор-азот и в связи с целым рядом специфических свойств, а также возможностью использования в различных отраслях промышленности. Неорганические по своей природе циклофосфазены имеют многие особенности органических соединений, а введение заместителей с различными функциональными группами позволяет получать продукты с заданными уникальными свойствами [1]. Одними из перспективных соединений для создания новых биологически активных макромолекулярных соединений представляют карбоксил-содержащие органофосфазены [2].

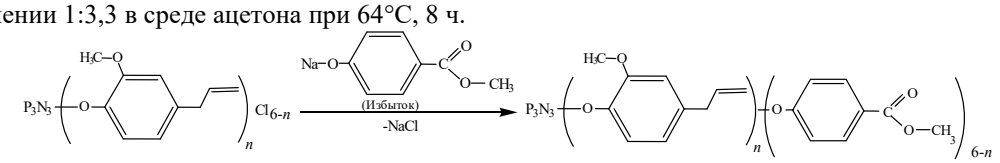
Поэтому интересным представляется синтез и дальнейшее использование в качестве модификаторов полимерных материалов арилоксициклотрифосфазенов (АрФ) с различными заместителями у атома фосфора.

В качестве исходного фосфазена для получения смешанных олигомерных арилоксициклофосфазенов в данной работе использован гексахлорциклотрифосфазен (ГХФ). В качестве заместителей были выбраны метил-4-гидроксибензоат (метилпарабен), который достаточно стабилен и при этом с легкостью подверга-ется реакции карбоксилирования, и 4-аллил-2-метоксифенол (эвгенол), обладающий антисептическими и противовоспалительными свойствами.

На первом этапе проводили взаимодействие ГХФ с 4-аллил-2-метоксифенолятом натрия при мольном соотношении 1:3,5 в среде диоксана при 102°С, 5 ч. По данным ЯМР ^{31}P спектроскопии полученный продукт представляет собой смесь арилоксихлорфосфазенов (АрХФ), со степенью замещения хлора *n* от 3 до 4.

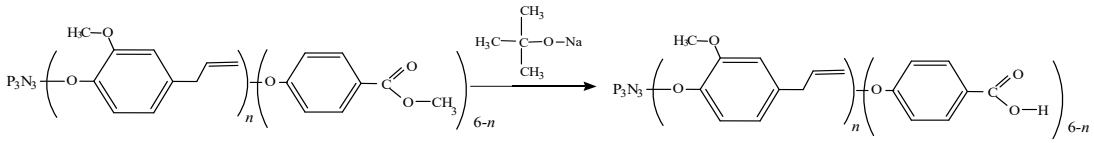


Затем осуществляли реакцию синтезированного АрХФ с натрий метилпарабеном при мольном соотношении 1:3,3 в среде ацетона при 64°С, 8 ч.



Синглет при 10,4 м.д. на фосфорном спектре конечного продукта подтверждает полное замещение атомов хлора в фосфазеновом цикле на эвгенольные и метилпарабеновые группы и данные MALDI-TOF масс-спектрометрии свидетельствуют о наличии только двух гомологов с *n*= 3 и 4 с m/z = 1077 и 1089 соответственно.

Синтезированные смешанные (4-аллил-2-метоксифенокси)-(4-метилкарбоксифенокси) циклотрифосфазены в дальнейшем подвергали карбоксилированию в присутствии трет-бутоксидом натрия (в среде тетрагидрофурана при 25°С, 3 ч), что приводило к полному гидролизу эфирных групп в парабеновом заместителе и образование карбоксисодержащих циклических фосфазенов, о чем свидетельствует исчезновение соответствующих сигналов на ЯМР ^{1}H спектре при 4,2 м.д.:



Смешанные (4-аллил-2-метоксифенокси)-(4-карбоксифенокси)циклотрифосфазены обладают повышенной термической стабильностью и могут найти свое применение в качестве модификаторов композиционных материалов различного назначения, например, стоматологического.

Литература

1. Олкок Г. Фосфоразотистые соединения. — М.: Мир, 1976. — 563 с.
2. Andrianov A.K. Water-soluble polyphosphazenes for biomedical applications // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. 2006. V. 16. № 4. P. 397-406.

УДК 537.5

СМЕНА МЕХАНИЗМА ПРОВОДИМОСТИ В КОМПОЗИТЕ СВМПЭ/НАНО CuO

Федоров Л.Ю., Карпов И.В., Ушаков А.В.
Федеральный исследовательский центр Красноярский научный центр СО РАН
Сибирский федеральный университет
E-mail: sfu-unesco@mail.ru

Ключевые слова: полимерные нанокомпозиты, проводимость, импедансная спектроскопия.

Исследованию электрофизических свойств композитов при добавлении в полимер оксидов металлов, которые проявляют полупроводниковые свойства, посвящено весьма ограниченное количество работ [1, 2]. Особенностью таких материалов является отсутствие сквозной проводимости активной компоненты сопротивления, но локализация зарядов у межфазных границ всё равно присутствует. Она вызвана возможностью существования прыжкового или релаксационного механизма проводимости как внутри оксидной частицы, так и между соседними частицами. Целью настоящей работы является исследование методом импедансной спектроскопии электрофизических свойств композиционного материала, на основе стабилизированных в матрице СВМПЭ наночастиц оксида меди. В результате чего появляется возможность нахождения связи структурных особенностей композита с механизмами переноса зарядов.

Особенностью неупорядоченных материалов в которых носители зарядов в электрическом поле неоднородно распределяются по объему материала, является образование локальных областей накопления зарядов. Оно может происходить в приэлектродной области или вблизи неоднородных по проводимости структур. Для определения частотной зависимости вещественной части проводимости $\sigma'(\omega) = \mathrm{Re}(\sigma)$ используется следующее выражение: $\sigma'(\omega) = C_0\omega^n$, где показатель степени n определяет характер механизма проводимости.

На рисунке 1 приведена частотная зависимость проводимости нанокомпозита СВМПЭ/CuO. Пунктирной зеленой линией на рисунке изображена аппроксимация зависимости $C_0\omega^{0,95}$ с произвольным значением коэффициента C_0. Таким образом, в частотном диапазоне 100 Hz – 1 MHz можно говорить о неявном преобладании прыжкового механизма для активной компоненты проводимости, которая осуществляется с участием разновалентных ионов меди Cu^{2+}, Cu^{+}.

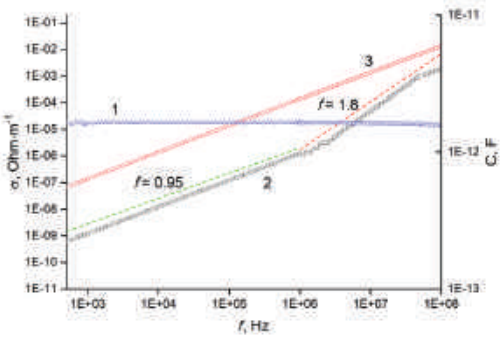


Рисунок 1. Частотные зависимости активной (σ'), реактивной (σ'') компоненты комплексной проводимости и емкость (C). Пунктирными линиями показана аппроксимация функции $C_0\omega^n$

Начиная с 1 MHz проводимость более точно описывается степенной зависимостью ω^n с показателем n = 1,8 (зеленая линия на рисунке 1). Физические процессы в рассматриваемом композите при таких условиях можно представить следующим образом. С возрастанием частоты диполи, которые, по-видимому, существуют в CuO, поскольку СВМПЭ является неполярным полимером, не успевают переориентироваться и следовать за изменением поля. В итоге, возрастание проводимости композита с ростом частоты можно связать с релаксационными процессами, обусловленными активной составляющей поляризационного тока. Таким образом, в работе определены частотные зависимости активной и реактивной компоненты комплексной проводимости. Установлено преобладание прыжкового механизма проводимости композита до частоты 1 MHz, который после сменяется релаксационным.

Литература

1. Ульзутуев А.Н., Ушаков Н.М. Переходные процессы на границе нанонаполненный полиэтилен–металлический контакт // Письма в ЖТФ – 2012. – Т. 38. – Вып. 14. – С. 56-63.
2. Ушаков Н.М., Ульзутуев А.Н., Кособудский И.Д. Термодиэлектрические свойства полимерных композитных наноматериалов на основе медь–оксид меди в матрице полиэтилена высокого давления // ЖТФ. – 2008. – Т. 78. – Вып. 12. – С. 65-69.

УДК 661.185.3 + 541.6 + 504.06

СВОЙСТВА ПОЛИАМФОЛИТОВ, ОСНОВАННЫХ НА ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЕ И АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИАМИНАХ, И ПОЛИАМФОЛИТ-Cu^{2+} КОМПЛЕКСОВ

Федорова К.А., Фадин А.Ф., Липин В.А., Пошвина Т.А.
Высшая школа технологий и энергетики, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
E-mail: ksuchayka@mail.ru

Ключевые слова: полиамфолиты, сточные воды, алифатические диамины, тяжелые металлы.

Сбросы и выбросы промышленных производств могут быть загрязнены ионами тяжелых металлов. Наличие ионов тяжелых металлов в питьевой воде, воздухе и почве приводит к постепенному их накоплению в живых организмах, вызывая тем самым различные заболевания, отравления и мутации [1]. Для удаления ионов металлов из сточных вод применяются различные технологии очистки, включая ионный обмен, фильтрацию, химическое осаждение, сорбцию, и т.д. [2]. Полиамфолиты могут использоваться в качестве ионообменной смолы на водоочистных предприятиях благодаря их способности извлекать металлы из разноимённо-заряженных стоков [3].

Целью работы являлось изучение полиамфолит-металлических комплексов на устойчивость, а также определение физико-химических параметров.

С помощью метода полимераналогичных превращений были получены полиамфолиты на основе полиакриловой кислоты и алифатических диаминов (этилендиамин (ЭДА), 1,3-диаминопропан (ПДА), 1,4-диаминобутан (БДА)) [4]. Методом ИК-спектроскопии подтверждалась как структура синтезированных полиамфолитов, так и структура полиамфолит-металлических комплексов. Образование полимер-металлических комплексов происходило при взаимодействии раствора полиамфолита с раствором сернокислой меди. Наблюдалось формирование комкообразной твердой фазы, нерастворимой в воде и в органических растворителях.

По данным потенциометрического титрования растворов полиамфолитов по теории Флори-Хаггинса были рассчитаны энергии смешения, по результатам чего можно судить о термодинамическом сродстве между растворителем и полимером. Таким образом, процесс растворения полимера амфотерного типа протекает самопроизвольно, а наибольшее термодинамическое сродство наблюдалось между водой и полиамфолитом на основе ЭДА.

По методу Бьеррума, представляющего собой потенциометрический метод определения констант устойчивости с использованием функции образования, осуществлялся расчёт констант устойчивости полученных металлокомплексов. Было установлено, что на координационные числа и константы устойчивости комплексных соединений полимер-металл не оказывает влияние основность алифатического диамина.

По результатам термогравиметрического анализа полученных полиамфолит-металлических комплексов в режиме DTA-TG было установлено, что для всех полученных образцов термодеструкция полиамфолит-медных комплексов заканчивается при 380-390 °C, при этом потеря массы не превышает 76%. Значения энергии активации полиамфолит-Cu(II) комплекса менялись в диапазоне от 22 до 99 кДж/моль.

Изменение энергии активации полиамфолит-Cu(II) комплекса в зависимости от процесса, происходящего на ступени термодеструкции и от строения углеводородного радикала алифатического диамина носит хаотичный характер.

Литература:

1. Surgutskaia N.S., Martino A.D., Zednik J., Ozaltin K., Lovecká L., Bergerová E.D., Kimmer D., Svoboda J., Sedlarik V. Efficient Cu^{2+}, Pb^{2+}, and Ni^{2+} ion removal from wastewater using electrospun DTPA-modified chitosan/polyethylene oxide nanofibers // Separation and Purification Technology. – 2020. – Vol. 247 (4), – P.116914.
2. Guiyin Z., Jinming L., Chengbim L., Lin C., Jianhong M., Zebing Z., Shenglian L. A highly efficient polyampholyte hydrogel sorbent based fixed-bed process for heavy metal removal in actual effluent // Water Research. – 2016. – Vol. 89. – P. 151-160.
3. Ouerghemmi S., Dimassi S., Tabary N., Leclercq L., Degoutin St., Chai F., Pierlot Ch., Cazaux Fr., Ung A., Staelens J.N., Blanchemain N., Martel B. Synthesis and characterization of polyampholytic aryl-sulfonated chitosans and their in vitro // Carbohydrate polymers. – 2018. – Vol. 8. – P. 25.
4. Липин В.А., Суставова Т.А., Евдокимов А.Н., Горкина Т.Е. Способ получения полиамфолита. Пат. РФ 2714670 // Б.И. – 2020. – №5.

УДК 004.94,514.8,530.17,66.011

ОЦЕНКА ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ ПЕРКОЛЯЦИИ СЛОЯ КОНЕЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

Федосеев В.Б.
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН
E-mail: vbfedoseev@yandex.ru

Ключевые слова: пористая структура, перколяция, фрактальная размерность, порообразователь.

Проницаемость является важным свойством пористых материалов. При создании пористых материалов этим свойством может управлять выбор порообразователя, свойства и концентрация которого определяет морфологию пористой структуры. Описан подход, основанный на оценке фрактальной размерности пористой структуры, при которой возникает перколяция (протекание) слоя пористого материала. Условием перколяции считается равенство диаметра кластера (d) толщине слоя (L), при этом диаметр и объём кластера связаны фрактальной зависимостью $V_c \sim d^D$, где $D \le 3$ – фрактальная размерность. Предлагаемый подход не требует больших вычислительных ресурсов. На его основе получены соотношения, связывающие фрактальную размерность с толщиной слоя, размерами перколяционных кластеров, долей закрытых пор:

$$D = 3 + \frac{\ln(\omega - \Delta\omega)}{\ln L - \ln k} < 3 + \frac{\ln(\omega - \Delta\omega)}{\ln L},$$

где ω – объёмная доля порообразователя, L -- толщина слоя (безразмерная), $\Delta\omega = f(\beta)$ – доля порообразователя в закрытых порах, β – параметр [1], k – число перколяционных слоёв для случая, когда средний размер фрактального кластера меньше толщины слоя [2,3]. Фрактальная размерность характеризует морфологию пористой структуры. Зависимость фрактальной размерности перколяционного кластера от количества порообразователя при разных условиях приведена на рисунке. Показана верхняя оценка фрактальной размерности D, ниже которой вероятность перколяции стремится к 1 и растёт проницаемость среды.

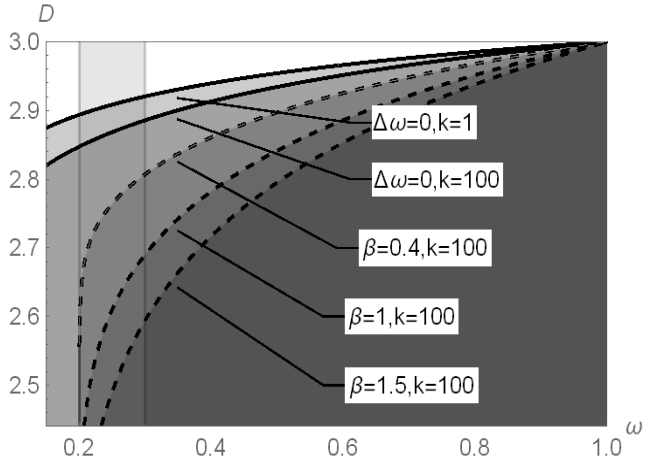


Рисунок 1. Зависимость фрактальной размерности перколяционного кластера от количества порообразователя ω и доли закрытых пор Δω(β) для линейной β=1 и нелинейной β=0.4, 1.5 модели [1]

В общем случае рост объёмной доли порообразователя приводит к росту фрактальной размерности пористой структуры. Образование закрытых пор ($\Delta\omega > 0$) понижает фрактальную размерность пористой структуры, делая её более разветвленной. Морфология пористой структуры зависит от выбора порообразователя, так как безразмерная толщина слоя L зависит от мольного объёма, а поверхностные свойства определяют средний размер перколяционного кластера (k) [2] и, по-видимому, параметр β. С увеличением толщины слоя L поры имеют более регулярную структуру (D растет).

Описанные закономерности основаны на геометрических и термодинамических представлениях, что позволяет утверждать, что они имеют общий характер.

Благодарность
Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИМХ РАН.

Литература

1. Соколов И.М. // УФН. 1977. Т. 150, № 2. С. 221–255.
2. Федосеев В.Б. // Нелинейный мир. 2009. Т. 7, № 10. С. 782–786.
3. Федосеев В.Б., Шишулин А.В. // ЖТФ. 2021. Т. 91, № 1. С. 39–44.

УДК 544.015.4/.5 +541(64+77)+66.095.262.2

ДИНАМИКА КОНТРАКЦИИ МИКРОННЫХ КАПЕЛЬ РАСТВОРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Федосеев В.Б.[1], Федосеева Е.Н.[2]
[1] *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН*
[2] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*
E-mail: vbfedoseev@yandex.ru

Ключевые слова: кинетика, полилактид, поликонденсация, размерный эффект, спрей.

По термодинамическим оценкам в спрее уменьшение объема реакционной смеси до пико-, фемтолитрового меняет константы равновесия и, следовательно, скорости химических реакций. Целью работы является экспериментальное исследование размерных эффектов в кинетике обратимых реакций. Исследование основано на измерении контракции капель спрея водных (80%) и водно-спиртовых (ИПС 50об.%) растворов молочной кислоты. Динамика контракции отображает кинетику поликонденсации, которая является лимитирующей стадией происходящих в капле процессов. Измерения выполнялись путём периодической фотофиксации состояния ансамбля капель, осажденных на подложку (микроскоп Levenguk D670T). Результаты отображены в виде кинетических кривых (рис. 1) для капель разного размера, эволюционировавших в сопоставимых условиях. На кривых выделяются три характерных стадии: а) латентная, связанная с установлением термодинамического равновесия между раствором и газовой фазой, б) ускорение контракции и в) асимптотическое замедление. Ускорение связано с ростом скорости поликонденсации молочной кислоты и испарением избытка воды. Начинается оно тем раньше, чем меньше объем капли. Время перехода в асимптотическую стадию также зависит от размеров капель.

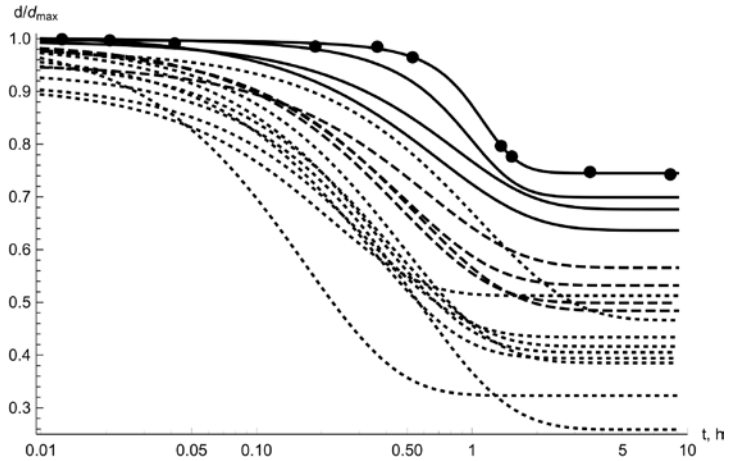


Рисунок 1. Динамика контракции капель водного раствора молочной кислоты с диаметром 65–30 мкм – сплошные линии, 25–13 мкм – штриховые, 12–4 мкм – пунктир

Скорость контракции непостоянна во времени: для крупных капель она имеет экстремальный характер. В мелких каплях скорость выше и монотонно снижается. Такое поведение характерно и для водных, и для водно-спиртовых растворов молочной кислоты. Присутствие спирта существенно ускоряет контракцию [1], так как капли в первые секунды теряют больший объем растворителей и достигают меньших размеров с более высокой концентрацией мономера на латентной стадии.

Выявлена связь скорости контракции с объемом капли. Максимальная контракция мелких капель (~10 мкм) в ~2 раза выше, чем у крупных (~60 мкм). С учетом ошибки измерений зависимости практически совпадают для водного и водно-спиртового растворов молочной кислоты.

Показано, что скорость поликонденсации молочной кислоты зависит от размера капель: она растёт с уменьшением их диаметра. Можно утверждать, что поликонденсация наиболее эффективно протекает в спрее с размерами капель до 20–30 мкм. Добавление спирта и других легколетучих растворителей позволяет управлять размерами капель спрея, ускоряя начало поликонденсации. Следует особо отметить, что скорость поликонденсации в спрее при нормальных условиях не меньше, чем в макроскопических условиях при использовании катализаторов и температур выше 130°C [2]. Вследствие этого спрей технология может стать основой для разработки эффективного ресурсосберегающего производства полилактида, в том числе, медицинского применения.

Литература

1. Fedoseev V.B., Fedoseeva E.N. // Condens. Matter Interphases. 2022. V. 23. № 1. P. 101.
2. Biodegradable poly (lactic acid): synthesis, modification, processing and applications. / Ed. by J. Ren. Berlin, Heidelberg: Springer, 2010.

УДК 544.777

ГРЕБНЕОБРАЗНЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ – ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА С ОСОБЫМИ СВОЙСТВАМИ

Фетин П.А.[1], Сеньчукова А.С.[1], Фетина В.И.[1], Кадников М.В.[1], Вайтусёнок А.А.[2] Зорин И.М.[1]
[1] Санкт-Петербургский государственный университет
[2] Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
E-mail: p.fetin@spbu.ru

Ключевые слова: гребнеобразный полиэлектролит, мицеллы, солюбилизация, мицеллярный катализ.

В работе были получены гребнеобразные полиэлектролиты свободно-радикальной полимеризацией мицеллообразующих мономеров - продуктов кватернизации третичных аминов 11-бромундецилакрилатом. Были использованы ациклические амины различной гидрофобности (триметиламин, триэтиламин) мономеры AUTA-Br, AUTEA-Br соответственно; цилклические неароматические амины (N-метилморфолин, N-метилпиперидин) мономеры AUMM-Br, AUMP-Br соответственно; а также циклические амины, содержащие различное число ароматических колец (пиридин и хинолин) мономеры AUPy-Br и AUQi-Br соответственно. Были изучены продукты сополимеризации поверхностно-активного мономера AUTA-Br со стиролом. Проведен сравнительный анализ солюбилизационной емкости этих полимерных соединений, а также определена их каталитическая активность в реакции щелочного гидролиза модельного сложного эфира в воде.

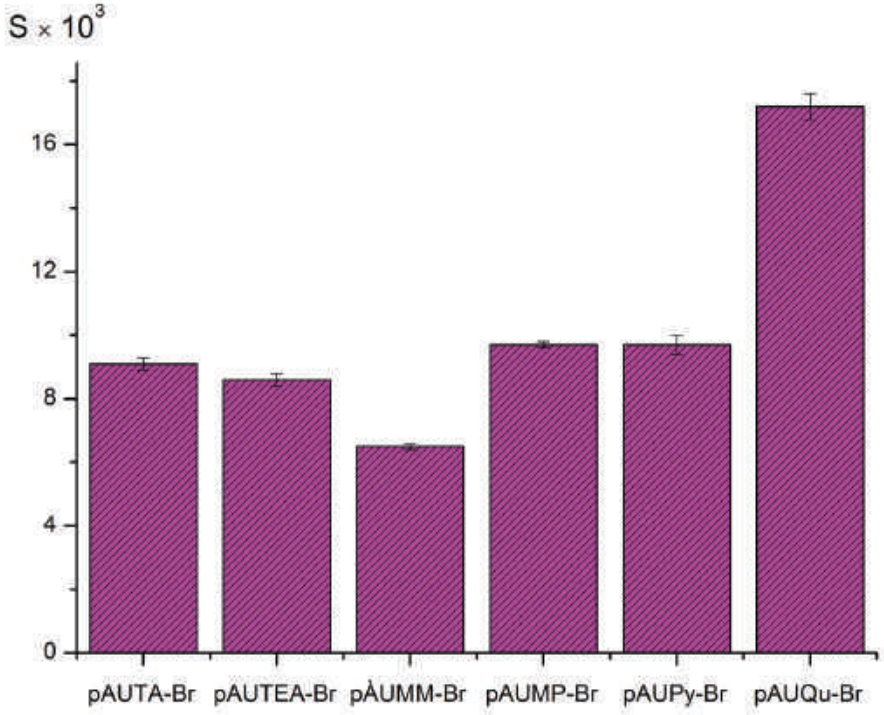


Рисунок 1. Значение солюбилизационной емкости (S) относительно стандартного красителя Orange-OT для серии гребнеобразных полиэлектролитов

Было установлено, что увеличение солюбилизационной емкости полиэлектролита характерно для образцов с ароматической полярной группой на концах гребнеобразных звеньев (рис. 1), а также при использовании гидрофобных противоионов, в то время как увеличение гидрофобности полимерной цепи (сополимеры со стиролом) приводит к уменьшению солюбилизационной емкости. Изменение других параметров полиэлектролита оказывает незначительное влияние на способность к солюбилизации. Полученные соединения проявляют каталитический эффект в модельной реакции щелочного гидролиза паранитрофенилбутирата (ацетата) в воде. Максимальное ускорение реакции составляет 4-10 раза. Гребнеобразные полимерные катализаторы способны проявлять каталитический эффект при крайне низких концентрациях.

Благодарности
Исследование сополимеров AUTA-Br со стиролом выполнено при финансовой поддержке РФФИ и БРФФИ № 20-53-04017 Бел_мол_а. Синтез и изучение гомополимеров выполнено при поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых-кандидатов наук МК-1578.2021.1.3. Авторы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ: магнитно-резонансные методы исследования, методы анализа состава вещества, оптические и лазерные методы исследования вещества, криогенный отдел.

УДК 678.7

ВЛИЯНИЕ 2D НАНОУГЛЕРОДОВ НА ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ СИЛИКОНОВЫХ РЕЗИН

Французова Ю.В., Возняковский А.П., Неверовская А.Ю., Котелкова Е.О., Большунова Е.А.
Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С.В. Лебедева
E-mail: julfran@yandex.ru

Ключевые слова: силиконовая резина, полидиметилсилоксан, 2D наноуглероды, теплостойкость, термоокислительная деструкция.

Одним из подходов к разработке теплостойких материалов является модификация полимерной матрицы наполнителем с высокой теплопроводностью. В частности, доказано, что включение 2D малослойных графеновых структур в состав полимерных композиций приводит к эффективному повышению теплостойкости конечных материалов [1]. Несмотря на показанную эффективность использования 2D графеновых структур в рецептурах резин, разработка данного направления в создании теплостойких эластичных материалов ограничивается недостаточной производительностью известных методик синтеза малослойных графенов. Нами предложена высокопроизводительная методика синтеза 2D наноуглеродов – гарафеновых нанопластин (ГНП) - карбонизацией биополимеров в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [2]. Целью настоящей работы являлось проверка существующих представлений о возможности улучшения термостабильности базовых резин на основе полидиметилсилоксана при использовании в качестве модифицирующей добавки малослойного графена (далее по тексту - графеновых нанопластин (ГНП)), полученного карбонизацией биополимеров в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В качестве прекурсора ГНП использовали крахмал.

В работе была использована резиновая смесь (РС) Elastosil R401/40 S (производство Wacker Chemie AG, Германия) на основе полидиметилсилоксана. Силиконовая композиция была дополнительно модифицирована 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 массовых частей (м. ч., в расчёте на 100 м. ч. РС) ГНП. Проведены сопоставительные испытания исходной и модифицированных резин выдержкой в термостате при 250°С в течение 72 часов.

Результаты наших экспериментов показали, что базовая резина после термического старения практически полностью теряла свои эксплуатационные параметры, тогда как модифицированные резины сохраняли свои эксплуатационные параметры в разной степени в зависимости от содержания ГНП. Наиболее выраженный эффект ингибирования термической деструкции наблюдался в образцах резин с содержанием ГНП в количестве 2 м. ч. Относительное удлинение после термостарения многократно превышало удлинение образцов без содержания ГНП (570 % относительно 33 %). Зафиксировано падение прочности не содержащих ГНП образцов в 8 раз, образцов с 2 м. ч. ГНП – в 2 раза. Твердость образцов с ГНП (≥1 м. ч.) после испытаний не изменилась (38÷40 ед., по Шору А), в образцах без ГНП – увеличилась в 2 раза (с 40 до 80 ед.).

Полученные результаты физико-механических испытаний подтвердились данными динамического механического анализа (ДМА). При моделировании процесса термического старения при 320°С в режиме растяжения рост модуля упругости модифицированных ГНП образцов резин фиксировался позднее и с меньшей интенсивностью по сравнению с образцами без ГНП.

Данные термического анализа показали, что с увеличением содержания ГНП в образцах происходит существенный сдвиг начальных ступеней термоокислительной деструкции в сторону высоких температур и снижение экзотермических эффектов в интервале температур 485 - 550 ^{o}С в зависимости от содержания ГНП в образцах.

Комплекс проведенных нами взаимодополняющих исследований позволил заключить, что дополнительное введение в рецептуру резиновой смеси ELASTOSIL® R401/40 S модифицирующих добавок ГНП приводит к повышению теплостойкости резин на ее основе. Можно предположить, что частицы ГНП распределяются преимущественно по элементам свободного объема полимерной матрицы, что снижает ее диффузную проницаемость атмосферного кислорода и, таким образом, снижают интенсивность окисления органических радикалов у атома кремния, соответственно, замедляя негативные структурные изменения материала.

Литература

1. Hao Zhang, Wang Xing, Hengyi Li, Zhengtian Xie, Guangsu Huang, Jinrong Wu. Fundamental researches on graphene/rubber Nanocomposites // Advanced Industrial and Engineering Polymer Research – 2019. – Vol. 2. – P. 32-41.
2. Voznyakovskii, A.P; Vozniakovskii, A.A.; Kidalov, S.V., New Way of Synthesis of Few-Layer Graphene Nanosheets by the Self Propagating High-Temperature Synthesis Method from Biopolymers //Nanomaterials – 2022. – Vol. 12 No. 4. - P. 657.

УДК 544.032.2: 544.23.022.524: 547-31

БИОАКТИВНЫЕ НИТИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА С УСКОРЕННЫМИ СРОКАМИ РАЗЛОЖЕНИЯ

Хавпачев М.А.[1,2], **Трофимчук Е.С.**[1]
[1] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*
[2] *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН*
E-mail: mukhamed_hav@mail.ru

Ключевые слова: полилактид, крейзинг, йод, биоактивные нити.

В данной работе для получения волокон полилактида (ПЛ) с ускоренными сроками разложения использовали молекулярный йод в качестве функциональной добавки. Йодсодержащие образцы получали методом классического крейзинга, т.е. путем прямого ориентационного растяжения изотропно-аморфных волокон ПЛ (4032D “Nature Works” (США), толщина 750-780 мкм) в водно-этанольных растворах йода. Ранее, в исследовании [1] были определены оптимальные условия (скорость растяжения и состав водно-этанольной смеси) для проведения процесса деформации аморфных волокон ПЛ по механизму классического крейзинга.

Изучено влияние структуры волокон, сформированной в процессе крейзинга, и введенной добавки (молекулярный йод) на скорость гидролитической деструкции материалов. В качестве объектов исследовали волокна, деформированные в водно-этанольной смеси по механизму крейзинга без добавки, а также йодсодержащие ПЛ волокна (1 и 6 мас.% йода). Степень деформации для всех образцов составляла 700%. Сухие образцы помещали в натрий-фосфатный буфер (PBS) (10 мМ Na_2HPO_4, 0.15 М NaCl; pH 7.4), который является изотоническим и часто используется в виде модельной среды для биологических исследований. Гидролиз проводили при температуре, соответствующей температуре тела человека, 37 °С. Для сравнения исследовали деструкцию изотропных волокон в аналогичных условиях. Результаты исследования представлены на рис. 1.

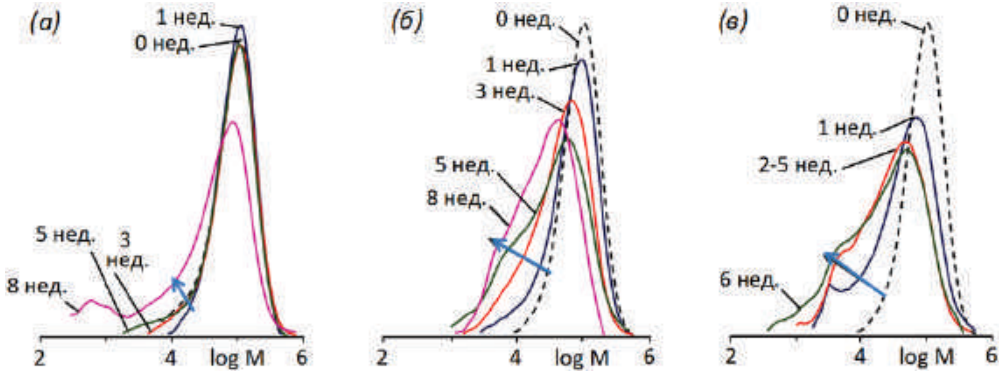


Рисунок 1. Кривые молекулярно-массового распределения для волокон ПЛ со степенью деформации 700% и, содержащих 0 *(а)*, 1 *(б)* и 6 мас.% *(в)* йода, после их выдерживания в растворе PBS при 37 °С. Стрелкой показано увеличение времени гидролиза

Важно отметить, что за время эксперимента (8 недель) молекулярно-массовые характеристики исходных (изотропно-аморфных) волокон практически не изменились. Существенное изменение молекулярно-массовых характеристик волокон ПЛ, деформированных по механизму крейзинга (без йода), наблюдается через 5 недель, а именно, значения M_n и M_w снижаются в 1.6 и 1.3 раз соответственно, дисперсность возрастает от 1.9 до 2.4 (рис. 1*а*). Обнаружено, что введение йода (1 и 6 мас. %) в волокна ПЛ приводит к ускорению их деструкции – значительные изменения характеристик (M_n, M_w, D) происходят уже через 1 неделю (рис. 1*б,в*). Двукратное уменьшение M_n для полиэфирных волокон, содержащих всего лишь 1 мас. % йода, наблюдается через 2 недели.

Гистологические испытания *in vivo* (на крысах) показали, что волокна ПЛ, содержащие молекулярный йод, не формируют воспалительной инфильтрации окружающих тканей в зоне имплантации по сравнению с ненаполненными волокнами.

Таким образом, обнаруженный в работе эффект ускорения гидролитической деструкции для волокон ПЛ, содержащих молекулярный йод, может найти применение в области разработки материалов с контролируемыми сроками разложения.

Литература

1. Khavpachev, M. Bioactive polylactide fibrous materials prepared by crazing mechanism / M. Khavpachev, E. Trofimchuk, N. Nikonorova, E. Garina, M. Moskvina, A. Efimov, V. Demina, A. Bakirov, N. Sedush, S. Chvalun // Macromolecular Materials and Engineering. – 2020. – Vol. 305, No. 7. – P. 2000163.

УДК 544.41:544.342-13

ДЕГРАДАЦИЯ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МОЛЕКУЛЯРНОГО ЙОДА

Хавпачев М.А.[1,2], **Трофимчук Е.С.**[1]
[1] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*
[2] *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН*
E-mail: mukhamed_hav@mail.ru

Ключевые слова: биоразлагаемые сложные полиэфиры, полилактид, поли-ε-капролактон, волокна, молекулярный йод, деструкция.

Среди биоразлагаемых полимеров особое внимание привлекают термопластичные сложные полиэфиры алифатического ряда, такие как полилактид (ПЛ), поли-ε-капролактон (ПКЛ) и др. Ввиду нетоксичности, биосовместимости и способности к биоразложению, эти полиэфиры широко применяются для разработки на их основе различных изделий медицинского назначения и упаковочных материалов. Несмотря на это, в качестве общего недостатка ПЛ и ПКЛ следует отметить достаточно длительные сроки их разложения.

В работе проведено систематическое исследование влияния йода на процессы деструкции частично кристаллического ПКЛ. В качестве объектов использовали изотропно-кристаллические волокна ПКЛ, полученные по расплавной технологии методом экструзии (диаметр 750-780 мкм; среднечисловая молекулярная масса (Mn) 112.1 кДа, дисперсность 1.51, температура стеклования -60 °C; температура плавления +60 °C, степень кристалличности 55%).

Образцы хранили разное время (1÷24 ч) в 10%-ном водно-этанольном растворе йода или в парах кристаллического йода. Часть волокон предварительно (до взаимодействия с йодом в газовой фазе) были выдержаны в 1%-ном спиртовом растворе ингибитора цепных реакций, протекающих по свободнорадикальному механизму, 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТЕМПО). Подобная обработка позволила получить волокна, содержащие 0.4 мас. % ТЕМПО. Изменение молекулярно-массовых характеристик образцов после взаимодействия с йодом определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ).

Обнаружено, что деструкция ПКЛ протекает интенсивно как в концентрированном спиртовом растворе йода, так и в парах галогена – снижаются значения средних молекулярных масс образцов (табл. 1). Этанол практически не оказывает влияния на характеристики полимера в течение 24 ч.

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики изотропных волокон ПКЛ, определенные методом ГПХ, после их выдерживания в 10%-ном водно-этанольном растворе йода или в парах йода

Среда	Время выдерживания, ч	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w / M_n
воздух	0	112.1	169.0	1.51
этанол	24	105.0	162.2	1.54
10%-ный водно-этанольный раствор йода	1	87.2	146.1	1.68
	3	42.2	98.3	2.33
	15	18.0	53.0	2.94
	24	13.3	38.1	2.86
пары йода	15	7.1	25.2	3.55
	24	9.2	22.2	2.41

При действии паров йода в присутствии кислорода воздуха интенсивная деструкция ПКЛ происходит, вероятно, по цепному (свободнорадикальному) механизму, что подтверждается результатами ГПХ-исследования с участием волокон, содержащих ТЕМПО (значения M_n и M_w сохраняются на более высоком уровне для образцов с ингибитором после контакта с йодом по сравнению с ненаполненными волокнами). В водно-этанольном растворе йода данные ^{1}H-ЯМР указывают на дополнительный вклад реакций кислотного гидролиза и алкоголиза в деструкцию (сигналы в областях 4.12 (квартет) и 1.25 м.д. (триплет)).

Также было установлено, что йодсодержащие волокна ПЛ (1 и 6 мас. % йода), полученные методом классического крейзинга, становятся хрупкими спустя 2-3 недели с момента получения, тогда как ненаполненные волокна сохраняют механические свойства на высоком уровне, по крайней мере, несколько месяцев [1].

Таким образом, полученные в данной работе результаты указывают на перспективы использования молекулярного йода в качестве эффективного регулятора скорости деструкции алифатических сложных полиэфиров и создания биоактивных материалов с варьируемыми сроками разложения.

Литература

1. Khavpachev, M. Bioactive polylactide fibrous materials prepared by crazing mechanism / M. Khavpachev, E. Trofimchuk, N. Nikonorova, E. Garina, M. Moskvina, A. Efimov, V. Demina, A. Bakirov, N. Sedush, S. Chvalun // Macromolecular Materials and Engineering. – 2020. – Vol. 305, No. 7. – P. 2000163.

УДК 678.032

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ В ВИДИМОЙ И УФ-ОБЛАСТЯХ СПЕКТРА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДОЗЫ ОБЛУЧЕНИЯ

Ханкишиева Р.Ф.
Институт радиационных проблем НАН Азербайджана
Научно-исследовательский институт геотехнологических проблем нефти газа и химии
E-mail: renanamazova0@gmail.com

Ключевые слова: бутадиен-нитрильный каучук, радиационная вулканизация, УФ-спектроскопия.

Для современного этапа развития науки и техники характерно выдвигать задачи разработки и детального изучения новых материалов. В качестве объектов исследования использованы эластомерные композиты на основе бутадиен нитрильного каучука (БНК), дисульфохлорид бензола (ДСХБ) и наноастиц ZrO_2 (20-30 нм) подвергшиеся воздействию гамма-квантов в диапазоне доз от 100 до 250 кГр в источнике облучения Co^{60}. Нанокомпозиты были охарактеризованы с помощью UV-Vis спектроскопии на спектрофотометре Specord 210 Plus UV-Vis, которая показал сдвиг значения края поглощения после ионизации в сторону более высоких длин волн.

Проведенные исследование показали, что нанокомпозиты с участием ZrO_2 поглощают свет с длиной волны более 280 нм, причем интенсивность оптического поглощения увеличивается с увеличением дозы облучения. При увеличении дозы облучения от 100 до 250 кГр интенсивность поглощения увеличивается. Интенсивность и ширина УФ-пиков максимальны для нанокомпозитов облученных при дозе 250 кГр. Как выяснилась, пик спектра смещался от 317 нм до 356 нм в зависимости от дозы. Как известно, ширины и интенсивность УФ-пика связано с агломерацией наночастиц, так как они препятствует прохождению световой энергии через матрицу [1, 2]. Рассчитав оптическую ширину запрещенной зоны исследовали распределение и диспергирование частиц наполнителя по объему композита. Из литературы известно что, эластомеры обычно имеют большую ширину запрещенной зоны ~ 5-6 эВ. Оптическая ширина запрещенной зоны (Eg) оценивали путем экстраполяции линейной части к (αhυ)2 = 0 на графике зависимости hυ от $(\alpha h\upsilon)^2$ по методике [3]. На рискнке 1 представлена зависимость $(\alpha h\upsilon)^2$ от энергии фотонов для облученных композитов. Увеличения энергии поглощения электронов проводимости с 2,056 до 3,081 эВ, указывает на уменьшение размера частиц с увеличением дозы.

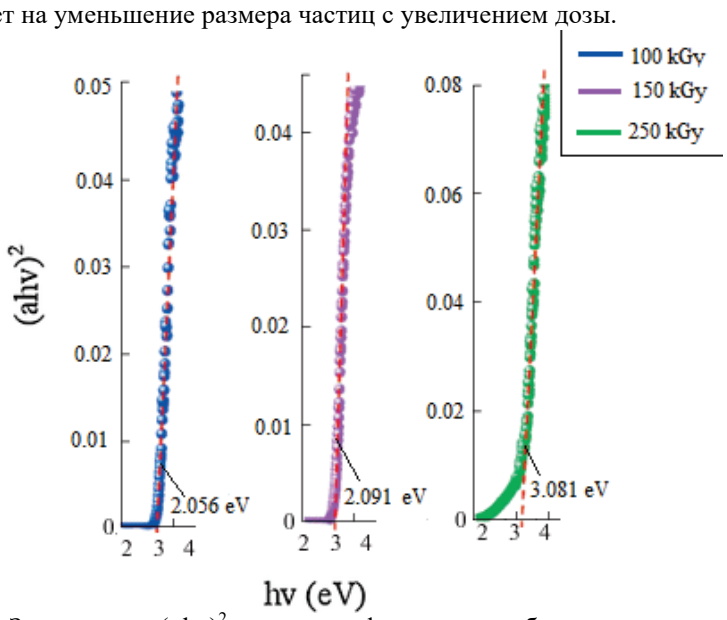


Рисунок 1. Зависимость $(\alpha h\upsilon)^2$ от энергии фотонов для облученных нанокомпозитов

Полученные данные подтвердили, что по мере увеличения дозы распределение частиц и дисперсность увеличивается, а размер частиц и агломерация уменьшается.

Литература

1. Al-Kadhemy M.F.H., Hussein R., Al-Zuky A.A.D. Analysis of the absorption spectra of styrene-butadiene in toluene // Journal of Physical Science. 2012. – Vol. 23. – No. 1. – P. 89–100.
2. Khankishiyeva R. F. Dielectric and optical properties of gamma-irradiated composites based on nitrile butadiene rubber and zirconium oxide nanoparticles // Journal of Radiation Researches. 2019. – Vol. 6. No. 2. – P. 30-37.
3. Sreeja R., Najidha S., Remya Jayan S., Predeep P., Maciej Mazur, Sharma P.D. Electro-optic materials from co-polymeric elastomer–acrylonitrile butadiene rubber (NBR) // Polymer. 2006. – Vol. 47. No. 2. – P. 617-623.

УДК: 771.523.4

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА

Хараев А.М.[1], Бажева Р.Ч.[1], Ялхороева М.А.[2], Парчиева М.М.[2], Султыгова З.Х.[2], Инаркиева З.И.[2], Бесланеева З.Л.[1]

[1] Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

[2] Ингушский государственный университет

E-mail: r.bazheva@mail.ru

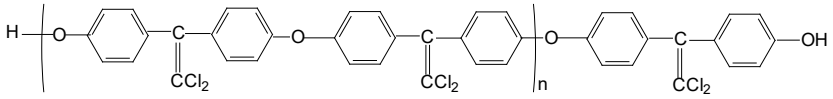
Ключевые слова: полисульфон, полимерные композиты, олигоэфир, совместимость, 1,1-окси-2,2-ди(4-оксифенил)этилен, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилен.

Ароматические полисульфоны (ПС) и полиэфирсульфоны (ПЭС) на основе различных бисфенолов, а также сополимеры и смеси на их основе имеют большой спрос на рынке полимерных материалов и в перспективе их производство будет расширяться во всем мире. Прочность и жесткость полисульфонов хорошо сохраняются при высоких температурах, что открывает возможности конкуренции этого полимера с металлом в тех областях, где другие термопласты мало применимы [1,2].

В работе методом высокотемпературной поликонденсации синтезированы новые галогенсодержащие олигоэфиры на основе 1,1-окси-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена различной степени конденсации.

Основанием для проведения исследований явилось возможность создания и исследования основных свойств новых композитных материалов на основе полисульфона на основе 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана и олигоэфиров с дихлорэтиленовыми $>C=CCl_2$ – группами с целью повышения эксплуатационных характеристик полисульфона.

На основе полисульфона на основе 4,4'-диоксидифенипропана и 4,4'-хлордифенилсульфона приготовлены полимерные композиты с различным содержанием синтезированных олигоэфиров. Использованы олигоэфиры, полученные на основе бисфенола 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и галогенпроизводного 1,1-дихлор-2,2-ди(4-хлорфенил)этилена формулы :



Строение полученных олигоэфиров подтверждаются ИК – спектроскопией и результатами элементного анализа. Наличие полос поглощения, соответствующих простым эфирным связям в области 1135 $см^{-1}$, группе $>C=CCl_2$ в области 980 $см^{-1}$, гидроксильным группам - 3600-3300 $см^{-1}$ свидетельствует об образовании олигоэфиров заданной структуры.

Основные свойства данных олигоэфиров описаны в работе [3].

Для выяснения характера распределения модификатора в матрице полисульфона, а также для определения одновременно совместимости, использован сканирующий зондовый микроскоп. Исследования показали, что характер поверхности пленок из данных композитов зависит от состава и от длины олигоэфиров. В образцах с содержанием олигоэфиров до 10% масс. наблюдается хорошая совместимость компонентов. Распределение олигоэфиров в матрице ПС равномерное. Размер частиц модификатора зависит от состава композитов и составляет от 0,3-3 мкм.

Таким образом, получены композитные материалы на основе полисульфона и олигоэфиров на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена с 1,1-дихлор-2,2-ди(4-хлорфенил)этиленом, изучена их совместимость и исследованы некоторые физико-химические свойства. Исследования показали, что оптимальными характеристиками обладают композиты, где в качестве модификатора использованы олигоэфир со степенью конденсации 10. Содержание данных олигоэфиров в композите составляет 5-10%.

Литература

1. Штейнберг Е.М., Сергеева Е.А., Зенитова Л.А., Абдуллин И.Ш. Применение и производство полисульфона. Обзор. //Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 20. С. 168–171.
2. Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Бесланеева З.Л. Хлорсодержащие ароматические полиэфиры Патент на изобретение RU 2513742 C2, 20.04.2014. Заявка № 2011132431/04 от 01.08.2011.
3. Конгапшев А.А., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. Структура, синтез, свойства, применение полиэфирсульфонов (обзор). //Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. Т. X, № 1, 2020. – С.46-50.

УДК: 771.523.4

НЕКОТОРЫЕ ЭКСЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА И ПРОСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ОЛИГОЭФИРОВ

Хараев А.М.[1], Бажева Р.Ч.[1], Парчиева М.М.[2], Ялхороева М.А.[2], Султыгова З.Х.[2], Инаркиева З.И.[2], Бесланеева З.Л.[1]

[1] Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
[2] Ингушский государственный университет
E-mail: r.bazheva@mail.ru

Ключевые слова: полисульфон, полимерные композиты, олигоэфир, термостойкость, 1,1-окси-2,2-ди(4-оксифенил)этилен, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилен, хемостойкость.

Ароматические полисульфоны, а также сополимеры и смеси на их основе, имеют большой спрос на рынке полимерных материалов и в перспективе их производство будет расширяться во всем мире. Прочность и жесткость полисульфонов хорошо сохраняются при высоких температурах, что открывает возможности конкуренции этого полимера с металлом в тех областях, где другие термопласты мало применимы [1,2].

В данной работе представлены результаты исследований некоторых характеристик композитов на основе полисульфона и олигоэфиров, полученные на основе бисфенола 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и галогенпроизводного 1,1-дихлор-2,2-ди(4-хлорфенил)этилена, различной степени конденсации. Основные свойства данных олигоэфиров описаны в работе [3].

Для всех композитов температура начала деструкции лежит выше 400 ºС, интенсивное разложение полимера начинается при температуре выше 550 ºС. Перегибы на кривых ТГА (а также наличие нескольких пиков на кривых ДТА) в области 480-570ºС для различных композитов свидетельствует о протекании сложных многоступенчатых процессов деструкции. Ранее было доказано, что полимеры с дихлорэтиленовыми группами в основной цепи при термической обработке дают пространственные структуры. Можно предположить, что наряду с процессами деструкции полимеров одновременно происходят процессы сшивки по >C=C-связям.

Анализ результатов испытания на огнестойкость свидетельствуют, что характеристики воспламеняемости и горючести полимерных материалов тесным образом связаны с присутствием в цепи макромолекулы галогенов и галогенсодержащих группировок. Введение в композиты дихлорэтиленновых $>C=CCl_2$- группировок и увеличение их процентного содержания способствует повышению огнестойкости. Следует отметить, что содержание хлора в олигоэфирах, в независимости от степени конденсации последних, составляет более 26%. Исследования показали, что значения кислородного индекса для изученных композитов на 5-10% выше, в зависимости от состава, по сравнения с исходных полисульфоном.

Наряду с эксплуатацией на воздухе, многие изделия из полимеров и полимерных композиций часто эксплуатируются в физически и химически активных средах, а иногда и под механическим напряжением, под действием которых протекают различные процессы: сорбция компонентов агрессивной среды; химическая деструкция; растворение полимера; изменение физической структуры и т.д. При этом часто происходит изменение (чаще всего ухудшение) эксплуатационных свойств полимерных материалов. Испытание образцов композитов показали, что они обладают достаточно высокой химической стойкостью к воздействию минеральных кислот, щелочей и солевых растворов, так в концентрированной H_2SO_4 потеря массы в течение сутки составила менее 1 %.

Сравнение показателей текучести расплава (ПТР) исходного ПС и композитов на их основе показало, что введение небольших количеств олигоэфиров в ПС существенно влияет на скорость течения расплава этих композитов.

Таким образом, полученые композитные материалы на основе полисульфона и олигоэфиров на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена с 1,1-дихлор-2,2-ди(4-хлорфенил)этиленом обладают хорошей термостойкостью, теплостойкостью и хемостойкостью.

Литература

1. Патент на изобретение 2513742, 20.04.2014. Заявка № 2011132431/04.Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Бесланеева З.Л. Хлорсодержащие ароматические полиэфиры.
2. Патент на изобретение 2401826, 20.10.2010. Заявка № 2008151862/04. .Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Ольховая Г.Г. Мономер для поликонденсации.
3. Borodulin A.S., Kalinnikov A.N., Bazheva R.C., Kharaev A.M., Beshtoev B.Z. Receipt and investigation of performance characteristics of super constructions polyesters //International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET) V. 9, I.13, 2018, pp. 1117–1127, Article ID: IJMET_09_13_117.

УДК 678.01:539.4

ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРОВ НАПОЛНЕННЫХ КРУПНЫМИ И МАКРОЧАСТИЦАМИ

Харламова К.И., Максимова Ю.М.
МИРЭА – Российский технологический университет
(Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова)
E-mail: kharlamki@gmail.com

Ключевые слова: дисперсный наполнитель, полимерная матрица, полимерный композиционный материал, дисперсная структура, параметры структуры, прочностные характеристики.

На комплекс физико-механических характеристик дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) значительное влияние оказывает тип дисперсной структуры, который в свою очередь зависит от параметров наполнителя (параметр максимального содержания дисперсного наполнителя φ_m, распределение частиц по размерам, форма и др.) и его содержания ($\varphi_н$) [1,2].

Применение обобщенной модели ДНПКМ и проектирование разных типов дисперсных структур в обобщенных (Θ, B, $S_н$, $a_{ср}$, $a_{ср1}$) и приведенных (Θ/B, $\Theta/S_н$, $a_{ср}/d$, $a_{ср1}/d$) параметрах позволяет оценить влияние дисперсного наполнителя на прочностные характеристики и спрогнозировать оптимальный тип структуры и состав дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов [3].

В ходе работы были спроектированы и получены полимерные композиционные материалы на основе кристаллизующегося полиэтилена высокого давления марки 10803-020 (ПВД, Rosneft, Россия) и аморфного полистирола общего назначения марки 525 (ПС, ПАО «Нижнекамскнефтехим», Россия). В качестве крупного дисперсного наполнителя использованы узкие фракции полнотелых стеклянных микрошариков со средним диаметром частиц 250 (ПСМ 250) и 55 (ПСМ 55) мкм (Inoteck, Россия), а также стеклянные сферы со средним диаметром 20 мкм (СФ 20). ДНПКМ с разным содержанием наполнителей были получены на двухшнековом экструдере LabTech LZ-80 / VS (Labtech Engeneering Co. Ltd., Тайланд). Образцы в виде стандартных лопаток тип 5 (ГОСТ 11262-80) были изготовлены на литьевой машине Babyplast 6/10 P (CRONOPLAST S.L., Испания). Физико-механические испытания проводили на универсальной испытательной машине Gotech AI-7000-LA5 (UGNLAB Co. Ltd, Китай).

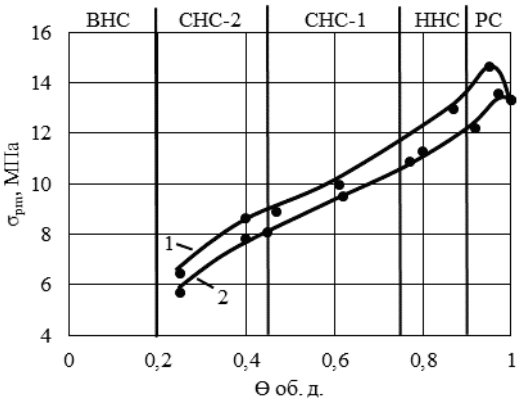


Рисунок 1. Зависимость σ_{pm} ДНПКМ на основе ПВД с крупными частицами (1 – МСП 55, 2 – МСП 250) от обобщенного параметра дисперсной структуры Θ

На рисунке 1 представлены зависимости прочности при растяжении σ_{pp} от обобщенного параметра дисперсной структуры Θ для ДНПКМ на основе ПВД с крупными дисперсными частицами узких фракций размеров 250, 55 мкм. Установлено, что получить упрочнение полимерной матрицы при создании композиционного материала с крупными частицами наполнителя практически не удается, вследствие того, что крупные частицы являются концентраторами напряжений, которые не компенсируются пластическими деформациями полимерной матрицы.

Литература

1. Simonov-Emelyanov I. D., Kharlamova K. I. Filler Particle Size and Packaging and Compositions of Filled Polymer Composites with Different Types of Structures and Properties // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2020. – Т. 54. – №. 6. – С. 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.
3. Симонов-Емельянов И. Д. Расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с различными типами решеток и параметрами структур //Пластические массы. – 2020. – №. 1-2. – С. 4-7.

УДК 542.64

АЛИФАТИЧЕСКИЕ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛЫ – НОВЫЙ КЛАСС ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

Холхоев Б.Ч.[1], Шалыгина Т.А.[2], Матвеев З.А.[1], Воронина С.Ю.[2], Бурдуковский В.Ф.[1]

[1] Байкальский институт природопользования СО РАН

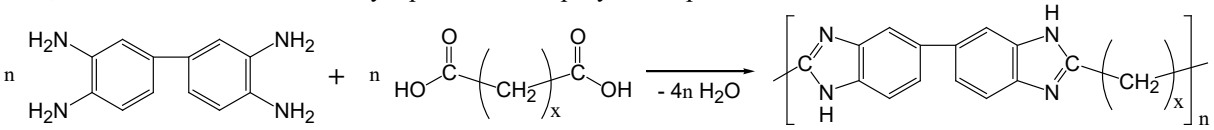
[2] Сибирский государственный университет науки и технологий им. акад. М.Ф. Решетнева

E-mail: holh_bat@mail.ru

Ключевые слова: полибензимидазолы, полимеры с эффектом памяти формы.

Полимеры с эффектом памяти формы (ЭПФ), относящиеся к группе так называемых «умных» или адаптивных материалов, привлекают все большее внимание исследователей ввиду возможности их практического использования в различных высокотехнологичных отраслях промышленности. Такие материалы способны менять свою форму под воздействием различных стимулов – температуры, механической нагрузки, электричества, света, магнитного поля, химических веществ и т.д., среди которых наиболее широко исследуемой и перспективной группой являются термочувствительные полимеры с ЭПФ. Среди ключевых задач последних лет в этом направлении можно выделить проблему разработки новых полимерных материалов, сочетающих высокую механическую прочность, термическую стабильность, радиационную стойкость, а также имеющие высокие температуры восстановления формы, что особенно важно при создании материалов для авиакосмической отрасли и промышленности конструкционных компонентов.

В настоящей работе впервые показана возможность получения материалов с эффектом памяти формы на основе алифатических полибензимидазолов (ПБИ). Особенностью этих полимеров является наличие в структуре бензимидазольных циклов, которые являются жесткими сегментами, в то время как, алифатические фрагменты выступают в качестве гибких сегментов. Кроме того, макромолекулы связаны между собой сильными водородными связями, что приводит к образованию узлов сшивки, что является важным с точки зрения фиксации формы. Синтез алифатических ПБИ осуществляли методом высокотемпературной поликонденсации 3,3'-диаминобензидина и ряда алифатических дикарбоновых кислот, содержащих 7-14 метиленовых фрагментов, с использованием реактива Итона в качестве растворителя и конденсирующего агента (рисунок 1). Исследование различных температурно-временных режимов показало, что наиболее высокомолекулярные ПБИ образуются при 120°С в течение 5 часов.



x = 7, 8, 10, 12, 14

Рисунок 1. Схема синтеза алифатических полибензимидазолов на основе 3,3'-диаминобензидина и алифатических дикарбоновых кислот.

Было установлено, что количество метиленовых фрагментов в составе ПБИ оказывает существенное влияние на термические и физико-механические характеристик пленочных материалов. При увеличении длины алифатического фрагмента наблюдается плавное снижение предела прочности на разрыв, в то время как, разрывное удлинение, напротив, возрастает. По данным ТГА 5%-ная потеря массы наблюдается при 450-466°С. Согласно данным ДМА температура стеклования алифатических ПБИ составляет 205-243°С, а модуль упругости в стеклообразном и высокоэластическом состояниях варьируется в пределах 1694-3481 МПа и 23-37 МПа, соответственно. Ввиду существенной разницы между модулями упругости в стеклообразном и высокоэластическом состояниях, коэффициент фиксации временной формы для всех исследованных полимеров составляет 99% и практически не меняется при циклических испытаниях. Коэффициент восстановления исходной формы для первого цикла составляет ≤90 % при температуре перехода T_g+15°С, однако, для второго цикла увеличивается до ~97% и остается практически неизменным для всех последующих циклов.

Благодаря набору хороших эксплуатационных характеристик материалы на основе алифатических ПБИ перспективны для использования в различных высокотехнологичных отраслях, например, в авиакосмической промышленности, робототехнике, сенсорике, инженерии и др.

УДК 678.684.82.66.01

РАЗРАБОТКА ТИОУРЕТАНЭПОКСИДНОГО ГЕРМЕТИКА ДЛЯ СТЕКЛОПАКЕТОВ

Хрусталев А.Н., Елчуева А.Д.
МИРЭА –Российский технологический университет
E-mail: lywn@yandex.ru

Ключевые слова: стеклопакет, газопроницаемость, тиоуретанэпоксидный герметик.

В последнее время наметился устойчивый спрос на тепло- и энергосберегающие материалы и конструкции, среди которых особое место занимают оконные блоки из ПВХ с герметичными стеклопакетами. Использование стеклопакетов не только улучшает дизайн окон, но и значительно повышает их эксплуатационные качества по теплоизоляции, шумоизоляции, пожароустойчивости и долговечности. Для дальнейшего использования стеклопакетов в массовом строительстве необходима комплектация стеклопакетов следующими материалами: стекло, поливинилхлоридный и алюминиевый профили, герметик.

Почти 90% стеклопакетов производятся по системе двойного уплотнения герметиком «тиокол-бутил», т.е. когда стеклопакет имеет две зоны уплотнения, в каждой из которых используется свой герметик. В первой зоне используется термопластичный однокомпонентный бутиловый герметик, обеспечивающий возможность сборки и блокирующий диффузию газов и паров внутрь стеклопакета. Во второй зоне применяется двухкомпонентный тиоколовый герметик. Он также препятствует диффузии и обеспечивает химическое соединение стекла и алюминиевой рамки. Таким образом, слой тиоколового герметика, обладая необходимым сочетанием жесткости и эластичности, надежно склеивает всю конструкцию, придавая ей прочность и способность компенсировать колебания, связанные с перепадом температур, атмосферного давления и ветровой нагрузки, а также сохраняя высокую сопротивляемость старению и УФ-излучению.

Еще более очевидны преимущества тиоколового герметика при производстве газонаполненных стеклопакетов. Заполняя пространство между стеклами стеклопакета газом с более низким, чем у воздуха коэффициентом теплопроводности, можно добиться еще более высокого показателя теплоизоляции стеклопакетов. Аргон – лучший с точки зрения теплоизоляционных свойств и самый дешевый газонаполнитель. В таблице 1 приведены показатели проницаемости герметиков на основе разных полимеров по аргону. Показано, что тиоколовый герметик в 100 раз лучше силиконового и в 30 раз превосходит полиуретановый герметик по способности предотвратить утечку аргона из стеклопакета (таблица 1).

Таблица 1. Величина газопроницаемости полимера по аргону

№ п/п	Полимерная основа	Газопроницаемость по аргону, л/(м^2 d бар)
1	Тиокол	0,03
2	Полиуретан	0,90
3	Силикон	30,00

Разработана двухкомпонентная тиоуретанэпоксидная герметизирующая композиция для стеклопакетов. Тиоколовая составляющая усилена олигоуретанэпоксидной полимерной основой для повышения адгезии герметика к стеклу и алюминиевой рамке. В сравнительной таблице 2 приведены основные физико-механические свойства тиоколового и тиоуретанэпоксиднового герметиков.

Таблица 2. Основные показатели герметиков

№ п/п	Наименование показателя	Значение показателя	
		тиоколовый герметик УТ-50 по ТУ 38 405-518-83	Тиоуретанэпоксидный герметик
1	Условная прочность при разрыве, МПа	0,2 – 0,7	1,1 – 1,5
2	Относительное удлинение при разрыве, %	150 – 250	400 – 500
3	Прочность связи с металлом при отслаивании, кН/м	1,0 – 1,5	2,5 – 3,0
4	Прочность связи со стеклом при отрыве, кН/м	2,0 – 2,5	3,5 – 4,0

Литература

1. Елчуева А.Д., Аверко-Антонович Л.А. Герметизирующие композиции на основе тиополиэфиров //Каучук и резина. 1990. № 3. С. 34-35.

УДК541(128+64):539.199

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИИМИДОВ С РАЗНОЙ МИКРОСТРУКТУРОЙ ЦЕПИ, СОДЕРЖАЩИХ ЗВЕНЬЯ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ И МОНОМЕРА АВ

Цегельская А.Ю.[1], Семенова Г.К.[1], Кузнецов А.А.[1], Абрамов И.Г.[2]

[1] Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

[2] Ярославский государственный технический университет

E-mail: tsegelskaya@ispm.ru

Ключевые слова: поликонденсация, сополиимиды, АВ-мономер, бензойная кислота, микроструктура цепи.

Методом высокотемпературной каталитической сополиконденсации в расплаве бензойной кислоты (БК) [1] по схеме (A_2+B_2+AB) синтезированы сополиимиды (СПИ) одинакового брутто-состава с разной микроструктурой цепи: диблочные $[(A_2B_2]_{n}$-$[AB]_m$, мультиблочные $[(A_2B_2]_{n}$-$[AB]_m$ и регулярные [-A_2(AB)B_2(AB)]. СПИ регулярной микроструктуры получали из предварительно синтезированного низкотемпературным методом имидсодержащего диангидрида [(AB)A_2(AB)]. 4-(3-аминофенокси)фталевая кислота (АФФК) может быть использована в качестве мономера АВ типа, который в определенных условиях вступает в реакцию автополиконденсации с образованием термопластичного полиимида [2]. В твердом состоянии АФФК – кристаллическое вещество цвиттерионной структуры. При растворении в “активном” растворителе – расплавленной БК при 140°С АФФК переходит в форму аминодикарбоновой кислоты (Рисунок 1). Фрагмент фталевой кислоты может далее дегидратироваться до ангидрида, который вступает в автополиконденсацию.

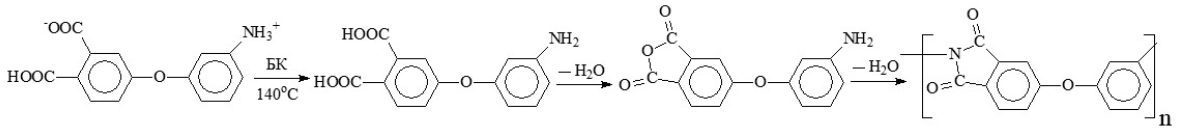


Рисунок 1. Схема автополиконденсации АФФК в расплаве БК

В качестве сомономеров АФФК были выбраны диангидрид 3,3’,4,4’-дифенилтетракарбоновой кислоты (A_2) и 9,9-бис(аминофенил)флуорен (B_2). Микроструктуру цепи СПИ доказывали методом C^{13} ЯМР высокого разрешения. Отнесение пиков проводили сравнением сигналов СПИ с сигналами соответствующих гомополимеров. Методом термомеханического анализа исследовано влияние микроструктуры цепи на способность СПИ переходить в вязкотекучее состояние. Наболее интересные свойства (сочетание термопластичности и высокой температуры стеклования) проявляет СПИ регулярной структуры.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Использована приборная база Центра коллективного пользования «Центр исследования полимеров» ИСПМ РАН.

Литература

1. Kuznetsov A.A. One-pot polyimide synthesis in carboxylic acid medium // High Performance Polymers. – 2000. – № 12. – P. 445-460.
2. Buzin P.V/, Yablokova M.Yu., Kuznetsov A.A., Smirnov A.V., Abramov I.G. New AB polyetherimides obtained by direct polycyclocondensation of aminophenoxy phthalic acids // High Performance Polymers. – 2004. – № 16. – P. 505-514.

УДК 532.135

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И РЕЖИМОВ ТЕЧЕНИЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЛИГОМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ

Целищев Ю.Г., Нечаев А.И., Аверкина А.С.
Пермский федеральный исследовательский центр УрО РАН
E-mail: tselishch@yandex.ru

Ключевые слова: дисперсный наполнитель, олигомерная композиция, текстура, реологические свойства, вязкоупругие свойства.

Использование частиц дисперсных компонентов в качестве наполнителей полимерных и олигомерных композиций приводит к изменим свойств как жидких композиций, так и отверждённых композитов, включая изменение их механических, прочностных и эксплуатационных свойств, а также придает им дополнительные функциональные качества. Введение дисперсных частиц в жидкий полимер или олигомер и их распределение в объёме матрицы сопровождается течением композиции и изменением её реологических свойств [1, 2], в том числе деформационной, вязкой и упругой составляющих.

Целью работы являлось определение влияния размеров частиц дисперсных наполнителей, их текстурных характеристик, температурно-временных воздействий и режимов течения олигомерной композиции на её реологические свойства.

В качестве жидких олигомеров использовались полидиенуретанэпоксид, пластифицированный диоктилсебацинатом, и олигодивинилизопрен. В качестве дисперсных наполнителей использовались полиметилметакрилат (ПММА) и диоксид титана с микроразмерными частицами, высокодисперсный диоксид кремния с наноразмерными частицами – аэросил марки А-380, белая сажа марки БС-120 и синтезированные нами образцы мезопористого диоксида кремния (МСМ), различающиеся условиями синтеза.

Текстурные и структурные характеристики дисперсных наполнителей определялись на сорбтометре методами низкотемпературной адсорбции азота (площадь поверхности, размер и объём мезо- и микропор) и на электронном и атомно-силовом микроскопах (размер и форма частиц). Исследования реологических свойств, их деформационной, вязкой и упругой составляющих при различных температурно-временных воздействиях и режимах течения олигомерных композиций с дисперсными компонентами проводились на ротационных вискозиметрах методами реометрии.

Получено, что олигомерные композиции с диоксидом кремния (5,2 % об. А-380) при изменении скорости сдвига во времени (D/t), равномерно нарастающей и убывающей в диапазоне от 0,01 до 0,5 $с^{-1}/с$, обладают выраженными пределом текучести и гистерезисом, характерных для тиксотропных материалов.

Показано, что кривые течения композиций при изменениях размеров частиц, их содержания и температуры среды отличаются формой и площадью гистерезиса. Определено, что использование наноразмерного наполнителя (SiO_2 марки А-380), в отличии от микроразмерного (ПММА), приводит к образованию специфичных областей на гистерезисах кривых течения, связанных с процессами образования и разрушения микро- и наноструктур частиц в композициях.

Исследовано влияние колебательных деформационных воздействий на олигомерную композицию в зависимости от амплитуды и частоты на её реологические свойства, упругую и вязкую составляющую. Измерения проведены как при небольших деформациях, в линейном вязкоупругом диапазоне, в котором угол поворота измерительного элемента реометра обычно не превышал 1°, так и при высоких, за пределом этого диапазона, деформациях. Получено, что величина угла δ (сдвиг фаз между напряжением сдвига и деформацией), в композиции с наноразмерным наполнителем SiO_2 (3,2 % об. МСМ) уменьшается с 87° до 60° с увеличением частоты (0,01-10 Гц) и уменьшением амплитуды колебаний (25-100 Па), что соответствует росту упругой составляющей реологических свойств композиции. Большая величина деформации олигомерной дисперсной композиции (отношение напряжения сдвига к модулю сдвига) наблюдается при небольших частотах и больших амплитудах колебаний.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №20-03-00861-а.

Литература

1. Малкин А.Ю. Современное состояние реологии полимеров: достижения и проблемы // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2009. – Т. 51. – С. 106-136.
2. Ильин С. О., Аринина М. П., Малкин А. Я., Куличихин В. Г. Золь-гель переход и реологические свойства дисперсий наночастиц диоксида кремния // Коллоидный журнал. – 2016. – Т. 78. – № 5, С. 562-570.

УДК 532.135

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ «ЧЕРНИЛ» ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССА 3D-ПЕЧАТИ ВЯЗКИМИ МАТЕРИАЛАМИ

Цыганков П.Ю., Абрамов А.А., Окишева М.К., Меньшутина Н.В.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
E-mail: abramovandrey516@gmail.com

Ключевые слова: аддитивные технологии, 3D-печать, реология, альгинат натрия.

Аддитивные технологии являются перспективным направлением исследований для решения задач в области получения персонализированных имплантатов тканей и органов. Не смотря на широкое распространение методов и технологий трехмерной печати, для данного применения необходимо получение разветвленной, пористой структурой, имитирующей структуру и свойства тканей и органов. Одной из перспективных технологий для решения данной проблемы является прямая гелевая печать. Для реализации процесса печати с использованием данной технологии используются различные вязкие материалы, в том числе на основе различных биополимеров, которые способны обеспечить пролиферативную активность клеток и васкуляризацию ткани. При разработке состава материалов для печати особое внимание уделяется их реологическим особенностям, в том числе типу течения и наличию тиксотропных свойств. Таким образом, данная работа посвящена разработке технологии получения гелевых материалов для реализации процесса трехмерной печати и комплексному исследованию их реологических свойств.

В настоящей работе в качестве устройства для реализации процесса трехмерной печати использовался 3D-принтер собственной конструкции. Разработанное устройство трехмерной печати позволяет осуществить процесс печати с высокой разрешающей способностью и отличается более низкой стоимостью по сравнению с существующими аналогами [2].

Для реализации процесса прямой гелевой печати исследовались растворы частично сшитого альгината натрия. Для определения требуемого состава материала варьировалась концентрации альгината натрия и сшивающего агента (хлорида кальция) для достижения требуемых реологических свойств. Исследование реологических свойств материалов проводилось с использованием ротационного вискозиметра AntonPaar MCR 302. Все исследования были выполнены при температуре 25ºС и типом измерительного узла плоскость-плоскость с диаметром 50мм. Исследовались кривые течения материалов при постоянном увеличении скорости сдвига от 0,01 $с^{-1}$ до 100 $с^{-1}$. Полученные данные свидетельствуют о неньютоновском псевдопластичном поведении исследуемых материалов. Псевдопластичное поведение жидкости подразумевает уменьшение вязкости раствора при увеличении скорости сдвига, что позволяет беспрепятственно производить экструзию материала во время процесса печати. Вязкость материалов в зависимости от концентрации альгината натрия и сшивающего агента лежала в диапазоне от 2,9 Па*с до 2552,8 Па*с. После проведения серии экспериментальных исследований было установлено, что наилучшими реологическими свойствами для реализации процесса трехмерной печати обладают гелевые материалы с содержанием 2 масс.% альгината натрия и 0,2 масс.% хлорида кальция. Данный состав характеризуется вязкостью 1680,9 Па*с при минимальной скорости сдвига и 3,1 Па*с при максимальной скорости сдвига.

Полученный состав гелевых материалов был использован для реализации процесса прямой гелевой печати. Полученные изделия были высушены с использованием процесса сверхкритической сушки [2]. На основании данных, полученных с использованием азотной порометрии, можно сделать вывод, что изделия, полученные с использованием процесса прямой гелевой печати и сверхкритической сушки, обладают высокой удельной площадью поверхности (350-422 $м^2$/г) и высоким удельным объемом пор (3-3,78 $см^3$/г). Таким образом, состав гелевых материалов для реализации процесса трехмерной печати позволяют получать изделия со сложной геометрией и разветвленной, высокопористой внутренней структурой. Высокая удельная площадь поверхности и высокий удельный объем пор, отсутствие цитотоксичности и адгезивная способность полученных материалов, делают разработанные изделия перспективными для разработки матриксов для роста клеток. В свою очередь сложная геометрия, полученная с использования разработанной технологии трехмерной печати, делает перспективным использование данных материалов в области получения персонализированных имплантатов тканей и органов.

Литература

1. Lee, M. and Wu, B.M. Recent advances in 3D printing of tissue engineering scaffolds// Computer-Aided Tissue Engineering 2012, pp.257-267.
2. Menshutina N., Abramov, A., Tsygankov, P., Lovskaya, D. Extrusion-Based 3D Printing for Highly Porous Alginate Materials Production // Gels 2021. vol. 7. № 3. pp. 92.

УДК 544.47

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ МОЧЕВИНООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ ВОДОДИСПЕРСИОННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОЛИГОИЗОЦИАНУРАТОВ ИЗОФОРОНДИИЗОЦИАНАТА

Черняев Д.А., Джалмуханова А.С., Карпов С.В., Бадамшина Э.Р.
Институт проблем химической физики РАН
E-mail: chernyayevda@icp.ac.ru

Ключевые слова: полиуретаны, циклотримеризация, мочевинообразование, олигоизоцианураты, изофорондиизоцианат, ИК-спектроскопия, катализ.

Полиуретанам на сегодняшний день уделяется огромное внимание как одним из перспективных и востребованных материалов во многих сферах промышленности. Особое место в производстве современных покрытий различного назначения занимают водные дисперсии полиуретана (ВДПУ) как относительно новый, доступный и экологичный вид многофункциональных полимерных материалов.

Среди диизоцианатов, используемых для синтеза ВДПУ, выделяют изофорондиизоцианат (ИФДИ) за стойкость к мочевинообразованию и содержание двух различных по реакционной способности изоцианатных групп в его структуре, что позволяет контролировать свойства получаемых на его основе продуктов. Олигоизоцианураты (ОИЦ) – продукты циклотримеризации диизоцианатов – также стоит отметить в качестве сырья для получения ВДПУ, поскольку полимерные продукты, содержащие ОИЦ, являются более термо- и УФ-стойкими по сравнению с продуктами без ОИЦ, а также приобретают огнеупорные свойства [1, 2]. Анализ литературных источников показал, что включение ОИЦ ИФДИ в преполимер с целью получения ВДПУ освещено в научной литературе очень ограниченно [3, 4].

Ацетоновый метод синтеза ВДПУ получил большое распространение [5] благодаря своей простоте и универсальности. Он состоит в получении преполимера в растворителе с последующей заменой ацетона на воду и параллельным увеличением молекулярной массы получаемого продукта благодаря растворенному в воде удлинителю цепи. Расходование изоцианатных групп на взаимодействие с остаточной влагой в реактивах или в воздухе с образованием мочевинных групп при синтезе преполимера является побочной реакцией, препятствующей получению продукта с высокой молекулярной массой и вызывающей ухудшение свойств получаемого продукта.

С использованием метода ИК-спектроскопии изучены кинетические закономерности циклотримеризации в массе ИФДИ под действием различных концентраций гидроксида тетраэтиламмония, растворенного в диметилсульфоксиде (ТЭАГ/ДМСО), а также оценена кинетика мочевинообразования полученных ОИЦ ИФДИ в ацетоне. Также методом ИК-спектроскопии проведено исследование кинетических закономерностей мочевинообразования в ацетоновом растворе ИФДИ с добавлением ТЭАГ/ДМСО.

Показано, что ТЭАГ ускоряет также и реакцию мочевинообразования свободных изоцианатных групп с содержащейся в растворителе влагой, следовательно, привычный ацетоновый метод синтеза ВДПУ не может быть использован в существующем виде для синтеза дисперсий с использованием ОИЦ ИФДИ в качестве изоцианатсодержащего компонента. Предполагается возможная модификация метода, в частности, замена ацетона на гидрофобные растворители, к примеру, дихлорметан. Более того, наличие в системе ТЭАГ приводит к мочевинообразованию и в отсутствие ОИЦ ИФДИ. Исходя из этого, целесообразным видится переход к альтернативному катализатору или каталитической системе, способной вести реакцию циклотримеризации диизоцианатов.

Благодарность
Работа выполнена по теме № 0089-2019-0008 Государственного задания с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

Литература

1. Zhengjian Q., Xiangxin L., Yueming S., Zhenyang L. Synthesis, characterization of a novel light stable cross-linker isophorone diisocyanate terpolymer composite // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2006. V. 45. № 8. P. 953–956.
2. Шмитц И., Мундшток Х., Борисов А., Сырейщиков А., Буланов М., Филипс Л. Алифатические полиизоцианаты для современных полиуретановых лакокрасочных материалов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2006. № 8. С. 3-6.
3. Chernyayev D.A., Karpov S.V., Jalmuhanova A.S., Badamshina E.R. Synthesis of waterborne polyurethanes using the isophorone diisocyanate oligoisocyanurates // Key Engineering Materials. V. 816. P. 323–327
4. Burel F., Poussard L., Tabrizian M., Mehri Y., Bunel C. The influence of isocyanurate content on the bioperformance of hydrocarbon-based polyurethanes // Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition. 2008. V. 19. № 4. P. 525–540.
5. Sardon H., Irusta L., Fernandez-Berridi M. J., Luna J., Lansalot M., Bourgeat-Lami E. Waterborne Polyurethane Dispersions Obtained by the Acetone Process: A Study of Colloidal Features // Journal of Applied Polymer Science. 2010. V. 120. Is. 4. P. 2054-2062.

УДК 677.494

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО НЕТКАНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРИМИДОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

Чирятьева А.Е.[1], Ваганов Г.В.[1,2], Мягкова Л.А.[2], Нестерова А.С.[2], Иванькова Е.М.[2], Попова Е.Н.[2], Елоховский В.Ю.[2], Юдин В.Е.[1,2], Светличный В.М.[2]

[1] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
[2] Институт высокомолекулярных соединений РАН
E-mail: chiriateva.ae@gmail.com

Ключевые слова: термопластичные ароматические полиэфиримиды, поликонденсация, Р-ОДФО, водорастворимые соли полиамидокислот, электроформование, полиимидные нановолокна.

Полиимиды применяются при получении композитных материалов, используемых для фильтрации агрессивных жидких и газообразных сред, в том числе при высоких температурах, а также в электронике, электротехнике, биомедицине и др. Перспективным способом получения пористых композитов является метод электроформования — образования микроволоконного материала из раствора или расплава полимера под действием электрического поля высокого напряжения. Известен способ получения нетканого полиимидного материала методом электроформования из растворов полиамидокислот в смесях апротонных и бензоидных растворителей с последующей термической или химической имидицацией. Однако более энергоэффективным и экологичным методом является электроформование из водных растворов аммонийных солей полиамидокислот (СПАК). Ранее данным методом был получен нетканый пористый материал из ароматического полиимида на основе пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира [1]. В данной работе рассматривается получение нетканого материала на основе плавких ароматических полиэфиримидов.

Методом поликонденсации в апротонном растворителе (N-метилпирролидон, диметилформамид) синтезировали полиамидокислоты на основе диангидрида 3,3′,4,4′-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (диангидрид ДФО) или диангидрида 1,3-бис(3′,4-дикарбоксифенокси)бензола (диангидрид Р) и 4,4′-бис(4′-аминофенокси)дифенилсульфона (диамин СОД) или 4,4′-бис(4′-аминофенокси)дифенила (диамин ОДФО). Полиамидокислоты осаждали в воде и обрабатывали раствором триэтиламина для получения водорастворимой соли. Спирто-водные растворы полученных солей использовали для электроформования [2]. Отмечено, что высоковязкие растворы солей полиамидокислоты не подходят для электроформования. Для снижения вязкости или уменьшали молекулярную массу путем изменения стехиометрического соотношения мономеров, или прогревали растворы СПАК перед электроформованием. Нетканый материал подвергали термической имидизации при 200°С. Полноту прохождения реакции циклизации при термообработке контролировали по ИК-спектру. С помощью сканирующей электронной микроскопии определено, что волокна, образующиеся в процессе электроформования, имеют субмикронный диаметр.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа определяли температуру стеклования (217–230°С) и термодеструкции (510–530°С) материалов. Механические характеристики полученных нетканых материалов исследовали на примере полиимида Р-ОДФО с эквимолярным соотношением мономеров. Отмечено, что по сравнению с полиимидными неткаными материалами на основе пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира материал на основе Р-ОДФО обладает меньшей прочностью (10,3 ± 1,8 МПа против 22,1 ± 1,5 МПа), но большим модулем упругости (189 ± 18 МПа против 159 ± 5 МПа) и деформацией (30 ± 11 против 26,5 ± 1,9 %).

Преимуществом нетканых материалов из плавких полиэфиримидов по сравнению с полученными на основе пиромеллитамидокислоты является возможность регулировать плотность материала с помощью термообработки при температурах выше температуры стеклования.

Таким образом, был разработан способ получения методом электроформования термостойкого термопластичного полиимидного микроволоконного нетканого материала с регулируемой плотностью из водорастворимых солей полиамидокислот [3].

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-30003).

Литература

1. Светличный В.М. и др. Электроформование водных растворов триэтиламмонийной соли полиамидокислоты и свойства полиимидного нетканого материала // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93. – № 1. – С. 48-58.
2. Светличный В.М. и др. Синтез водорастворимых солей полиамидокислот и структурные особенности полученных из них волокон и пленок // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2020. – Т. 62. – № 2. – С. 83-95.
3. Светличный В.М. и др. Способ получения термопластичного нетканого материала на основе микро- и нановолокон из ароматических полиэфиримидов: пат. RU 2757442 C1. Россия, 15.10.2021.

УДК 615.45

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ МИКРОКАПСУЛЫ ДЛЯ ТЕРАНОСТИКИ

Чукавин Н.Н., Столяров А.Ф., Попов А.Л.
Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН
E-mail: chukavinnik@gmail.com

Ключевые слова: наночастицы диоксида церия, гадолиний, полиэлектролитные микрокапсулы, МРТ-агент.

Контрастирующие агенты на основе гадолиния широко применяются в магнитно-резонансной томографии (МРТ) [1]. Однако известно, что МРТ-контрастёры первого поколения могут высвобождать ионы Gd^{3+}, характеризующиеся крайне высокой токсичностью [2]. Для снижения вероятности высвобождения ионов гадолиния разработаны контрастирующие агенты второго поколения, сконструированные в виде комплексов, изолирующих ионы Gd^{3+} от окружающей среды. Сегодня в разработке находятся перспективные МРТ-контрастёры на основе оксидов редкоземельных металлов, допированных гадолинием. К одним из таких агентов относятся гадолиний-содержащие неорганические наночастицы на основе диоксида церия ($CeGdO_{2-x}$) [3]. Такие наночастицы способны проявлять активность как контрастирующего, так и редокс-активного агента, отличающегося высокой степенью биосовместимости по отношению к нормальным клеткам и тканям. В то же время церий-гадолиниевые наночастицы не способны эффективно накапливаться в организме. Для решения данной проблемы мы инкапсулировали наночастицы в полиэлектролитные микрокапсулы, обладающие способностью к биодеградации и единовременному высвобождению большого количества наночастиц [4].

В данной работе мы синтезировали $CeGdO_{2-x}$-наночастицы, инкапсулировали их в поли-L-аргинин-декстрановые микрокапсулы и исследовали физико-химические свойства полученного композитного материала. Было показано, что микрокапсулы обладают сферической формой и размерами порядка 4-5 мкм и содержат в составе своей оболочки церий-гадолиниевые наночастицы, что подтверждается данными SEM, TEM и EDX-анализа. Нами было исследовано взаимодействие микрокапсул с нейрональными опухолевыми клетками крысы линии B-50, подтверждено их поглощение данными клетками. Полученные микрокапсулы с $CeGdO_{2-x}$-наночастицами отличаются низкой цитотоксичностью и способны обеспечивать контраст по T1-взвешенному изображению.

Литература

1. Willmann J.K., van Bruggen N., Dinkelborg L.M., Gambhir S.S. Molecular imaging in drug development // Nature Reviews Drug Discovery. – 2008. – Vol. 7 – P. 591–607.
2. Sadowski E.A., Bennett L.K., Chan M.R., Wentland A.L., Garrett A.L., Garrett R.W., Djamali A. Nephrogenic systemic fibrosis: risk factors and incidence estimation // Radiology. – 2007. Vol. 243 – P. 148–157.
3. Gasimova G.A., Ivanova O.S., Baranchikov A.I., Shcherbakov A.B., Ivanov V.K., Tretyakov Y.D. Synthesis of aqueous sols of nanocrystalline cerium dioxide doped with gadolinium // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2011. Vol. 2, No. 3. – P. 113-120.
4. De Cock L.J., De Koker S., De Geest B.G., Grooten J., Vervaet C., Remon J.P., Sukhorukov G.B., Antipina M.N. Polymeric multilayer capsules in drug delivery // Angewandte Chemie International Edition. – 2010. Vol. 49 – P. 6954–6973.

УДК 544

ФЕРМЕНТСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРСОМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ПРОПИЛЕНСУЛЬФИДА КАК НАНОРЕАКТОРЫ ДЛЯ *IN VIVO* ДЕТОКСИКАЦИИ ПАРАОКСОНА

Шайхутдинова З.М.[1,2], Паширова Т.Н.[2], Мансурова М.Н.[1], Казакова Р.Р.[1], Шамбазова Д.Н.[1], Богданов А.В.[2], Татаринов Д.А.[2], Массон П.[1].

[1] Казанский (Приволжский) Федеральный Университет

[2] Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН

E-mail:shajhutdinova.z@mail.ru

Ключевые слова: PEG-PPS, полимерсомы, нанореактор, фермент.

В настоящее время наблюдается экспоненциальный рост применения биокаталитических нанореакторов (nR) в медицине для терапии опухолевых и воспалительных процессов, детоксикации лекарств и ксенобиотиков, коррекции метаболических и генетических дефектов. Кроме того, стратегия развития нанореакторов является промежуточным звеном создания искусственных клеток и органов [1]. Известно, что нанореакторный подход не был применен в лечении/детоксикации при отравлении пестицидами. В отличие от простых коллоидных носителей nR представляют собой компартменты, способные выполнять специфические функции во внутренней и/или внешней среде: реагенты (субстраты, токсиканты) должны проникать в nR через ограничивающий слой (мембрану), а нетоксичные продукты либо накапливаться внутри nR, либо высвобождаться во внешнюю среду. В качестве синтетических nR используются липосомы, полимерсомы, PICсомы, CAPсомы, дендримерсомы, металло-органические MOF, наночастицы мезопористого кремнезема, комплексы полимер-фермент и т.д. Известно, что амфифильные ди- и триблок-сополимеры (BC) могут образовывать лиотропные ламеллярные мезофазы и везикулярные наноконтейнеры (полимерсомы). Оболочка полимерсом на основе BC обеспечивает высокую химическую универсальность и стабильность по сравнению с фосфолипидными липосомами.

Целью работы нашей исследовательской группы является создание nR на основе BC с инкапсулированным ферментом для *in vitro* и *in vivo* детоксикации фосфорорганического пестицида параоксон (POX). В качестве фермента был использован мутант фосфотриэстеразы (PTE) из термофильных архей *Sulfolobus solfataricus*, проявивший высокую эффективность в отношении фосфорорганических соединений *in vitro* [2]. Для создания полимерсом были синтезированы биосовместимые и представляющие потенциальный интерес для терапевтического применения блок-сополимеры на основе полиэтиленгликоля и пропиленсульфида (PEG-PPS). PEG-PPS-полимерсомы были получены методом гидратации липидной пленки, проведено варьирование их молекулярной массы (750 и 2000), концентрации (0.1-3% масс.) и параметра f_{PEG}. Методом динамического рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что размер nR составляет от 70 до 140 нм с PDI не превышающим 0.2, дзета-потенциал варьируется от -11±1 до -25±1 мВ. *In vitro* моделирование реакции нейтрализации POX в условиях второго порядка показало, что фермент PTE (1 мкМ) инактивировал POX (5 мкМ) менее чем за 10 с. Таким образом, мембрана полимерсом на основе PEG-PPS обеспечивала проникновение POX внутрь нанореактора и выход нетоксичного продукта реакции (*n*-нитрофенола). Испытания *in vivo* для исследования профилактической защиты (за 5 мин до введения POX) и лечения мышей (через 1 мин после введения POX) с помощью nR при токсическом действии POX показало, что в/в введение nR (100 мкл), содержащих 1.6 нМ PTE, защищало от 7 × LD_{50} (*в.б.*) при профилактике и 3.3 × LD_{50} (*в.б.*) - при постэкспозиционном лечении мышей. Для мышей, отравленных подкожно, сдвиги LD_{50} были более выраженными и составляли 16.6 × LD_{50} при профилактике и 9.8 × LD_{50} при лечении. Тесты с ротародом показали, что транзиторные нарушения нервно-мышечных функций у зараженных POX мышей восстанавливались в первый день *in vivo* экспериментов.

Таким образом, терапевтические нанореакторы на основе блок-сополимеров PEG-PPS, содержащие PTE, эффективны как при профилактике, так и при лечении мышей, отравленных POX.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект № 20-14-00155.

Литература

1. Pashirova, T.N. Therapeutic nanoreactors for detoxification of xenobiotics: Concepts, challenges and biotechnological trends with special emphasis to organophosphate bioscavenging / T.N. Pashirova, A.V. Bogdanov, P. Masson // Chem.-Biolog. Interact. – 2021. – Vol. 346. – P. 109577.
2. Poirier, L. Organophosphorus poisoning in animals and enzymatic antidotes / L. Poirier, P. Jacquet, L. Plener, P. Masson, et al. // Environ. Sci. Pollut. Res. – 2021. – Vol. 28, № 20. – P. 25081 - 25106.
3. Pashirova, T.N. Enzyme nanoreactor for in vivo detoxification of organophosphates / T.N. Pashirova, et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2022. – Vol. 14, № 17. – P. 19241 - 19252.

УДК 678

ОСОБЕННОСТИ ПРОЕКТИРОВАНИЯ И ИЗГОТОВЛЕНИЯ РАДИОПРОЗРАЧНЫХ ОБТЕКАТЕЛЕЙ И УКРЫТИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Шалгунов С.И.
НПО Стеклопластик
E-mail: s.shalgunov@npostek.ru

Ключевые слова: композиционных материалы, радиопрозрачные обтекатели и укрытия, кварцевые и кремнеземные, высокомодульные высокопрочные армирующие материалы, полые стеклянные микросферы.

Применение композиционных материалов в настоящее время широко захватило все области современного промышленного производства. Безусловно, это связано с высокими эксплуатационными характеристиками композиционных материалов. Тем не менее, развитие современных отраслей создает новые задачи и открывает новые области исследований, в том числе, и в области композиционных материалов. Таким примером может служить область разработки и изготовления радиопрозрачных обтекателей, смотря шире, изделий радиотехнического назначения. [1]

Тенденции развития современных радиотехнических комплексов, как военного, так и гражданского применения создают новые, качественно иные требования к радиопрозрачным обтекателям и укрытиям. Понятие радиопрозрачности, которое еще совсем недавно сводилось лишь к рассмотрению диэлектрических характеристик материалов, из которых изготавливается обтекатель, качественно меняет свое содержание. Теперь это не просто характеристики материала обтекателя, а уже, безусловно, и конструкция его стенки.[2]

Понимая это, кардинально меняются также подходы к технологии изготовления радиопрозрачных изделий, к контролируемым параметрам, технологическому оснащению и к целевым показателям. Основными инструментами для решения таких противоречий является использование достижений современных методов 3D проектирования, позволяющих проводить максимально точные прочностные расчеты и исследования и новый взгляд на выбор материалов.

Перспективными для решения указанных вопросов являются кварцевые и кремнеземные, высокомодульные высокопрочные армирующие материалы и полые стеклянные микросферы.

Литература

1. Каплун В.А. Обтекатели антенн СВЧ. М.: Советское радио, 1974. 239 с.
2. Гуртовник И.Г., Соколов В.И., Трофимов Н.Н., Шалгунов С.И. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков. Под общей ред. В.И. Соколова. М.: Мир, 2003 с. 368.

УДК 691.175.2

ВЛИЯНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ НАПОЛНИТЕЛЯ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА И КАРБИДА КРЕМНИЯ

Шалыгина Т.А.[1,2], Тоньшина А.В.[1]
[1] Сибирский государственный университет науки и технологии им. М.Ф.Решетнева
[2] Сибирский федеральный университет
E-mail: Leonova.ta@inbox.ru

Ключевые слова: полиуретан, карбид кремния, декорирование частиц, нановолокна, наночастицы, теплопроводность, модуль упругости.

Одной из актуальных задач современного материаловедения является создание композиционных материалов с заранее заданными физическими свойствами, в частности, разработка новых теплопроводящих полимерных материалов (ТПМ) [1]. ТПМ могут быть использованы для отвода тепла, образующегося при работе полупроводниковых приборов, компьютерной технике и электротехнике. Основным препятствием при применении полимерных материалов является крайне низкая теплопроводность, значение которой варьируется в диапазоне 0,1-0,3 Вт/м·К. Повышение коэффициента теплопроводности полимерных материалов становится возможным при введении в их структуру теплопроводящих наполнителей различной химической природы и геометрической формы.

В настоящее время для описания структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) разработана обобщенная модель дисперсной структуры, которая объединяет в единое целое построение гетерогенности в свободном пространстве (модель Пригожина – Де Жена) и представление пространства, занимаемое в монолитном материале полимерной матрицей, в виде трех функциональных элементов структуры - Θ, В и М (модель Симонова-Емельянова) [2]. Такой подход позволил провести классификацию ДНПКМ по структурному принципу: разбавленные (РС), низконаполненные (ННС), средне-наполненные (СНС) и высоконаполненные (ВНС) и связать тип дисперсной структуры, ее обобщенные и приведенные параметры с комплексом физико-механических и теплофизических характеристик.

В работе был использован разработанный плазмохимический способ модификации поверхности частиц карбида кремния (SiC), для получения нового вида дисперсных наполнителей с регулируемым составом, высокоразвитой поверхностью, усиленной нановолокнами, который успешно использован для создания ДНПКМ на основе полиуретана с улучшенными теплофизическими и физико-механическими свойствами [3]. Установлено, что плазмохимическое декорирование поверхности частиц SiC углеродной оболочкой и кремниевыми нановолокнами приводит к возрастанию удельной поверхности частиц S_{BET} с 3 до 45 м2/г. В работе впервые представлены зависимости теплопроводности и модуля упругости ДНПКМ на основе полиуретана и SiC с различными типами структур (РС, ННМ, СНС и ВНС) от обобщенного параметра Θ и морфологии поверхности частиц наполнителя. Увеличение удельной поверхности дисперсного наполнителя повлияло на изменение протяженности границы раздела фаз и ее вклада в теплофизические и физико-механические свойства ДНПКМ. Установлено, что с увеличением S_{BET} с 3 до 45 м2/г наблюдается увеличение теплопроводности на 23 % и модуля упругости на 20 %.

Благодарность
Работа выполнена в рамках программы стратегического академического лидерства "Приоритет-2030" СибГУ им. М.Ф. Решетнева.

Литература

1. Чернега А.А., Рыжков В.В, Настоящее и будущее полимерных композиционных материаов // Аэрокосмическая техника, высокие технологии и инновации. Материалы XXII Всероссийской научно-технической конференции. – Пермь: Издательство Пермского национального исследовательского политехнического университета, 2021. – С. 177-180.
2. Симонов-Емельянов И.Д. Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов // Пластические массы. – 2015. – Т. 9. – № 10. – С. 29-36.
3. Шалыгина Т.А., Руденко М.С., Немцев И.В., Парфенов В.А., Воронина С.Ю. Плазмохимический способ модификации карбида кремния для получения частиц с управляемой морфологией поверхности // Письма в Журнал технической физики. – 2022. – Т. 48. – № 4. – С. 15-19.

УДК 666.972

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО СУПЕРАБСОРБИРУЮЩЕГО ПОЛИМЕРА

Шарафутдинов К.Б., Кашеварова Г.Г.
Пермский национальный исследовательский политехнический университет
E-mail: kamil_sh@bk.ru

Ключевые слова: суперабсорбент, САП, бетон, наномодифицированные добавки.

Проанализированы результаты экспериментальных исследований влияния суперабсорбирующих полимеров (САП) на свойства различных видов бетона. Целью исследования являлось изучение эффективности применения такого типа добавки для улучшения прочностных характеристик бетона, уменьшения его усадочных деформаций [1], активизации процессов самозалечивания трещин в бетонных конструкциях [2]. В настоящее время отечественной науке проведено недостаточно исследований в области использования суперабсорбирующих полимеров в качестве добавки в бетон. В результате проведения натурных экспериментов выявлена оптимальная дозировка использованной добавки суперабсорбента. Установлено, что прочность бетона остается неизменной, если дозировка добавки исследуемого суперабсорбента (САП) равна 0,5% от массы цемента или менее. Представлены результаты исследования свойств мелкозернистых и тяжелых бетонов, модифицированных суперабсорбирующей полимерной добавкой. Проведено исследование влияния суперабсорбирующего полимера на реологические характеристики цементного теста, его водопотребность и срок схватывания. Показана возможность применения современных интеллектуальных технологий (искусственных нейронных сетей) для прогнозирования свойств бетонной смеси и готового бетона (расплыв конуса, прочность при изгибе и при сжатии) при заданных значениях входных параметров (дозировки САП и В/Ц), влияющих на характеристики бетона. Предложены методики проведения дальнейших исследований и проведен сравнительный анализ полученных данных с результатами исследований зарубежных ученых [3,4]. Результаты проведенного исследования, отраженные в докладе, открывают перспективы использования данного вида полимера в строительстве.

Благодарность
Выражаю благодарность научному руководителю, члену-корреспонденту РААСН, доктору технических наук, профессору, заведующей кафедрой «Строительные конструкции и вычислительная механика» Пермского национального исследовательского политехнического университета Кашеваровой Галине Геннадьевне и научному консультанту, декану строительного факультета, кандидату технических наук, доценту кафедры "Строительный инжиниринг и материаловедение" Пермского национального исследовательского политехнического университета Сарайкиной Ксении Александровне за ценные советы при планировании и проведении исследования.

Литература

1. Попов Д.Ю., Лесовик В.С., Мещерин В.С. Влияние суперабсорбирующих полимеров на пластическую усадку цементного камня // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2016. – № 11. – С. 6–12.
2. Ерофеев В.Т., Смирнов В.Ф. Бактерии для получения самовосстанавливающихся бетонов. Транспортные сооружения: Интернет-журнал. – 2018. – Т. 5. – № 4. – С. 6.
3. Tan Y., Lu X., He R., Chen H. Influence of superabsorbent polymers (SAPs) type and particle size on the performance of surrounding cement-based materials. Building Materials. – 2020. – Vol. 270. – No. 121442.
4. Olawuyi B.J., Babafemi A.J., Boshoff W.P. Early-age and long-term strength development of high-performance concrete with SAP. Construction and Building Materials. – 2021. – Vol. 267. – No. 121798.

УДК 541.678.046

ГИПСОНАПОЛНЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Джафаров В.Д.[1], Шарифова М.Т.[2], Гаджиева Э.М.[2], Гасанов С.Л.[2], Асланова З.А.[2]
[1] Институт полимерных материалов НАН Азербайджана
[2] Гянджинское отделение НАН Азербайджана
E.mail: sharifova54@mail.ru

Ключевые слова: наполнитель, переработка, отработанный полимер, аппрет, физико-механические свойства, использование.

На современном этапе развития химии и технологии полимеров наблюдается тенденция к созданию новых полимерных композиционных материалов (ПКМ) с заданными свойствами. Среди данных материалов ведущее место занимают наполненные полиолефины [1].

Использование отходов и побочных продуктов различных производств при переработке полимерных материалов, способствует решению проблема охраны окружающей среды и созданию безотходных технологий.

В данной работе отражены результаты исследований по получению композиционного материала на основе отработанного полиэтилена низкой плотности и гипсового отхода Агджакендского месторождения Геранбойского района Азербайджанской Республики.

Долгие годы Гянджинским Отделением и Институтом Полимерных Материалов НАНА совместно проводятся научно-исследовательские работы по применению промышленных минеральных отходов как наполнителей при получении полимерных композиционных материалов [2-5].

В качестве наполнителя полиэтиленового отхода в данном исследовании были использованы отходы гипса Агджакендского месторождения. Изучены фракционной состав (сита марки «ENDA ETS 1410» ГОСТ 8736-62), физико-механические свойства (ГОСТ 8735-65), химический и минералогические составы отходов гипса (ГОСТ 5382-73). На основании анализа полученных данных исследована возможность получения огнестойкого композиционного материала с улучшенными прочностными свойствами в зависимости от размера частиц наполнителя и соотношения исходных компонентов.

Следует отметить, что в настоящее время для расширения свойств наполнителей применяют также их модификацию нанесением поверхностного модифицирующего слоя (аппретирование). В качестве аппрета в работе использована смесь акриловой кислоты и гептена-1 в соотношении 1:5. Композиционный материал получен путём смешения компонентов на лабораторных вальцах и рекомендуется для использования в технических целях [6].

Обобщая результаты данного исследования и исследований, проведённых нами ранее, можно сделать вывод о том, что содержание, дисперсность наполнителя и наличие аппрета влияют на деформационно-прочностные характеристики материалов.

Литература

1. Джафаров В.Д. Окружающая среда: вторичное использование полимерных отходов // МОАР. - Баку.- 2014.-239 с.
2. Şərifova M.T., Axundov H.Ə., İsmayılov Ç.H., Əkbərova R.H., İlyasova A.Q. “Aydağ” yatağı seoliti və “Zəylik” yatağı alunitinin üst qat tullantıları qarışığından doldurucu kimi istifadə etməklə polimer kompozisiya materialları alınmasının tədqiqi // AMEA GREM.- “Xəbərlər məcmuəsi”, №35.- Gəncə.- 2009.- s. 27-30.
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.- Т. 5.- №2.- С. 83-87.
4. Şərifova M.T., İsmayılov Ç.H., Hacıyeva E.M., Hacıyeva R.F., Z.Ə.Aslanova. Işlənilmiş polietilendən təkrar emal üsulu ilə kompozisiyaların alınması və xassələrinin tədqiqi // AMEA GB.- “Xəbərlər məcmuəsi”, № 4 (63).- Gəncə.- 2015.- s. 56-59.
5. 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.
6. Quliyeva G.N, Cəfərov V.C, Şərifova M.T., Bektaşi S.Ə., Əzimova Ə.İ. Məqsədli polimer kompozitlərin alınmasında xlortərkibli aşağımolekul kütləli polietilenin appret kimi təsiri // Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri jurnalı I- hissə.-Gəncə Dövlət Universiteti Beynəlxalq Elmi konfrans.- 03-04 may.- 2019.-s. 254-255.

УДК 54.057; 544.162

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ АППРЕТОВ ДЛЯ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРИМИДА

Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Калмыкова Г.З., Жанситов А.А., Слонов А.Л., Беев А.А., Хаширова С.Ю.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
E-mail: shahmurzova.kamila@yandex.ru

Ключевые слова: аппрет, олигофениленсульфон, полигидроксиэфир, полимерный композит.

Важной проблемой в материаловедении и технологии полимерных композитов на основе суперконструкционных полимеров является разработка высокотемпературных аппретирующих веществ [1,2]. В настоящее время промышленно доступные аппреты имею низкую термостойкость (≤ 300 °С), что неприемлемо в случае суперконструкционных полимеров, так как полимерные материалы данного класса характеризуются высокими температурными режимами переработки (> 350 °С). Помимо высокой термостойкости аппретирующие вещества должны характеризоваться сродством к полимерной матрице, так как при термодинамической неустойчивости полимерного композита может наблюдаться расслаивание. В работе представлены синтезированные эффективные высокотемпературные аппретирующие вещества на основе полигидроксиэфира (ПГЭф)и олигофениленсульфона (ОФСн) и приведены результаты по влиянию смачивания поверхности стекловолокна аппретирующими веществами на технологические характеристики полимерных волокнистых материалов.

Так как в основе адгезионного взаимодействия лежат процессы адсорбции и смачивания поверхности армирующего наполнителя, было исследовано влияние аппретирующих веществ на изменение величины Гиббсовской адсорбции. Повышение Гиббсовской адсорбции, как и для ПГЭф, так и для ОФСн очевидно связано с понижением молекулярной массы аппретирующих веществ. Исходя из полученных результатов, следует заключить, что обязательным условием адсорбции является наличие на поверхности волокнистого наполнителя адсорбционных центров, в случае стекловолокна — это наличие гидроксильных групп, расположенных на поверхности наполнителя. При наличии полярных групп в полимерной матрице между адсорбционным центром и аппретирующим веществом возникает водородная связь, в результате чего аппрет легче закрепляется на поверхности волокнистого наполнителя.

В таблице 1 представлены результаты исследований реологических и механических свойств композиционных материалов на основе полиэфиримида (ПЭИ) и стеклянных волокон (СВ). Введение СВ приводит к заметному повышению модуля упругости и прочности ПЭИ, причем как при изгибе, так и при растяжении. При этом, обработка волокон приводит к значительному повышению указанных свойств: модуль изгиба композита при обработке СВ ОФСн повышается на 12,2 %, а при использовании ПГЭф на 32,6 %; прочность при изгибе и растяжении в случае ОФСн повышается на 9,8 % и 4,5 %, соответственно, а в случае ПГЭф на 27,1 % и 19 %, соответственно.

Таблица 1 – Зависимость реологических и механических свойств композитов на основе ПЭИ и СВ от вида аппретирующего вещества

Состав	ПТР, г/10 мин	$A_р$, кДж/м²		$E_{изг}$, ГПа	$\sigma_{изг}$, МПа	$E_{раст}$, ГПа	$\sigma_{разр}$, МПа	$\sigma_{тек}$, МПа	ε,%
		б/н	с/н						
ПЭИ	13,2	75,5	6,1	3,6	112,4	2,8	88,0	111	22,7
ПЭИ + 20 % СВ	6,8	27,6	3,6	4,9	142,6	3,9	97,7	-	5,0
ПЭИ + 20 % СВ (ОФСн)	8,0	24,4	4,6	5,5	156,6	4,2	102,1	-	4,4
ПЭИ + 20 % СВ (ПГЭф)	9,6	29,1	5,6	6,5	181,3	5,0	116,3	-	4,0

Полученные результаты механических испытаний согласуются с результатами исследований Гиббсовской адсорбции и показывают наиболее высокую эффективность полигидроксиэфира и олигофениленсульфона в качестве эффективных высокотемпературных аппретирующих веществ для стекловолокон в композитах на основе полиэфиримида.

Литература

1. Beev, A.A. Surface activation of carbon and glass fibers / A.A. Beev, S.Y. Khashirova, A.L. Slonov, I.V. Musov, D.A. Beeva, A.S. Vindizheva // Key Engineering Materials. – 2019. – V. 816. – P. 1-8.
2. Shakhmurzova, K.T. Possible Ways to Improve Interphase Adhesion between Fiberglass and Polyphenylenesulfide / K.T. Shakhmurzova, Z.I. Kurdanova, A.A. Zhansitov, A.E. Baikaziev, S.Y. Khashirova // In Key Engineering Materials. – 2021. – V. 899. – P. 440-450.

УДК: 53.096

ВЛИЯНИЕ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ЗАМОРОЗКИ НА ДИНАМИКУ НАНОКЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ И ПОЛИЭФИРНЫХ ВОЛОКОН

Шашков Д.И.[1], Малышко В.В.[2], Моисеев А.В.[3]
[1]*Кубанский государственный университет*
[2]*Кубанский государственный медицинский университет*
[3]*Кубанский государственный аграрный университет*
E-mail: ShiniX88@mail.ru

Ключевые слова: электронная микроскопия, наночастицы серебра, циклическая заморозка.

Наночастицы серебра (AgNPs) нашли применение во многих областях промышленности и медицине [1-3], последнее наиболее перспективно в случаях контаминации полирезистентными штаммами микроорганизмов, особенно при сочетанном использовании AgNPs и современных способов доставки наночастиц в инфицированные участки [4, 5]. Данная ситуация обусловлена физико-химическими и биологическими свойствами подобных наночастиц, в связи с чем благодаря их высокой бактерицидной, фунгицидной и противовирусной активности они все шире используются для придания антимикробных свойств раневым повязкам, шовному материалу, различным медицинским полимерам [2, 3].Таким образом, становится целесообразным изучение динамики процессов образования AgNPs на поверхности материалов из полипропилена, имеющих медицинское назначение.

Материалы и методы. Для оценки состояния AgNPs на поверхности полипропилена был использован шовный материал «Монофил», состоящий из полипропиленовых волокон. Для сравнения был выбран шовный материал «Полиэстер», состоящий из волокон полиэфира этиленгликоля и терефталевой кислоты. Наночастицы серебра были получены методом кавитационно-диффузионного фотохимического восстановления, В качестве лиганда был использован поливинилпирролидон [6]. Для проведения эксперимента раствор наночастиц серебра разбавляли дистиллированной водой до концентрации 5 мкг/мл, после чего при термостатировании (60°С) добавляли желатин до конечной концентрации 0,9%, что позволило перевести раствор в состояние геля [7]. Шовные материалы были разделены на отрезки длиной до 1 см, после чего отрезки погружали в полученный гель на 24 часа. Затем отрезки извлекали и проводили 10-кратный цикл заморозки/оттаивания. Для оценки состояния наночастиц на поверхности полимерных волокон выполняли электронную микроскопию.

Результаты эксперимента. Анализ полученных микрофотографий позволил выявить увеличение общего количества AgNPs после выполнения циклической заморозки/разморозки на поверхности шовного материала Монофил на основе полипропилена, однако при сравнительном анализе количества наночастиц различных размерных диапазонов были выявлены существенные различия их образования и расположения на волокне после воздействия минусовой температуры. Наблюдаемые изменения характеризовались тем, что при значительном увеличении количества наночастиц серебра размером 1-10 нм (в 8,8 раза) и частиц размером свыше 40 нм (в 3,8 раза), было отмечено увеличение количества наночастиц размером 25-40 нм на 44,0% и снижение среднего количества AgNPs размером 10-25 нм на 20,2% Таким образом, установленное увеличение количества небольших, наиболее функциональных наночастиц серебра, сопровождалось уменьшением количества наночастиц средних размеров. При анализе микрофотографий волокон полиэфира также отмечено возрастание общего количества наночастиц серебра. Выявлено увеличение в 1,8 раза среднего количества крупных частиц свыше 40 нм и в 3,3 раза наночастиц в пределах 25-40 нм. Таким образом, циклическая заморозка способствует повышенной сорбции AgNPs на поверхности полипропилена, что может быть использовано для изготовления изделий медицинского назначения.

Литература

1. Потекаев А.И., Лысак И.А., Малиновская Т.Д. и др. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2020. – Т. 63(3). – С. 94–99.
2. Gherasim O., Puiu R.A., Bîrca A.C. et al. // Nanomaterials (Basel). – 2020. – V.10(11). – P. 2318.
3. Pryshchepa O., Pomastowski P., Buszewski B. // Adv Colloid Interface Sci. – 2020. – V. 284. – P. 102246.
4. Basov A.A., Fedosov S.R., Malyshko V.V. et al. // Journal of Wound Care. – 2021. – V. 30(4). – P. 312–322.
5. Popov K.A., Bykov I.M., Tsymbalyuk I.Yu. et al. // Medical News of North Caucasus. – 2018. – V. 13(3). – P. 525–529.
6. Dzhimak S.S., Sokolov M.E., Basov A.A. et al. // Nanotechnologies in Russia. – 2016. – V. 11. – P. 835–841.
7. Dzhimak S.S., Goryachko A.I., Sokolov M.E. et al. // Russian Physics Journal. – 2019. – V. 62(2). – P. 314–322.

УДК 542.943-92

РОЛЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Еселевич Д.А., Конюкова А.В.
Институт химии твердого тела УрО РАН
E-mail: shevchenko@ihim.uran.ru

Ключевые слова: гидрогели, неорганические полимеры, модифицированный алюминий, композит.

Развитие передовых отраслей промышленности невозможно без создания современных материалов, особенно композитов, необходимых для производства деталей с малым весом и высокими прочностными и другими эксплуатационными характеристиками. В этой связи большой интерес представляют сплавы Al-V, методы их получения и синтеза композиционных материалов на основе алюминиевой матрицы. В работе приведены результаты исследования материалов, полученных путем прессования и спекания алюминиевых порошков, полученных посредством нанесения на их поверхность гидрогеля пентоксида ванадия.

Согласно данным современных исследований, гидрогели V_2O_5 n H_2O относятся к классу неорганических полимеров, имеющих слоистую структуру в виде лент шириной порядка 10 нм и длиной более 100 нм, соединенных друг с другом молекулами воды. Межслоевое расстояние может равняться от 0.8 при n=0.5 до 4 мм и более при n=19 [1].

Имея квазидвумерную (2D) слоистую структуру, гели обладают способностью интеркалировать в межслоевое пространство молекулы воды, органических веществ и атомы металлов [2] и пропитывать высокодисперсные материалы, образуя на поверхности частиц устойчивые пленки, сохраняющие слоистую структуру после сушки при переходе в ксерогели.

Результаты изучения процессов взаимодействия в системе AL-Al_2O_3-V_2O_5 [3, 4] положены в основу синтеза композиционного материала. В работе представлены результаты спекания модифицированных порошков в инертной и окислительной атмосферах в зависимости от концентрации V_2O_5 и характера среды, в которой происходит отжиг.

Кроме этого, пленка V_2O_5 на поверхности частиц, в процессе нагрева алюминия, вступает в термитное взаимодействие с алюминием, образуя металлический ванадий и оксид алюминия. При этом оксид ванадия и оксид алюминия, при температурах близких к температуре плавления алюминия, взаимодействуют с образованием двойного оксида $AlVO_4$, что приводит к разрушению защитного слоя оксида алюминия на поверхности частиц ниже температуры плавления и их консолидации [3].

В результате процессов, протекающих непосредственно в спрессованном образце, образуется композиционный материал с межфазными границами, формирующимися непосредственно в ходе взаимодействия, что исключает влияние исходной поверхности порошка при традиционных методах спекания. Удается провести синтез интерметаллидов с различным содержанием оксида алюминия и интерметаллидов Al-V.

Благодарность
Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН № АААА-А19-119031890028-0.

Литература

1. Avansi W., Ribeiro C., Leite E.R., Mastelaro V.R.. Vanadium Pentoxide Nanostructures: An Effective Control of Morphology and Crystal Structure in Hydrothermal Conditions / W. Avansi, C. Ribeiro, E.R. Leite, V.R. Mastelaro // Crystal Growth and Design. – 2009. – V. 9. – P. 3626-3631.
2. Lee C.Y., Marshilok A.C., Subraman A., Takeuchi E.S. Synthesis and characterization of sodium vanadium oxide gels: the effects of water (n) and sodium (x) content on the electrochemistry of Na(x)V(2)O(5) center dot nH(2)O / C.Y. Lee, A.C. Marshilok, A. Subraman, E.S. Takeuchi // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. - V. 13. - P. 18047-18054.
3. Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Еселевич Д.А. Влияние V2O5 на механизм окисления порошка АСД-4 / В.Г. Шевченко, В.Н. Красильнико, Д.А. Еселевич, А.В. Конюкова, А.И. Анчаров, Б.П. Толочко // Физика горения и взрыва. - 2015. – Т. 51. - № 5. – С. 70-76.
4. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Попов Н.А. Окисление порошка АСД-4, модифицированного V2O5 /В.Г. Шевченко, Д.А. Еселевич, Н.А. Попов, З.С. Винокуров, А.И. Анчаров, Б.П. Толочко // Физика горения и взрыва. - 2018. – Т. 54. - № 1. – С. 65-71.

УДК 544.77

МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Шершнев В.А.[1,2], Шершнева И.Н.[1], Васильев А.Л.[3,4], Кнерельман Е.И.[1], Бабкина О.Н.[1], Джардималиева Г.И.[1]

[1] Институт проблем химической физики РАН
[2] Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
[3] Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова
[4] НИЦ Курчатовский институт
E-mail: shershnev@bmstu.ru

Ключевые слова: нанокомпозиты, термолиз, наночастицы меди, координационные полимеры, итаконат, 4,4'-дипиридил.

Металлосодержащие нанокомпозиты со структурой ядро-оболочка получены методом контролируемого термолиза координационных полимеров – соединений меди (II) на основе итаконовой кислоты.

Метод контролируемого термолиза металлосодержащих мономеров представляет собой эффективный и достаточно чистый в экологическом плане способ получения металлосодержащих наночастиц или нанокомпозитов [1-3]. Немаловажно также и то, что полученные металлосодержащие наночастицы стабилизированы пиролизованной полимерной оболочкой (матрицей) и характеризуются узким распределением по размеру.

Координационные полимеры на основе карбоновых кислот и переходных металлов сегодня являются важным направлением исследований среди новых научных направлений в химии и науках о материалах. Причиной тому является существование практически бесконечного ряда структур, которые можно проектировать, используя так называемые «строительные блоки» (SBUs – secondary building units). Особенный интерес представляют собой пористые структуры, размер пор в которых наряду с функциональной составляющей можно регулировать простой заменой блока, сохраняя при этом структуру полимера. Большая удельная поверхность и регулируемый размер пор заключает в себе огромный потенциал для применения в тех областях, где важна способность к адсорбции или селективной адсорбции.

Методы ТГА и ДСК позволили определить условия термолиза итаконатов меди. Показано, что полученные нанокомпозиты представляют собой наночастицы меди в углеродной оболочке. Фазовый состав определён с помощью РФА. Посредством дальнейшей обработки нанокомпозитов соляной кислотой получены мезопористые углеродные материалы с сохранением морфологии прекурсоров. С помощью метода СЭМ исследована морфология поверхности нанокомпозитов, распределение наночастиц по размерам. Показано влияние скорости подъёма температуры на строение нанокомпозитов. Данные ПРЭМ позволили определить размеры и форму наночастиц меди, а также распределение элементов в образцах металлосодержащих и углеродных нанокомпозитов. Получены сведения об удельной поверхности и пористости нанокомпозитов и их прекурсоров.

Таким образом, предложенный в работе подход позволяет получать металлосодержащие нанокомпозиты и углеродные материалы с заданной структурой, морфологией, размерами пор, которые можно рассматривать для применения в качестве адсорбентов, электродных материалов, сенсоров и биомедицинских приложений.

Благодарность
Работа выполнена в соответствии с государственным заданием, № государственной регистрации АААА-А19-119041090087-4 и АААА-А19-119032690060-9, с использованием оборудования АЦКП ИПХФ РАН.

Литература

1. A.D. Pomogailo, G.I. Dzhardimalieva. Nanostructured Materials Preparation Via Condensation Ways. Berlin, Germany: Springer, 2017.
2. V. Shershnev, P. Kudryavtsev, E. Knerelman, G. Davydova, M. Zarrelli, G. Dzhardimalieva. Core-shell nanocomposites produced from metal dicarboxylates // Materials Today: Proceedings. – 2021. – Vol.34, Part 1, – P.235-238.
3. В. А. Шершнев, Г. И. Джардималиева, Д. П. Кирюхин, В. А. Жорин, А. Д. Помогайло. Получение и реакционная способность металлосодержащих мономеров. Сообщение 72. Получение, структура и свойства мономерных и полимерных ацетиленкарбоксилатов металлов и нанокомпозитов на их основе // Изв. РАН, сер. хим. – 2013. – №7. – С. 1649–1658.

УДК 544.032.6 или 544.541

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ ПОЛИМЕРНЫМИ АППРЕТАМИ И ИОНИЗИРУЮЩИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Шершнева И.Н., Шершнев В.А., Джардималиева Г.И.
Институт проблем химической физики РАН
E-mail: sheri@icp.ac.ru

Ключевые слова: стеклопластик, термопластичная матрица, гамма-излучение, полимерный аппрет.

Создание композиционных материалов сегодня является одним из приоритетных направлений промышленности и технологий. По сравнению с чаще используемыми реактопластичными композиционными материалами стеклоармированные термопласты имеют ряд преимуществ. Это, например, стойкость к ударным нагрузкам, возможность переформовки бракованных изделий, неограниченный срок хранения полуфабрикатов. По прочностным характеристикам такие материалы не уступают композитам на основе реактопластов. Однако, имеющиеся проблемы совместимости стекловолокна и термопластов не позволяют применять такие композиты в конструкциях с высокой нагрузкой. Для решения этой проблемы предлагаются различные способы – обработка поверхности армирующего наполнителя аппретами [1], плазмо-химическая обработка армирующего волокна [2-4] и. др. Использование этих подходов приводит к росту физико-механических характеристик композиционных материалов и позволяет расширить область их применения.

Методом экструзии были получены смеси термопластичной матрицы (ПЭВД) и карбоцепных полимеров, применяемых в ПКМ в качестве поверхностных аппретов (бутадиен-нитрильный каучук (СКН) и поливиниловый спирт (ПВС)). Показана корреляция между изменениями деформационно-прочностных характеристик модельных смесей термопластичной матрицы и полимерных аппретов при облучении и изменениями содержания золь-фракции. А таже показано влияние полимерных аппретов на прочностные свойства стеклопластиков до и после облучения.

Обработка стеклоарматуры нитрильным каучуком дает более ровную и гладкую поверхность, полностью и равномерно покрытую полимерным аппретом. При этом волокна не слипаются между собой, что дает возможность полимерной матрице при прессовании затекать в межволоконное пространство. Гамма-облучение и присутствие бутадиен-нитрильного каучука в полиэтилене увеличивают прочность полимера на 30% по сравнению с необлученными образцами. Однако прочность чистого полимера в процессе облучения практически не меняется и равна максимальному значению прочности ПЭВД+СКН. Модуль упругости увеличивается на 116% по сравнению с необлученным смесевым образцом и на 50% по сравнению с чистым полиэтиленом. Присутствие СКН в полимерной матрице в совокупности с гамма-лучами приводят к эластификации и упрочнению матричного полимера, в то время как чистый полимер становится хрупким.

По итогам работы предложен способ получения стеклопластика с улучшенными характеристиками: 1 этап – обработка стеклоткани на основе активного замасливателя 2%-ным раствором бутадиен-нитрильного каучука или поливинилового спирта; 2 этап – гамма-облучение готового материала или изделия дозами 100–150 кГр. Такая схема модификации позволит увеличить прочностные показатели термопластичных стеклопластиков по сравнению с традиционными методами.

Благодарность
Работа выполнена по теме государственного задания № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4 с использованием оборудования аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.
Авторы выражают благодарность и признательность д.х.н. Кирюхину Д.П., к.х.н. Бубновой М.Л., к.ф.-м.н. Лесничей В.А. за оказанную помощь при проведении испытаний.

Литература

1. Hautamaki M.P., Puska M., Aho A.J., Kopperud H.M., Vallittu P.K. Surface modification of fiber reinforced polymer composites and their attachment to bone simulating material // J. Mater Sci. Mater. Med. 2013. № 24(5). P. 1145-52.
2. Гильман А.Б. Воздействие низкотемпературной плазмы как эффективный метод модификации поверхности полимерных материалов // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 1. С. 20-26
3. Трофимов Н.Н., Натрусов В.И., Шацкая Е.А., Смирнов Ю. Н., Баль М. Б., Кузнецов А. А., Гильман А.Б., Драчев А.И. Влияние обработки стекловолокнистых армирующих материалов в плазме на прочность и водостойкость стеклопластиков на их основе // Пластические массы. 2005. № 5. С. 13-16.
4. Павленко В.И. Термопластичные конструкционные композиционные материалы для радиационной защиты / В.И. Павленко, И.С. Епифановский, Р.Н. Ястребинский, О.В. Куприева // Перспективные материалы. РАН. 2010. № 3. – С. 56–59.

УДК 54.03

ВЛИЯНИЕ ДОБАВЛЕНИЯ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ВОДОПОГЛОЩЕНИЕ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ

Шестаков А.А., Злобина В.Н., Баннов А.Г.
Новосибирский государственный технический университет
E-mail: a.shestakov25@mail.ru

Ключевые слова: полиэфирная смола, многостенные углеродные нанотрубки, водопоглощение.

В нашей работе в качестве полимерной матрицы использовалась изофталевая неопентилгликолевая, предварительно ускоренная смола 397PA (Crystic). В качестве наполнителей использовались многостенные углеродные нанотрубки (Shenzhen Nano-Tech Port Co.). Концентрация наполнителя (MWNTs) находилась в диапазоне от 0 до 5 phr. В качестве мешалки для обработки высоковязких сред использовалась механическая мешалка IKA Eurostar Power Control-Visc P7. Полиэфирную смолу нагревали до 60 °C, добавляли необходимое количество углерода и перемешивали в течение 20 минут. Затем к смоле добавляли необходимое количество отвердителя (пероксид метилэтилкетона в пластификаторе на фталевой основе) в соотношении 50:1 полиэфирной смолы к Butanox M50 и добавляли деаэратор BYK-A 555 (0,5 масс.%) для удаления пузырьков воздуха при формовании. Полученную смесь заливали в силиконовые формы диаметром 31,4 мм и отверждали под вакуумом в течение 24 часов.

Испытания на водопоглощение проводились в соответствии с ГОСТ 4650-2014 (ISO 62:2008) [1]. Перед испытанием на водопоглощение 5 образцов каждой массовой концентрации тщательно просушивались в сушильном шкафу при температуре 50 °C, время сушки составляло 2 суток. Для предотвращения в процессе испытания образования избыточной концентрации какого-либо продукта экстракции в воде брали не менее 8 см^3 дистиллированной воды на 1 см^3 поверхности испытуемого образца, но не менее 300 см^3 на образец. После выдержки в воде в течение (24±1) ч извлекали испытуемые образцы из воды, удаляли воду с поверхности образцов фильтровальной бумагой и взвешивали их с точностью до 0,1 мг. Шкала погружения представляет собой следующий ряд: 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168, 240, 360, 720 ч.

Определение массовой доли поглощенной воды относительно массы испытуемого образца после окончательного просушивания рассчитывали по формуле (1):

$$c = \frac{m_2 - m_1}{m_1}, \quad (1)$$

где c – массовая доля поглощенной воды;
m_1 – масса испытуемого образца после выдержки в воде, мг;
m_2 – масса испытуемого образца после выдержки и окончательного просушивания, мг.

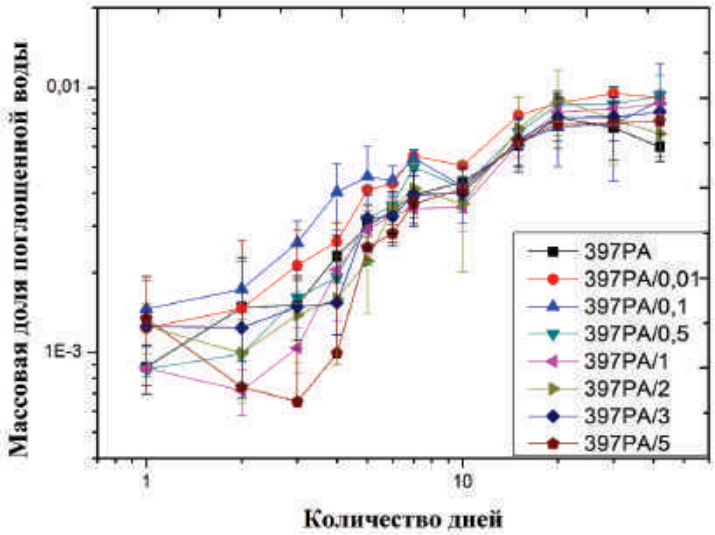


Рисунок 1. Водопоглощение полиэфирных композитов, наполненных МУНТ

Как показано на рисунке 1, массовая доля воды увеличивается со временем выдержки композитов в воде. До 10 дней выдержки видна характерная зависимость увеличения содержания воды в композите. После 20 дня кривая приобретает более линейный вид, связанный с насыщением композита водой.

Литература

1. ГОСТ 4650-2014 (ISO 62:2008) Пластмассы. Методы определения водопоглощения (с Поправками) от 29 мая 2014 - docs.cntd.ru. https://docs.cntd.ru/document/1200110854 (accessed May 28, 2022).

УДК 677.494

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУПП ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОСФЕР КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ И ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ

Шестакова Д.О.[1,2], Санькова Н.Н.[2], Пархомчук Е.В. [1,2]
[1] Новосибирский государственный университет
[2] Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН
E–mail: d.shestakova@g.nsu.ru

Ключевые слова: полимерные микросферы, карбоксильные группы, потенциометрия, кондуктометрия, титрование

За последние несколько десятилетий полимерные микросферы приобрели наибольшие развитие в области биомедицинских приложений. Одной из обширных областей их применения является иммунная диагностика где используются монодисперсные частицы диаметром 50 нм – 10 мкм. Применение полимерных микросфер в иммуноанализе обусловлено простотой модификации их поверхности антителами, антигенами, фрагментами ДНК и РНК, что позволяет получать полимерные материалы, специфически реагирующие на определенные белки, микроорганизмы, последовательности нуклеиновых кислот. Дополнительное кодирование частиц флуоресцентными красителями позволит проведение мультиплексного анализа, то есть одновременного исследования небольшого количества пробы на несколько аналитов (от десятков до тысяч).

Данная область применения накладывает ряд требований на свойства полимерных частиц, в частности, необходимость функционализации поверхности частиц карбоксильными группами в точно заданном диапазоне концентраций. Как следствие возникает проблема определения количества карбоксильных групп на поверхности полимерных частиц. Несмотря на распространенность данной задачи, в литературе не приводится универсальная методика титрования, а каждая научная группа, сталкивающаяся с поставленной проблемой, применяет свой способ [1–3].

В рамках данной работы концентрация карбоксильных групп на поверхности полимерных частиц определялась сразу несколькими наиболее популярными методами: прямое и обратное кондуктометрическое и потенциометрическое титрования. Исследовалась зависимость определяемой концентрации карбоксильных групп от концентрации латекса, ионной силы раствора, скорости титрования, а также барботирование системы инертным газом. В результате проведенных исследований удалось сформулировать универсальные правила титрования полимерных частиц для получения достоверных результатов.

Благодарность
Работа выполнена в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект АААА-А21-121011490008-3).

Литература

1. Zwetsloot J.P.H., Leyte J.C. Conductometric Titration of Latex with Acidic Surface Groups // Journal of Colloid and Interface Science. – 1994. – V. 163. – № 2. – P. 362-371.
2. Saija L.M. et al. Characterisation of core-shell funtionalized acrylic dispersions by acid-base titration and surface charge determination // http://dx.doi.org/10.1080/01932699508943679. – 2007. – V. 16. – № 3-4. – P. 273-282.
3. Greene B.W. Quantitative determination of surface carboxyl groups in vinyl acid modified styrene/butadiene copolymer latexes: I. Latexes prepared with acrylic acid // Journal of Colloid and Interface Science. – 1973. – V. 43. – № 2. – P. 449-461.

УДК 691.175.2

ВОЛОКНИСТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Шибанова А.В.[1], Цобкалло Е.С.[1,2]
[1] *Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна*
[2] *Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого*
E-mail: Anchik-89-89@mail.ru:

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, наночастицы, мононити, волокна.

В настоящее время развитие современных технологий требует создания принципиально новых материалов. Важным преимуществом композиционных материалов является возможность дальнейшего совершенствования существующих, создание новых материалов и технологий их получения путем подбора сырьевых материалов, их соотношения и технологических параметров. Наибольший интерес в возможности дальнейшей модификации и широкого использования представляют полимерные композиционные материалы (ПКМ). Волокна и нити, обладающие специальными свойствами, чрезвычайно востребованы для создания изделий технического назначения. Одним из перспективных методов получения таких материалов является модификация волокнообразующих полимеров дисперсными наполнителями, а также ультрадисперсными и наноразмерными. Использование нанодисперсных наполнителей для модификации полимеров может обеспечить получение материалов с уникальными технологическими и эксплуатационными характеристиками.

Лабораторные образцы волокнистых композиционных материалов на основе полиэтилентерефталата и неорганических дисперсных наночастиц (диоксида кремния и оксида алюминия) изготавливались по расплавной технологии с использованием двухшнекового микрокомпаундера DSM Xplore 5 ml Microcompounder (Нидерланды), а затем, полученные композиционные мононити подвергались высокотемпературной ориентационной вытяжке. Комплекс испытаний для определения деформационно-прочностных свойств был проведен на универсальной установке Instron-5943 (США), исследование устойчивости нитей к абразивному изнашиванию проводились на специально созданной лабораторной установке, имитирующей условия эксплуатации технических текстильных материалов, а исследования устойчивости нитей на самоистирание до разрыва проводились на установке ИШН-10 [1].

Основной задачей при введении наноразмерного наполнителя является его равномерное диспергирование в матрице полимера и предотвращение агломерации наночастиц в макрокомплексы. Отсутствие агломерации и сохранение размеров наполнителя на наноуровне, позволяет использовать наноэффекты при формировании свойств материала [2].

На основе одноосного растяжения определены основные механические характеристики ориентированных волокнистых композиционных материалов. Показано, что при малых добавках неорганического дисперсного нанонаполнителя существенно повышается прочность, жесткость и износостойкости ориентированных волокнистых композиционных материалов [3]. Путем подбора технологических параметров, состава и свойств наполнителя и матрицы, их соотношения и ориентации наполнителя были получены материалы с требуемым комплексом специальных свойств. Композиционные материалы в виде волокон и нитей чрезвычайно востребованы, так как они позволяют существенно расширить ассортимент волокнистых материалов с требуемым комплексом эксплуатационных свойств.

Литература

1. Шибанова А.В., Цобкалло Е.С., Москалюк О.А., Юдин В.Е. Разработка композиционных волокнистых материалов с улучшенными механическими свойствами // Химические волокна, 2020. № 3, С. 89–92.
2. Москалюк О.А., Цобкалло Е.С., Юдин В.Е, Шибанова А.В., Малафеев К.В., Pierfrancesco Morganti. Влияние функциональных дисперсных наполнителей на механические свойства волокнистых полимерных композиционных материалов // Химические волокна, 2018. №3, С. 67-71.
3. Шибанова А.В., Цобкалло Е.С., Соколов В.П. Разработка лабораторной установки и методики испытания волокон и нитей на истирание по абразиву // Известия высших учебных заведений. Технология лёгкой промышленности, 2019. №1. С. 93 – 97.

УДК 547.995.12: 544.546:546.57

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ Ag/Cu В МАТРИЦЕ КАРБОКСИМЕТИЛХИТИНА

Широкова Л.Н.[1], Александрова В.А.[1], Бессонов И.В.[2]
[1] Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
[2] Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
E-mail: shirokova@ips.ac.ru

Ключевые слова: карбоксиметилхитин, биметаллические наночастицы, серебро, медь, репаративная медицина

Производное хитина 6-О-карбоксиметилхитин (КМХ) является низкотоксичным, биоразлагаемым, биосовместимым и пленкообразующим полиэлектролитом, что обусловливает выбор полисахарида КМХ в качестве полимера-носителя наноразмерных частиц металлов.

Целью данной работы являлось создание макромолекулярных систем на основе КМХ и наночастиц серебра, наночастиц меди и биметаллических наночастиц Ag/Cu с использованием микроволнового излучения частотой 800 Вт. В качестве источника наночастиц металлов использовали соли $AgNO_3$ и $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$.

Количественное определение содержания металлических наночастиц, а также оценку их устойчивости в КМХ, проводили путем измерения интенсивности поглощения наночастиц серебра при длине волны 420 нм, наночастиц меди при длине волны 550 нм и биметаллических наночастиц Ag/Cu при длине волны 420 нм и 550 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 были отобраны наиболее оптимальные условия, при которых образуются наиболее стабильные системы КМХ с наночастицами серебра, меди и биметаллическими наночастицами Ag/Cu.

Нанокомпозиты на основе макромолекулярных систем КМХ и наночастиц серебра, меди и биметаллических наночастиц Ag/Cu могут найти применение в технологиях получения функциональных наноматериалов для репаративной медицины.

УДК 615.462

БИОСОВМЕСТИМЫЕ И БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КОСТНОЙ ТКАНИ И ЛЕЧЕНИЯ ОСТЕОСАРКОМ

Шихова А.М.[1], Добродумов А.В.[2], Гофман И.В.[2], Нащекина Ю.А.[3], Воинова В.В.[4], Жданов А.П.[4], Коржикова-Влах Е.Г.[2,5] Степанова М.А.[2]

[1] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
[2] Институт высокомолекулярных соединений РАН
[3] Институт цитологии РАН
[4] Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
[5] Санкт-Петербургский государственный университет
E-mail: shkh_asya@mail.ru

Ключевые слова: инженерия костной ткани, остеосаркома, *клозо*-бораты, бор-нейтронзахватная терапия, полилактид, поликапролактон, композиционные материалы.

Злокачественные опухоли костных тканей (остеосаркомы) относят к опасным онкозаболеваниям, которые характеризуются быстрым ростом и ранним метастазированием [1]. Все существующие методы лечения кроме резекции являются малоэффективными в случае лечения остеосарком [2]. Однако, удаление большого участка или целой кости не позволяет гарантировать отсутствия остаточных опухолевых тканей и появления метастазов, а также приводит к существенному снижению уровня жизни пациента. Таким образом, разработка материалов для восполнения костных дефектов, содержащих противоопухолевые препараты, представляет значительный интерес для современной медицины. Перспективным методом целенаправленного удаления клеток опухолей является бор-нейтронзахватная терапия (БНЗТ). В основе данного метода лежит использование селективно накапливающихся в тканях опухоли соединений, содержащих атомы бора, способные поглощать нейтрон с последующим распадом образовавшегося изотопа ^{11}B. Такой распад сопровождается выделением большого количества энергии и приводит к локальному разрушению клеток [3].

Данная работа посвящена получению новых биосовместимых и биоразлагаемых композиционных материалов на основе поли-*D*,*L*-лактида (ПДЛЛА) и поли-*ε*-капролактона (ПКЛ), содержащих замещенный *клозо*-додекаборатный анион, представляющий интерес для БНЗТ благодаря наличию в его составе 12 атомов бора. С использованием *клозо*-боратного кластера (КБ) - $NaB_{12}H_{11}NH_3$ в качестве наполнителя были изготовлены серии ПДЛЛА- и ПКЛ-пленок, содержащих 1, 3 и 5 масс% КБ по отношению к массе полимера. Для полученных материалов с помощью методов оптической и электронной микроскопии была исследована морфология поверхности, также были изучены механические свойства на растяжение, процессы деградации композитов и высвобождения *клозо*-бората в модельных физиологических условиях (фосфатно-солевой буферный раствор, pH 7.4, 37°C, гидролизующий сложноэфирные связи фермент липаза) и биосовместимость с клетками человека *in vitro*.

Проведенные исследования продемонстрировали для обоих типов материалов однородное распределение наполнителя в массе материала, подходящие для инженерии костной ткани механические свойства, а также взрывное высвобождение *клозо*-бората в первые дни, с последующим замедлением процесса. Для материалов на основе ПДЛЛА наблюдалась более высокая скорость разложения. Проведенные *in vitro* исследования (МТТ-тест) с использованием клеток остеосаркомы человека (клеточная линия MG-63) продемонстрировали отсутствие цитотоксичности КБ и наличие клеточной адгезии на поверхности всех материалов. Таким образом, были разработаны материалы с различными механическими свойствами, скоростью деградации и высвобождения КБ, подходящие как для регенерации костной ткани различных типов, так и для проведения БНЗТ.

Благодарность
Сканирующая электронная микроскопия проведена с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии» при поддержке Минобрнауки России (Мегагрант № 075-15-2021-637).

Литература

1. Алиев М.Д., Бохян Б.Ю., Иванов С.М., Соколовский В.А., Сушенцов Е.А., Феденко А.А. Злокачественные опухоли костей: клинические рекомендации. – Москва: Минздрав РФ, 2018. – 35 с.
2. Jafari, F. Osteosarcoma: A comprehensive review of management and treatment strategies / F. Jafari, S. Javdansirat, S. Sanaie, A. Naseri, A. Shamekh, D. Rostamzadeh, S. Dolati // Annals of Diagnostic Pathology. – 2020. – Vol. 49. – 151654.
3. Каныгин В.В., Кичигин А.И., Губанов Н.В., Таскаев С.Ю. Возможности бор-нейтронозахватной терапии в лечении злокачественных опухолей головного мозга // Вестник рентгенологии и радиологии. – 2015. – № 6. – С. 36-42.

УДК 54.057+546:532.785

ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГО-ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ РЕЗИН С ДОБАВКАМИ НА ОСНОВЕ БЛОКИРОВАННЫХ ИЗОЦИАНАТОВ

Хайбуллова К.М., Закирова Л.Ю., Шишкина Н.Н.
Казанский национальный исследовательский технологический университет
E-mail: zakirova.knitu@mail.ru

Ключевые слова: блокированные изоцианаты, 2-изоцианато-4-фенилкарбамидотолуол, 2, 4- дифенилкарбамидотолуол, резина, упруго-прочностные свойства.

Современная промышленность выпускает широкий ассортимент изделий из резины. Самым массовым изделием из резин являются автомобильные шины. Качество шин напрямую зависит от рецептуры резиновых смесей, конструкции шин и всего технологического процесса производства шин. Работоспособность брекера определяется адгезионными свойствами металлокорда и обкладочных резин. Резиновые смеси, из которых изготавливается брекер автомобильных шин должны иметь высокие упруго-прочностные свойства и адгезионную прочность к металлокорду.

В промышленности в качестве промотора адгезии применяют импортный продукт Манобонд 680-С. В тоже время известно, что Манобонд-680С оказывает неблагоприятное влияние на старение резин, так как ионы металлов, входящие в состав Манобонда-680С, ускоряют процессы окисления. Для замены импортного нафтената кобальта разработаны отечественные кобальтосодержащие промоторы на основе фракций солей жирных кислот, такие как модификатор КС, дисолен К, кобальт-бор-содержащие добавки [1-3].

Целью данной работы было исследование влияния добавок на основе полиизоцианата в качестве альтернативы существующих промышленных аналогов на вулканизационные и упруго-прочностные свойства резин на основе каучука СКИ-3.

Был синтезирован ряд блокированных изоцианатов: 2,4 – дифенилкарбамидотолуол (ДФКТ), 2-изоцианато-фенилкарбамидотолуол (ИФКТ) и модифицированный полиизоцианат (МПИЦ) [4].

В ходе работы было изготовлен ряд резиновых смесей на основе СКИ-3. Смеси готовились в одну стадию в резиносмесителе «Brabender» при начальной температуре 60°С, при числе оборотов роторов 60 об/мин, в соответствии с рецептурой и режимом смешения. В резиновые смеси 2-11 вводились синтезированные продукты, содержание которых варьировалось от 0,4 до 1,2 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Количество адгезионных добавок в промышленных рецептурах эластомерных композиций находится в интервале 0,5-1,0 мас.ч. В образцах 1-10 использовался стандартный промотор адгезии на основе солей кобальта – Манобонд 680-С. Для сравнения был изготовлен контрольный образец без промотирующих добавок.

В результате исследований установлено, что введение добавок оказывает влияние на структуру образующейся сетки пространственных связей вулканизатов. В большей степени данный эффект проявился для добавки МПИЦ, что привело к изменению протекания процессов диффузии внутри материала и в целом ухудшило адгезионные и упруго-прочностные показатели резин по сравнению с ИФКТ и ДФКТ.

Результаты исследования влияния добавок на основе блокированных изоцианатов на комплекс свойств резин на основе каучука СКИ-3 показали, что условная прочность при разрыве повышается на 25%, твердость на – 25-35%, сопротивление раздиру – 40%, относительное удлинение снижается на 30%. Использование синтезированной добавки МПИЦ свыше 0,8 мас.ч оказывает негативное влияние на упруго-прочностные свойства вулканизатов по сравнению с ИФКТ и ДФКТ.

Литература

1. Охотина Н.А., Нигматуллина А.И., Савельчев А.П., Мохнаткин А.М., Кузнецова О.А. Олигомерный кобальтсодержащий промотор адгезии для металлокордного брекера шин. Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 14. С. 134-137.
2. Портной Ц. Б. Особенности модифицирующего действия кобальтсодержащих промоторов в резиновых смесях для металлокордного брекера шин/ Ц.Б. Портной и др. // Каучук и резина. - №2, 2004. - С. 25-28.
3. Шишкина Н.Н., Закирова Л.Ю., Самуилов Я.Д. Использование добавок на основе карбамида в резиновых смесях как агентов полифункционального действия. Каучук и резина. 2020. Т. 79. № 4. С. 198-202.
4. Р.Н. Азнабаев, Н.Н. Шишкина, Л.Ю. Закирова, М.Э. Закиров, Бутлеровские сообщения, 48, 12, 133-137 (2016).

УДК 691.17

О РОЛИ СЕРЫ КАК МОДИФИКАТОРА ПОЛИМЕРНО-БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Шляпцева М.Д.[1], Горбатова В.Н.[2], Антонюк С.Н.[1], Гордеева И.В.[2], Любимов Е.Ю.[1]
[1] МИРЭА – Российский технологический университет
[2] Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
E-mail: maria.shlyaptseva@ya.ru

Ключевые слова: полимерно-битумные вяжущие, сера, термоэластопласты, механизм модифицирования, кривые течения, ИК-спектроскопия, ДСК.

Обеспечить весь комплекс требований, предъявляемых к современным дорожным асфальтобетонным покрытиям, можно только при использовании высококачественных строительных материалов. Как показывает отечественный и зарубежный опыт [1], эффективным способом повышения долговечности дорожных одежд является применение модифицированных полимерами битумных материалов. В мировой практике наилучшие результаты в качестве модификаторов дорожных битумов показывают бутадиен-стирольные термоэластопласты (БСТЭП) [1]. Несмотря на все преимущества полимерно-битумных вяжущих (ПБВ), их расслаивание и нестабильность при хранении и транспортировке вызывают необходимость ведения специальных добавок. Для этих целей в промышленности наибольшее применение в настоящей момент находят сера и серосодержащие соединения [2-3]. Рост производства и потребления ПБВ в России в последние десятилетия подтверждают актуальность исследования механизмов взаимодействия внутри системы битум-БСТЭП-сера.

В качестве объектов исследования в работе выступали полимерные и полимерно-битумные материалы на основе битума нефтяного дорожного марки БНД 100/130 («Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез»), бутадиен-стирольного термоэластопласта марки ДСТ Л30-01А («Воронежсинтезкаучук»), серы полимерной в различных дозировках (0, 1, 3, 5 мас.ч. на 100 мас.ч. БСТЭП). Смешение ПБВ осуществляли при помощи высокоскоростного гомогенизатора IKA в течение 0,5 ч при скорости вращения 8000 об/мин и температуре 175°С, с последующим дозреванием на лопастной мешалке (400 об/мин, 1,5 ч) и в термошкафу (6 ч) при 175 °С. Через раствор в толуоле готовили образцы полимерных плёнок состава БСТЭП-сера (0, 1,3, 5 мас.ч). Для интенсификации процессов взаимодействия серы с полимерными и битумными материалами готовые образцы спустя 1 неделю подвергали дополнительной процедуре термостатирования (30 мин, 180°С).

С целью выявления роли серы в формировании структуры и свойств полимерно-битумных материалов в работе были проведены исследования реологического поведения ПБВ в зависимости от концентрации серы при температурах 40, 60, 80 °С. Установлены закономерности влияния серы и процедуры термостабилизации образцов ПБВ на показатели коэффициента консистентности и индекса течения. Выявленные изменения в структуре ПБВ потребовали изучения направленности процессов взаимодействия систем сера-битум и сера-БСТЭП с привлечением методов ИК-Фурье спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и других. Полученные результаты позволили выявить доказательства протекания процессов химического взаимодействия между комплексом сера-БСТЭП в среде модифицированного дорожного битума.

Литература

1. Zhu J. Polymer modification of bitumen: Advances and challenges / J. Zhu, B. Birgisson, N. Kringos // European Polymer Journal. – 2014. – Т. 54. – №1 – P. 18-38.
2. Gladkikh, V. Structure formation and phase composition of sulfur-bitumen systems / V. Gladkikh, E. Korolev, D. Husid // Solid State Phenomena. – 2016. – Vol. 871. – P. 110-117.
3. Фомин, А.Ю. Битумполисульфидные вяжущие для дорожных асфальтобетонов : дис. ... кан.техн.наук : 05.23.05 / Казан. Гос. архит. -строит. акад. – Казань, 2004. – 194 с.

УДК 547.639.5+541.64

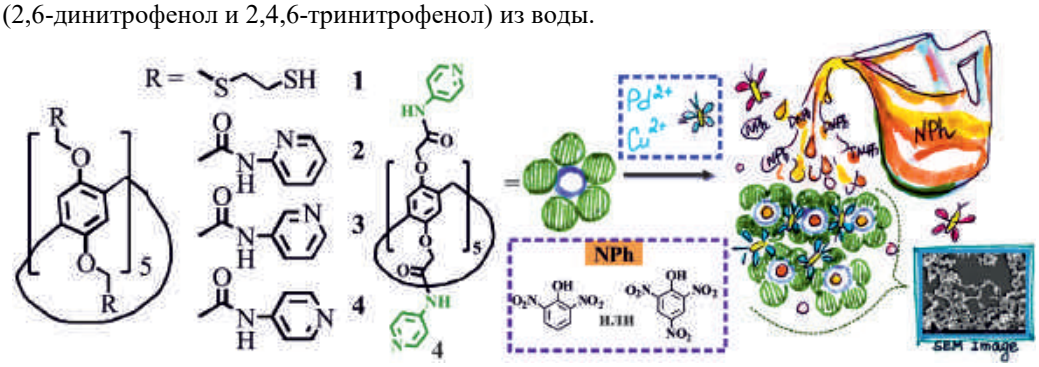
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПИЛЛАР[5]АРЕНОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ БИОМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Шурпик Д.Н., Александрова Ю.И., Махмутова Л.И., Ахмедов А.А., Мостовая О.А., Стойков И.И.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова
E-mail: dnshurpik@mail.ru

Ключевые слова: олигомеры, супрамолекулярная химия, тиолы, макроциклы, пиллар[5]арены

Разработка принципов конструирования новых типов самособирающихся и самоорганизующихся органических наноразмерных супрамолекулярных архитектур для создания "интеллектуальных" функциональных материалов является актуальной задачей супрамолекулярной химии. В последние годы пристальное внимание в создании подобных материалов уделяется супрамолекулярным полимерам, построенным по принципу комплексов типа «гость-хозяин». В данной работе нами предложено использование в качестве мономерного звена самособирающегося супрамолекулярного полимера молекулы замещённого пиллар[5]арена.

В ходе проведённого исследования был разработан пошаговый блочный синтез пиллар[5]аренов, содержащих тиольные и амидопиридиновые фрагменты. Установлены закономерности нековалентной самосборки мономерных фрагментов синтезированных пиллар[5]аренов 1-4, позволяюще оптимизировать условия синтеза целевых макромолекул. Структура полученных соединений была охарактеризована комплексом физических методов - ЯМР ^{1}H, ^{13}C и ИК спектроскопией, масс-спектрометрией. Методом УФ спектроскопии показана способность пиллар[5]арена 4, содержащего 4-амидопиридиновые фрагменты, образовывать в метаноле супрамолекулярные ассоциаты с катионами Cu^{2+} и Pd^{2+} состава 2:1. Методами динамического светорассеяния и сканирующей электронной микроскопии было установлено, что при концентрации 10^{-2} М ассоциаты переходят в металлосупрамолекулярные координационные полимеры в виде супрамолекулярных гелей. С помощью технологии золь-гель супрамолекулярные гели были переведены в аморфные порошки. Полученные порошки селективно сорбировали нитрофенольные соединения (2,6-динитрофенол и 2,4,6-тринитрофенол) из воды.



Впервые были получены пленки, содержащие фрагменты пиллар[5]арена 1, с использованием тиол/дисульфидной окислительно-восстановительной сшивки. Данные пленки были охарактеризованы комплексом физических методов. Полученные пленочные структуры продемонстрировали способность к самозаживлению под действием кислорода воздуха. Комплексом физических методов была показана способность пиллар[5]арена, входящего в состав пленок, образовывать комплексы с антимикробным препаратом – моксифлоксацина гидрохлоридом состава 2:1. Содержащие моксифлоксацин плёнки эффективно подавляли развитие биоплёнок *Staphylococcus aureus* и *Klebsiella pneumoniae* на адгезивных поверхностях.

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

УДК 541.6:678(063)

ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕСЯ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ АДДУКТОВ РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА МАЛЕИМИДОВ С ФУРАНАМИ

Эксакусто П.О.[1], Захарова Д.В.[1,2], Локьяева З.А.[1], Полежаев А.В.[1,2]
[1] *Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана*
[2] *Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН*
E-mail: polina-ex@yandex.ru

Ключевые слова: полиуретаны, защитные покрытия, блок-сополимеры, самовосстановление, реакция Дильса–Альдера.

Известные на сегодняшний день методы придания полуретанам самовосстанавливающихся свойств сопровождаются рядом трудностей, среди которых ограниченное количество циклов залечивания и низкая скорость протекания реакции полимераналогичного превращения по Дильс-Альдеру [1]. Введение в структуру полимера низкомолекулярных удлинителей цепи на основе аддуктов, полученных по реакции Дильса-Альдера между различными бисмалеимидами и фурфуриловым спиртом может стать решением данных проблем [2].

Были получены модифицированные полиуретан-полиалкиленоксидные блок-сополимеры на основе метилендифенилдиизоцианата с соотношением жесткого и мягкого блоков 60(40/20):40(МВС1) и 50(30/20):50 масс. % (МВС2). В качестве аддукта с динамическими ковалентными связями для синтеза жестких блоков полиуретана был использован продукт реакции (4,4’-дифенилметан)-бисмалеимида и фурфурилового спирта. Были изучены химическое строение, свойства и способность к самовосстановлению полученных блок-сополимеров.

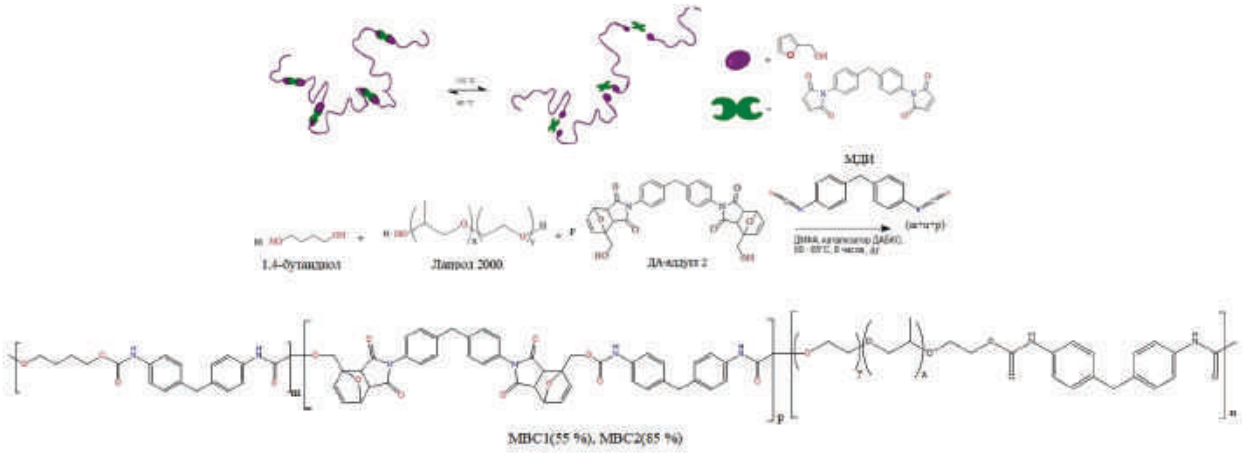


Рисунок 1. Уравнения синтеза модифицированных блок-сополимеров МВС1 и МВС2

Благодарность
Авторы благодарят проект РНФ 21-73-20117 за поддержку синтетической работы, а также Министерство Образования и Науки Российской Федерации и Центр НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» МГТУ им. Н.Э. Баумана за предоставленную инфраструктуру для выполнения проекта.

Литература

1. Chen X., Wudl F., Mal A.K., et al. New Thermally Remendable Highly Cross-Linked Polymeric Materials // Macromolecules. – 2003. – Vol. 36. – P.1802-1807.
2. Zakharova D. V., Lok’yaeva Z. A., Pavlov A. A., et. al. New Chain Extenders for Self-Healing Polymers // Key Engineering Materials. – 2021. – Vol. 899. – P. 628-637. 10.4028/www.scientific.net/KEM.899.628.

УДК 543.4

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА ИОНОВ ЛАНТАНИДА С ФТОРХИНОЛОНОМ

Эльчепарова С.А., Хаширова С.Ю., Татрокова И.А., Татрокова А.А.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
E-mail: elcheparova.lana@mail.ru

Ключевые слова: лантанид, люминесценция, комплексные соединения, тербий, органические реагенты.

Ионы трехзарядных лантанидов с частично заполненной 4f-оболочкой способны к люминесценции в растворах солей комплексных соединений с органическими лигандами и при включении их в состав неорганических соединений [1]. Возбуждение таких ионов происходит при облучении комплекса световой энергией, поглощаемой не ионами, а органической частью молекулы с передачей энергии ионам (внутри-молекулярно) [2]. Препараты класса фторхинолонов нашли применение в клинической практике [3].

Впервые (экспериментально) установлено существование люминесцентных реакций тербия с представителем фторхинолонов. Подобраны оптимальные условия комплексообразования тербия в люминесцирующих растворах с нолицином. Изучены концентрационные зависимости влияния ланта-нидов и переходных металлов на интенсивность люминесценции этих комплексов.

В результате исследований установлено, что тербий дает люминесцентную реакцию в растворе комплекса с нолицином (НОЛ). Исследованы оптические свойста растворов тербия, нолицина, тербия с нолицином, в интервале длин волн 500-600 нм. Методами молярных отношений и изомолярных серий установлен состав комплекса тербия с нолицином 1:1. Изучено влияние различных лантанидов и переходных металлов на интенсивность люминесценции комплекса тербия с нолицином. Установлено, что эти комплексы образуются при pH=4,0-7,0 с максимумом при pH=5,9, а время созревания комплекса составляет 80 мин. (после чего раствор устойчив до 6 часов).

Литература

1. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. – Киев: Наукова думка, 1989. – 255 с.
2. Horrocks W., Dew Ir., Albin M. Lanthanid ion luminescence in coordination chemistry and biochemistry //Prog. Inorg. Chem. – 1984. – No.31. – P. 1-93.
3. Бельтюкова С В., Егорова А.В., Теслюк О.И. Сенсибилизация флуоресценции европия и тербия налидиксовой кислотой и ее производными // Журнал аналитической химии. – 2000. – Т. 55. – №7. – С. 760-763.

УДК: 771.523.4

ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНСУЛЬФИДЫ

Ялхороева М.А.[1], Парчиева М.М.[1], Инаркиева З.И.[1], Бажева Р.Ч.[2], Хараев А.М.[2]
[1] *Ингушский государственный университет*
[2] *Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*
E-mail: mira86@mail.ru

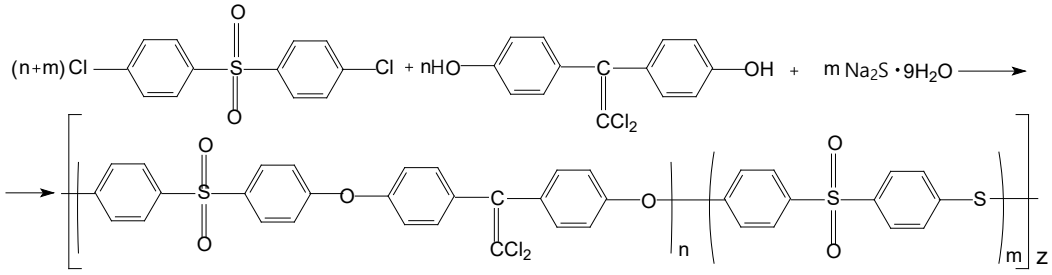
Ключевые слова: полиэфирсульфонсульфид, термостойкость, 1,1-окси-2,2-ди(4-оксифенил)этилен, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилен, хемостойкость.

Прогресс в современной технике невозможно без полимерных материалов и высокоэффективных технологий их получения. Существенно то обстоятельство, что роль полимерных материалов и их конкурентная способность по отношению к другим материалам непрерывно возрастают. Такие материалы должны быть термостойкими – выдерживать длительную эксплуатацию при температурах до 250^{0}С и кратковременное воздействие при температуре до 400^{0}С. К таким материалам относятся так называемые суперконструкционные материалы, в частности, полисульфоны, полиэфирсульфоны, полиэфиркетоны, полифениленсульфиды, многочисленные исследования которых направлены на развитие новых и усовершенствование известных конструкционных полимеров.

В настоящее время определенный интерес вызвали исследования в области получения полиариленсульфидсульфонов, как перспективных теплостойких конструкционных термопластов, обладающих высокой химической стойкостью, хорошей перерабатываемостью литьем под давлением. По этой характеристике полиариленсульфидсульфоны превосходят полисульфоны [1, 2].

В данной работе представлены результаты исследования статистических сополиэфирсульфонсульфидов на основе 4,4-дихлодифенилсульфона, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и сульфида натрия.

Синтез сополиэфирсульфонсульфидов (ПЭСС) с различным соотношением звеньев полиэфирсульфона и полифениленсульфонсульфида проводили высокотемпературной поликонденсацией по реакции нуклеофильного замещения в среде N,N-диметилацетамида (ДММА) и использованием карбоната калия в качестве щелочного агента при температуре кипения ДММА (165-167^0 С) по общей схеме:



Как показали исследования, данный способ получения позволяет получать с большей молекулярной массой, когда в ПЭСС преобладают сульфоновые группы, что логично, поскольку такие ПЭСС обладаю лучшей растворимостью в ДММА. Тем не менее, ПЭСС с высокой вязкостью получаются и высоких содержаниях сульфидных групп.

Наличие двух атомов хлора в мономерном звене позволяет получать полимеры с высокой огнестойкостью, наличие двойной связи дает возможность проводить постполиконденсацию при определенных температурах, а также возможность сшивания полимер в месте раскрытия двойной связи. Это приводит к повышению многих эксплуатационных свойств - термостойкости, термостойкости, механических характеристик.

Таким образом, отработан способ получения сополиэфирсульфонсульфидов методом высокотемпературной поликонденсаций по реакции нуклеофильного замещения.

Литература

1. Borodulin A.S., Kalinnikov A.N., Bazheva R.C., Kharaev A.M., Beshtoev B.Z. Receipt and investigation of performance characteristics of super constructions polyesters //International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET) V. 9, I.13, 2018, pp. 1117–1127, Article ID: IJMET_09_13_117.
2. Конгапшев А.А., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. Структура, синтез, свойства, применение полиэфирсульфонов (обзор). //Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. Т. X, № 1, 2020. – С.46-50.

УДК: 771.523.4

ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНСУЛЬФИДЫ НА ОСНОВЕ 1,1-ДИХЛОР-2,2-ДИ(4-ОКСИФЕНИЛ)ЭТИЛЕНА

Ялхороева М.А.[1], Парчиева М.М.[1], Инаркиева З.И.[1], Бесланеева З.Л.[2], Бажева Р.Ч.[2], Хараев А.М.[2]
[1] *Ингушский государственный университет*
[2] *Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*
E-mail: mira86@mail.ru

Ключевые слова: полиэфирсульфонсульфид, диметилацетамид, 1,1-окси-2,2-ди(4-оксифенил)этилен, растворимость.

Представлены результаты исследования статистических сополиэфирсульфонсульфидов на основе 4,4-дихлодифенилсульфона, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и сульфида натрия с различным соотношением звеньев полиэфирсульфона и полифениленсульфонсульфида, синтезированных методом высокотемпературной поликонденсации в среде N,N-диметилацетамида.

Изучение зависимости влияния используемого растворителя показало, что полимеры с высокой приведенной вязкостью получаются в N,N-диметилацетамиде, N,N-диметилформамиде, несколько хуже в диметилсульфоксиде (рис.).

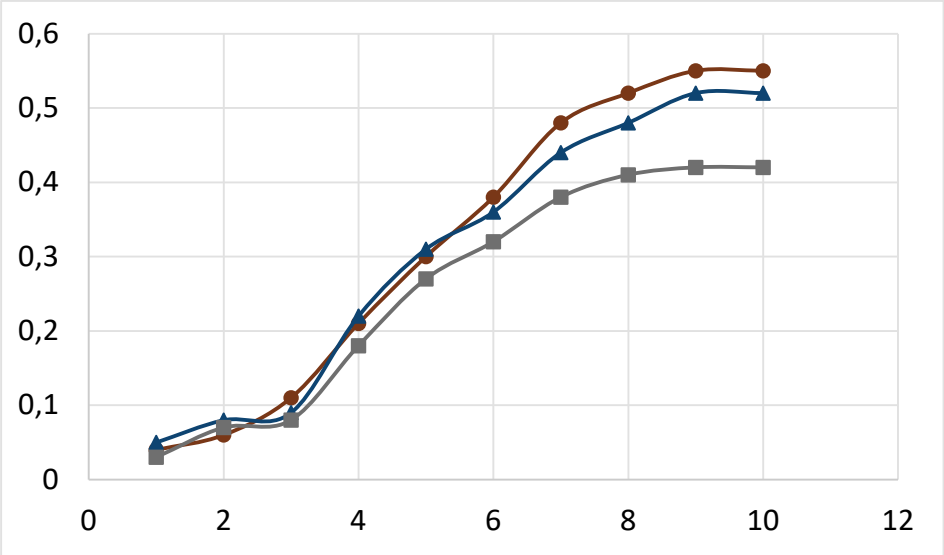


Рисунок 1. Изменение приведенной вязкости ПЭСС-50 со временем в различных растворителях: ■- ДМСО, ▲ - ДМФА, ●- ДМАА

Как видно из рисунка ПЭСС с достаточно высокой молекулярной массой получаются в течение 6-10 часов синтеза. Причем, существенное нарастание вязкости происходит в интервале от 4 до 7 часов. В случае использования амидных растворителей отгон воды можно проводить вплоть до кипения реакционной массы. Существенно и то, что реакционные массы после синтеза, в отличие от сульфоксидных и сульфоновых растворителей, жидкие и позволяют отделять неорганические соли после синтеза простой фильтрацией.

Таким образом, полимеры с хорошей приведенной вязкостью получаются в таких растворителях как ДМАА, ДМФА, ДМСО. Как показали исследования, данный способ получения позволяет получать с большей молекулярной массой, когда в ПЭСС преобладают сульфоновые группы, что логично, поскольку такие ПЭСС обладаю лучшей растворимостью в ДММА. Тем не менее ПЭСС с высокой вязкостью получаются и высоких содержаниях сульфидных групп.

Литература

1. Borodulin A.S., Kalinnikov A.N., Bazheva R.C., Kharaev A.M., Beshtoev B.Z. Receipt and investigation of performance characteristics of super constructions polyesters //International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET) V. 9, I.13, 2018, pp. 1117–1127, Article ID: IJMET_09_13_117.
2. Способ получения ароматических полиэфиров. Ловков С.С., Чеботарев В.П. Патент на изобретение RU 2394848 C1, 20.07.2010. Заявка № 2009113268/04 от 09.04.2009.

УДК: 771.523.4

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА

Ялхороева М.А.[1], Парчиева М.М.[1], Инаркиева З.И.[1], Бажева Р.Ч.[2], Хараев А.М.[2], Барокова Е.Б.[2]
[1] *Ингушский государственный университет*
[2] *Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*
E-mail: r.bazheva@mail.ru

Ключевые слова: полисульфон, полимерные композиты, олигоэфир, совместимость, 1,1-окси-2,2-ди(4-оксифенил)этилен, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилен.

В работе использованы олигоэфиры, полученные на основе бисфенола 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и дигалогенида 1,1-дихлор-2,2-ди(4-хлорфенил)этилена [1, 2]. Синтезированные олигоэфиры различной степени конденсации (n=1-20) использовали в качестве модификатора полисульфона на основе бисфенола А.

Термогравиметрический анализ, проведенный на образцах с использованием прибора «TGA 4000» фирмы Perkin Elmer со скоростью нагрева 5^0C/мин показал, что термостойкость композитов существенно не зависит от степени конденсации исходных олигоэфиров и увеличивается с увеличением содержания последних. Так, в зависимости от состава температура начала деструкции композиционных материалов выше на 10-50^0C по сравнению с исходным полисульфоном, что связано с возможным образованием пространственно-структурированных материалов.

Аналогичная картина наблюдается при определении теплостойкости образцов. Как видно из рисунка температура стеклования композитов, найденных методом дифференциальной сканирующей калориметрии, увеличивается с увеличением содержания олигоэфиров.

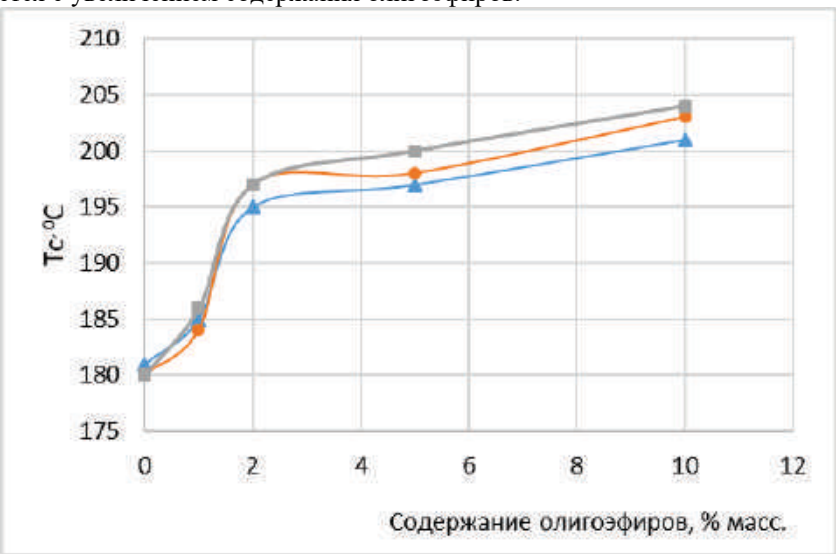


Рисунок 1. Зависимость T_c композитов от содержания олигоэфиров:
ОЭ-1С-2 (▲), ОЭ-5-С-2 (●) и ОЭ-10-С-2 (■)

Таким образом, исследования показали, что введения синтезированных полимеров увеличивает термо- и теплостойкость композитов на основе полисульфона. Предварительные исследования показали, что данные олигоэфиры хорошо совместимы также с поликарбонатом

Литература

1. Barokova E.B., Bazheva R.Ch., Haraev A.M. Oligosulphones on the basis of 1,1-Dichlor-2,2-di(4-oxyphenyl)-Ethylene and 4,4'-dichlordiphenyl-sulphone obtained by high-temperature polycondensation //J. of the Tribological Association. V. 16, № 2. 2010. P. 284-287.
2. Kharaev A., Oshroeva R., Bazheva R., Sakhtueva L., Kumykov V., Zaikov G. Synthesis and properties of halogen containing simple and complex block copolyethers // Chemistry and Chemical Technology. 2017. T. 11. № 2. pp. 166-170.

УДК 577.352.2

МАТРИЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИОННЫХ МОНОМЕРОВ НА ЛИПОСОМАХ КАК МЕТОД ИХ СТАБИЛИЗАЦИИ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Яналиева Л.Р., Шулевич Ю.В.
Волгоградский государственный технический университет
E-mail: yanalieva.laura@yandex.ru

Ключевые слова: липосомы, полиэлектролиты, матричная полимеризация, доставка лекарственных веществ, поверхностно-активные вещества.

Уникальное строение липосом и их биосовместимость дает возможность их широкого практического применения, в первую очередь, для адресной доставки лекарственных средств. Несмотря на значительный прогресс в области создания липосомальных контейнеров, лишь немногие лекарственные препараты используются в клинической практике, поскольку такие комплексы обладают ограниченной стабильностью, как в уловиях хранения так и в условия доставки лекарственных агентов [1]. Моделируя состав липидных бислоев и добавляя полимеры или лиганды, можно значительно улучшить как стабильность, так и проницаемость липосом для доставки лекарств. Поскольку липосомы обладают структурным и физико-химическим сходством с мицеллами поверхностно-активных веществ (ПАВ), то общепринятый способ получения липосомальных контейнеров заключается в смешении готовых разбавленных растворов полиэлектролитов и липосом.

В тоже время современная химия полимеров предлагает другой простой и перспективный способ – матричную полимеризацию [2]. Действительно, как показывают данные по полимеризации ионных мономеров в мицеллярных растворах и установлено, что непосредственным продуктом полимеризации являются комплексы полиэлектролит – поверхностно-активное вещество, демонстрирующие высокую солюбилизирующую способность, а их фазовое поведение которых определяется составом реакционной среды. Более того, предлагаемый способ полимеризации представляет отдельный фундаментальный интерес, и является альтернативой, так называемым контролируемым методам синтеза полимеров, так как в условиях, способствующих протеканию полимеризации по матричному механизму, могут быть получены полиэлектролиты, имеющие высокую молекулярную массу и пониженный коэффициент полидисперсности

Таким образом, цель работы заключается в изучении закономерностей формирования и свойств комплексов полиэлектролит – липосома, полученных в процессе матричной полимеризации ионогенных мономеров на противоположно заряженных липосомах.

В качестве объектов исследования использовали лецитин, полученный из подсолнечника, а также два ПАВ - натрия диоктилсульфосукцинат и кокамидопропилбетаин. Для проведения полимеризации были выбраны катионные мономеры из ряда четвертичных солей диметиламиноэтилметакрилата, а также акрилат натрия и стиролсульфонат натрия. Протокол эксперимента [3] предполагал условия близкие к биологической среде, поэтому использовался фосфатный буфер с pH = 7.3. Были исследованы разные соотношения мономер / липосома для установления влияния концентрации исходных компонентов, непосредственных условий синтеза на свойства полученных липосомальных структур, а также их взаимодействие с ионогенным катионным мономером. Экспериментальные данные показывают, что при определенных условиях могут быть получены стабильные липосомы, размеры которых составляют в среднем 211 нм (или размер которых варьируется от 156 до 268 нм). Обсуждаются закономерности полимеризации ионогенных мономеров на липосомах.

Литература

1. Lombardo D. [et al.]. Colloidal stability of liposomes // AIMS Materials Science. 2019.
2. Polowinski, Template Polymerization //Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 10 2003
3. Morrissey J. H. Morrissey Lab Protocol for Preparing Phospholipid Vesicles by Extrusion // Methods in Enzymology. 2005. № June. С. 1–3.

УДК 678.7-13;53.096

ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА МАТРИЦЫ И ТИПА НАПОЛНИТЕЛЯ НА ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Зюзин А.М., Янцен Н.В., Карпеев А.А., Горбунова И.А.

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева

E-mail: nkyancen@yandex.ru

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

Исследовано влияние материала матрицы и типа наполнителя на характер температурных зависимостей удельного объемного сопротивления (УОС) электропроводящих композитов, а также трансформацию этих зависимостей в результате термоциклирования. В качестве электропроводящих наполнителей использовались технический углерод (ТУ) и углеродные нанотрубки (УНТ). Все образцы полимерных композитов подвергались нескольким циклам нагрева и охлаждения.

Как показали полученные результаты, состав полимерной матрицы оказывает существенное влияние на характер температурной зависимости удельного сопротивления композитов. Температурные зависимости УОС (рис. 1,а) композитов на основе полиэтилена низкой плоскости (ПНП), наполненных ТУ, подобны зависимостям, наблюдающимся в композитах на основе этиленвинилацетата [1]. На начальном участке температурной зависимости удельного сопротивления ρ(T) на всех циклах нагревания-охлаждения температурный коэффициент сопротивления является положительным, а при температуре ~120 °С меняет свой знак. Наличие максимума на зависимости ρ(T) объясняется плавлением полимерной матрицы. Термоциклирование качественно не изменяет характер зависимости ρ(T) в таких композитах.

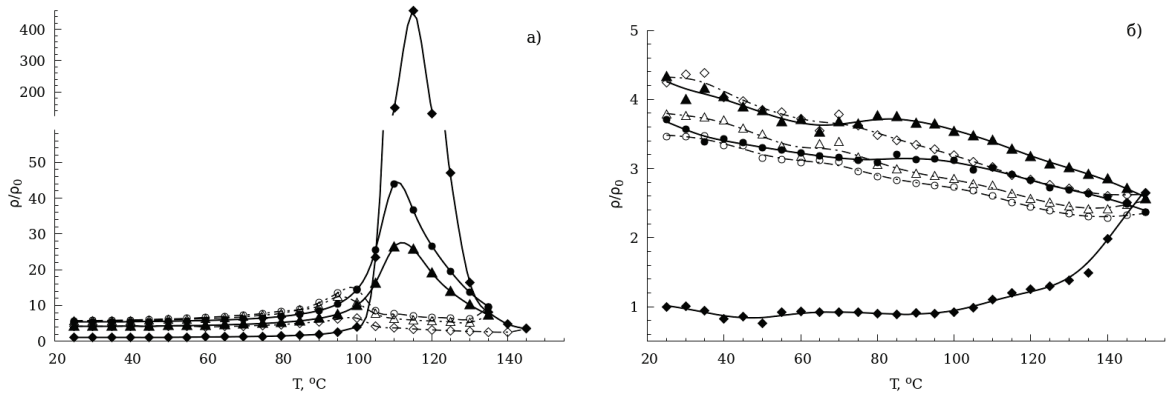


Рисунок 1. Зависимости ρ(T)/ρ(20) композита на основе ПНП (а) и АБС-пластика (б). ♦ и ◊ – 1-й цикл, ▲ и Δ – 2-й цикл, ● и ○ – 3-й цикл; ♦, ▲, ● соответствуют нагреванию, ◊, Δ, ○ – охлаждению

Совершенно иной характер температурных зависимостей УОС имели композиты на основе АБС-пластика, наполненные ТУ и УНТ. В первом цикле нагревания УОС такого композита возрастало примерно в 3 раза при T = 150°С (рис. 1,б). При охлаждении происходило не уменьшение ρ(T), а его практически линейное возрастание. Наиболее заметная качественная трансформация температурной зависимости удельного сопротивления наблюдается в электропроводящем композите на основе АБС-пластика после первого цикла нагрева-охлаждения. Установлено, что термоциклирование не оказывает существенного влияния на его удельное сопротивление, в отличие от композитов на основе полиэтилена низкой плотности, в которых относительное изменение удельного сопротивления с каждым циклом нагревания-охлаждения уменьшалось.

Литература

1. Зюзин А.М., Карпеев А.А., Янцен Н.В. Влияние содержания технического углерода на температурные зависимости электропроводности полимерного композита // Письма в ЖТФ. – 2022. – Т. 48. – В. 1. – С. 31-35.

НПО СТЕКЛОПЛАСТИК

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ СПОНСОР

Ведущий российский разработчик и производитель специальных стекловолокнистых армирующих материалов и композитов на их основе

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОМОДУЛЬНЫХ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТЕКЛЯННЫХ ВОЛОКОН

ПОЛЫЕ СТЕКЛЯННЫЕ МИКРОСФЕРЫ

РУЛОНИРОВАННЫЙ СТЕКЛОПЛАСТИК (ГАРС)

КВАРЦЕВЫЕ И КРЕМНЕЗЕМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ИЗДЕЛИЯ РАДИОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

www.npo-stekloplastic.ru

МЕЛИТЭК
ТЕСТИНГ

НАУЧНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ИЗ ИНДИИ, КИТАЯ И ШВЕЙЦАРИИ

ПРЕМИАЛЬНЫЙ КЛАСС

СЕРВИСНЫЙ ЦЕНТР В РОССИИ

УНИКАЛЬНЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ

КОРОТКИЕ СРОКИ ПОСТАВКИ

www.melytec-testing.ru

+7 (495) 781-07-85

ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ

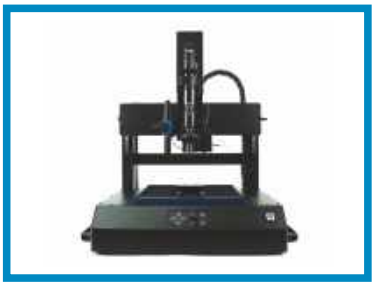
ЭЛЕКТРОННЫЕ МИКРОСКОПЫ

ОПТИЧЕСКИЕ МИКРОСКОПЫ

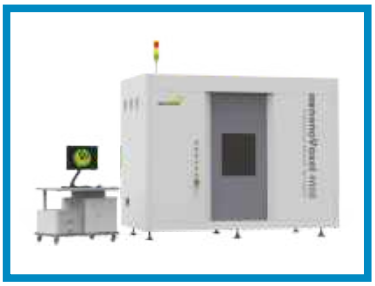
АНАЛИЗАТОРЫ ХИМИЧЕСКОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА

МЕХАНИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ

ТВЕРДОМЕРЫ



ФИЗИКА ПОВЕРХНОСТИ



ПРОМЫШЛЕННАЯ ТОМОГРАФИЯ

АДАНИ
Рус

ЭПР СПЕКТРОМЕТР

настольный

ПРИБОР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, А ТАКЖЕ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В ЖИДКОСТЯХ И ТВЁРДЫХ ОБРАЗЦАХ

- Компактный дизайн электромагнита и СВЧ тракта
- Высокая чувствительность и разрешающая способность
- Автоматический расчет g-фактора
- Оптимизированные параметры магнитного поля: высокая точность задания поля, стабильность
- Автоматическая настройка при смене образца
- Встроенный частотомер, датчики магнитного поля и температуры

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИИ, ФИЗИКИ, БИОЛОГИИ, ГЕОЛОГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПРОДУКТОВ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

ДОЗИМЕТРИЯ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ

НАНО- И БИОТЕХНОЛОГИИ

ООО
«АДАНИ РУС»

190005, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург,
Набережная Обводного канала 118А,
литер Х, помещение 7-Н, офис 7

adani-instruments.ru
info@adani.by

Телефон:
+7 (812) 389-23-88

АДАНИ
Рус

РЕНТГЕНОВСКИЙ ДИФРАКТОМЕТР

настольный

КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

НАУКА И ОБРАЗОВАНИЕ

ЦЕМЕНТНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

СУДЕБНО-КРИМИНАЛИСТИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА

ФАРМАЦЕВТИЧЕСКАЯ И КОСМЕТИЧЕСКАЯ ИНДУСТРИИ

ГЕОЛОГИЯ И ДОБЫЧА ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

ДОБЫЧА НЕФТИ И ГАЗА

ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

- Компактный дизайн
- Тета/Тета геометрия
- Быстродействующий линейный детектор
- Высокое отношение сигнал/шум
- Продолжительные сроки эксплуатации рентгеновской трубки и детектора
- Не требуется внешнее водяное охлаждение
- Гарантированная безопасность
- Аналитическое программное обеспечение с интегрированной базой данных
- Лучшее соотношение цена/качество

ООО
«АДАНИ РУС»

190005, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург,
Набережная Обводного канала 118А,
литер Х, помещение 7-Н, офис 7

adani-instruments.ru
info@adani.by

Телефон:
+7 (812) 389-23-88

СОДЕРЖАНИЕ

Абаимова К.А., Пронина Ю.С., Криуличев И.П., Павловская М.В., Гришин Д.Ф. 3
КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ СТЕАРИЛМЕТАКРИЛАТА И СТЕАРИЛАКРИЛАТА И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ ДЕПРЕССОРОВ ДЛЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Абалымов А.А., Курочкин М.А., Герман С.В., Новоселова М.В. 4
УПРАВЛЕНИЕ ДВИЖЕНИЕМ КЛЕТОК Т-ЛИМФОЦИТОВ СВЯЗАННЫХ С ПОЛИМЕРНЫМИ МАГНИТНЫМИ НАНОКАПСУЛАМИ В МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

Абдикаримов М.Н., Тургумбаева Р.Х. 5
ИЗУЧЕНИЕ ГОРЮЧЕСТИ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ЭД-20 С РАЗЛИЧНЫМИ ДОБАВКАМИ

Абдуллин А.Р., Закирова Д.Р., Седов И.А. 6
КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СШИТОГО ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ПО ДАННЫМ БЫСТРОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

Абрамов А.А., Цыганков П.Ю., Окишева М.К., Меньшутина Н.В. 7
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ «ЧЕРНИЛ» ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССА 3D-ПЕЧАТИ ВЯЗКИМИ МАТЕРИАЛАМИ

Абукаев А.Ф., Горбунова М.А., Иванов Д.А., Анохин Д.В. 8
ИЗУЧЕНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИ(1,4-БУТИЛЕНГЛИКОЛЬ) АДИПИНАТА И ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ НА ЕГО ОСНОВЕ МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И ПОЛЯРИЗАЦИОННОЙ ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ

Юркин А.А., Авилова С.М. 9
ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ ТРЕХМЕРНОЙ FFF ПЕЧАТИ

Агеенков А.Д., Консурова С.А., Крутских Д.В., Солдатов М.А. 10
МОДИФИКАЦИЯ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ЛАКОВЫХ ПОКРЫТИЙ ОЛИГООРГАНО-СИЛОКСАНАМИ С ТЕРМИНАЛЬНЫМИ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМИ ГРУППАМИ

Адвахова Д.Ю., Серхачева Н.С., Балашов М.С., Черникова Е.В., Прокопов Н.И. 11
МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ С ТРИТИОКАРБОНАТНОЙ ГРУППОЙ

Адвахова Д.Ю., Вознюк А.А., Фатеева М.А., Гареев А.Р. 12
УВЕЛИЧЕНИЕ ГИДРОФИЛЬНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ

Аджиева О.А., Финько А.В., Роенко А.В., Денисова Ю.И., Кудрявцев Я.В. 13
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ГОМО- И СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЦИКЛООКТЕНА И ЕГО ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ С КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ

Кузнецов И.Е., Анохин Д.В., Пирязев А.А., Прошин П.И., Никитенко С.Л., Сидельцев М.Е., Иванов Д.А., Аккуратов А.В. 14
ДИЗАЙН СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ – ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Аксенова Н.А., Садыкова О.В., Тимашев П.С., Соловьева А.Б. 15
ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ХЛОРИНА Е6, АМФИФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ И АЛЬГИНАТА НАТРИЯ И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ

Алексанова А.А., Нечаусов С.С. 16
ФОТОПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ НА ОСНОВЕ МАЛЕИМИД-ФТАЛОНИТРИЛЬНЫХ СМОЛ

Пономарев И.И., Алентьев А.Ю., Волков А.В. 17
НАЗАД В БУДУЩЕЕ: ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛЫ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ МЕМБРАН.

Алентьев А.Ю. 18
ПОЛИ-2,6-ДИМЕТИЛФЕНИЛЕНОКСИД КАК ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫЙ НАНОКОМПОЗИТ С НАНОПОРИСТОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗОЙ

Возняк А.И., Алентьев Д.А., Лунев И.В., Бермешев М.В. 19
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АДДИТИВНЫХ ПОЛИ(5-АЛКИЛНОРБОРНЕНОВ)

Алентьев Д.А., Никифоров Р.Ю., Зарезин Д.П., Белов Н.А., Финкельштейн Е.Ш., Бермешев М.В. 20
ПОЛИНОРБОРНЕНЫ С ПРОСТЫМИ ЭФИРНЫМИ ГРУППАМИ В БОКОВОЙ ЦЕПИ: ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕ-РОДА И РАЗДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Алентьев Д.А., Старанникова Л.Э., Финкельштейн Е.Ш., Бермешев М.В. 21
СИНТЕЗ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИТРИЦИКЛОНОНЕНОВ С ТРИАЛКОКСИ-СИЛИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ДЛИННЫЕ АЛКИЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ

Алиев Г.Ш., Томс Р.В., Гервальд А.Ю. 22
ИЗУЧЕНИЕ СПОСОБОВ РЕГЕНЕРАЦИИ ПРОСТЫХ ПОЛИЭФИРПОЛИОЛОВ ИЗ ОТХОДОВ ИХ ПРОИЗВОДСТВА

Амарантов С.В. 23
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ГОМОПОЛИМЕРА МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

Соболев К.В., Колесникова В.Г., Омельянчик А.С., Антипова В.Н., Алехина Ю.А., Макарова Л.А., Левада Е.В., Амиров А.А., Родионова В.В. 24
СМАРТ-КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ФТОРПОЛИМЕРОВ

Андреев С.В., Зверев С.А., Сахаров К.А., Ахметшина М.Б., Соловьев М.Ю. 25
«УМНЫЕ» МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СТИРОЛАКРИЛАТНЫХ ПЛЕНОК, СОДЕРЖАЩИХ ЦИПЕРМЕТРИН И ПЕРМЕТРИН ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ НАПАДЕНИЙ ТАЕЖНОГО КЛЕЩА

Андреева А.В., Баймуратова Р.К., Бухарбаева Ф.У., Жармагамбетова А.К., Джардималиева Г.И. 26
ПОЛУЧЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВНА ОСНОВЕ ОКСО-ЦЕНТРИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИРКОНИЯ

Анохин Д.В., Горбунова М.А., Абукаев А.Ф., Иванов Д.А. 27
СИНХРОТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ МУЛЬТИБЛОЧНЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ

Анохина Т.С., Дмитриева Е.С., Волков А.В. 28
НОВЫЕ НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМОГО ПРИРОДНОГО ПОЛИМЕРА ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ЦЕЛЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ И ВОДНЫХ СРЕД

Антипова К.Г., Пацаев Т.Д., Столярова Д.Ю., Крупнин А.Е., Крашенинников С.В., Григорьев Т.Е. 29
БИОМЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА

Arinstein A., Alhazov D., Burman M., Zussman E. 30
ANOMALY IN TEMPERATURE RESPONSE OF ELECTROSPUN POLYURETHANE NANOFIBERS

Arinstein A. 31
NANO VS MACRO: SMALL SIZE DOES MATTER

Arinstein A. 32
SELF-ORDERING IN A MIXTURE OF TWO DIFFERENT POLYELECTROLYTES

Ахкямова А.Ф., Анохин Д.В., Аккуратов А.В., Кузнецов И.Е., Пирязев А.А., Иванов Д.А. 33
ИССЛЕДОВАНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОПРЯЖЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ТИОФЕНА И БЕНЗОТИАДИАЗОЛА МЕТОДОМ СВЕРХБЫСТРОЙ КАЛОРИМЕТРИИ НА ЧИПЕ

Ачох А.Р. 34
ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ НАФТЕНАТА НАТРИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОВЕРХНОСТНО МОДИФИЦИРОВАННЫХ АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН МА-41 ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА АГАРА – ПОЛИСАХАРИДА КРАСНЫХ ВОДОРОЛСЕЙ

Бадикова А.Г., Курбатов В.Г., Перепелицина Е.О., Тарасов А.Е. 35
МОДИФИКАЦИЯ 2-ГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА ПОЛИПРОПИЛЕНОКСИДОМ ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШЕГО ПОЛУЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Бажева Р.Ч., Ялхороева М.А., Парчиева М.М., Хараев А.М., Султыгова З.Х., Инаркиева З.И., Бесланеева З.Л. 36
ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА И ПРОСТЫХ ОЛИГОЭФИРОВ

Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Инаркиева З.И., Ялхороева М.А., Парчиева М.М., Бесланеева З.Л. 37
ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛИЗИРУЮЩИХСЯ ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРАХ

Баженов С.Д., Калмыков Д.О., Бахтин Д.С., Балынин А.В., Грушевенко Е.А., Юшкин А.А., Волков А.В. 38
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕГРАДАЦИИ АЛКАНОЛАМИНОВЫХ АБСОРБЕНТОВ CO2

Байков А.В., Трофимов А.Н., Турусов Р.А., Плешков Л.В. 39
ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК СИНТАКТОВЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛЫХ СТЕКЛЯННЫХ МИКРОСФЕР

Баймуратова Р.К., Андреева А.В., Куркина Е.А., Шилов Г.В., Уфлянд И.Е., Джардималиева Г.И. 40
ПОРИСТЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ОКСОЦЕНТРИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА И ЦИРКОНИЯ: СТРОЕНИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Балашов М.С., Пичкунов Н., Гервальд А.Ю., Томс Р.В. 41
ТЕРПОЛИМЕРЫ АКРИЛОНИТРИЛА, АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И АЛКИЛАКРИЛАТОВ: ВЛИЯНИЕ АЛКИЛАКРИЛАТА НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ

Шестаков А.А., Злобина В.Н., Баннов А.Г. 42
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЙ СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, НАПОЛНЕННЫХ МНОГОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Осовская И.И., Баранова А.Е. 43
ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА АГАРА – ПОЛИСАХАРИДА КРАСНЫХ ВОДОРОЛСЕЙ

Баурова Н.И. 44
ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ, ДИАГНОСТИРОВАНИИ И РЕМОНТЕ МАШИН

Белов Н.А., Алентьев А.Ю., Пашкевич Д.С., Ворошилов Ф.А., Никифоров Р.Ю., Чирков С.В., Сырцова Д.А., Двилис Э.С., Асанов И.П., Окотруб А.В., Костина Ю.В., Пономарев И.И. 45
ПРЯМОЕ ЖИДКОФАЗНОЕ ФТОРИРОВАНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПЛЕНОК ПОЛИБЕНЗОДИОКСАНА PIM-1

Белов Н.А., Алентьев А.Ю., Сырцова Д.А., Пашкевич Д.С. 46
ПРЯМОЕ ФТОРИРОВАНИЕ КАК МЕТОД ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ

Беляева А.А., Полежаев А.В., Коржикова-Влах Е.Г., Морозова С.М. 47
СТИМУЛ-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЧЕРНИЛА ДЛЯ 3Д ПЕЧАТИ НА ОСНОВЕ N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА

Шаов А.Х., Бесланеева А.Н., Татрокова А.А. 48
ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА ВЛИЯНИЯ ОЛИГОМЕРНОГО СУЛЬФОКЕТОНА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Бойцов Е.П., Благинин С.И., Синьков А.В., Саразов А.В. 49
СОЗДАНИЕ УСТРОЙСТВ ДЛЯ ВЫСОКОТОЧНОЙ 3D ПЕЧАТИ ОТЕЧЕСТВЕННЫМИ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ И КОМПОЗИТАМИ

Бойцова Е.Л. 50
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСОНИТРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ТИТАНА

Бондарь М.А., Латыпов О.Р., Вторенко Е.А., Фомичева Е.Н. 51
РАЗРАБОТКА СОСТАВА ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ОБОРУДОВАНИЯ ОТ КОРРОЗИИ

Борисенко Д.Ю., Киршанов К.А., Томс Р.В., Гервальд А.Ю. 52
ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИЭФИРНЫХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

Борисов И.Л., Грушевенко Е.А., Sadeghi M., Баженов С.Д., Волков А.В. 53
ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН В КОНТАКТОРЕ ГАЗ-ЖИДКОСТЬ

Борисов И.Л., Анохина Т.С., Волков В.В., Волков А.В. 54
ОТ ПОЛИМЕРОВ К МЕМБРАНАМ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Раева А.Ю., Анохина Т.С., Борисов И.Л., Матвеев Д.Н., Слонов А.Л., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю., Волков А.В. 55
ОТЕЧЕСТВЕННЫЙ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОН ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН

Лебедева И.О., Михайлов И.В., Жулина Е.Б. , Борисов О.В., Шейко С.С. 56
НОВЫЕ БИОМИМЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЩЕТОК

Бородулин А.С. 57
ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ

Борукаев Т.А., Китиева Л.И., Маламатов А.Х. 58
ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО РАЗЛИЧНЫМИ АНТИОКСИДАНТАМИ

Борукаев Т.А., Саламов А.Х., Шаов А.Х. 59
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВНА ОСНОВЕ ПЭНП И ПБТ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОРГАНОГЛИНОЙ

Бояндин А.Н., Бессонова В.А., Суханова А.А., Ертилецкая Н.Л. 60
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА

Бредов Н.С., Киреев В.В., Филатов С.Н., Посохова В.Ф., Чуев В.П. 61
РАЗРАБОТКА НОВЫХ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кононенко Н.А., Бровкина М.А., Лоза Н.В. 62
ПОЛЯРИЗАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ МЕМБРАН РАЗЛИЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

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. 63
БИОСОВМЕСТИМЫЕ ХИТОЗАН/ГРАФЕНОВЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

Буйко О.В., Елсуфьев Е.В., Лосев В.Н., Бородина Е.В. 64
СЕРУСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЬНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Букичев Ю.С., Богданова Л.М., Спирин М.Г., Шершнёв В.А., Волкова Н.Н., Кузуб Л.И., Шилов Г.В., Джардималиева Г.И. 65
СТАБИЛЬНОСТЬ ЭПОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА В УСЛОВИЯХ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ

Бурдуковский В.Ф., Холхоев Б.Ч., Бардакова К.Н., Матвеев З.А., Коркунова О.С., Никишина А.Н., Тимашев П.С. 66
ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИОН-НЫМИ МЕТОДАМИ 3D-ПЕЧАТИ

Быков Д.С., Шулевич Ю.В., Навроцкий А.В. 67
РАДИКАЛЬНАЯ МАТРИЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРИМЕТИЛМЕТАКРИЛОИЛОКСИ-ЭТИЛАММОНИЙ МЕТИЛСУЛЬФАТА В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ДОДЕЦИЛ-СУЛЬФАТА НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ ФОСФАТНОГО БУФЕРНОГО РАСТВОРА И МОЛЕ-КУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ваганов Г.В., Радченко И.Л., Поляков И.В., Елоховский В.Ю., Иванькова Е.М. 68
КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРИМИДА АРМИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

Ваганов Г.В., Мягкова Л.А., Попова Е.Н., Елоховский В.Ю., Юдин В.Е. 69
ТЕРМОСТОЙКИЕ УГЛЕВОЛОКНИСТЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

Варьян И.А., Попов А.А. 70
БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И ЭЛАСТОМЕРОВ

Василевская В.В. 71
БЕЗМАТРИЧНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ ИЗ ДЕКОРИРОВАННЫХ АМФИФИЛЬНЫМ ГОМОПОЛИМЕРОМ НАНОЧАСТИЦ

Васинкина Е.Ю., Калганова С.Г., Кадыкова Ю.А. 72
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КОКСООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ БАЗАЛЬТОПЛАСТИКА

Вихирева А.Д., Григорьева А.О., Зайцев С.Д. 73
РАДИКАЛЬНАЯ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2,2,3,3,4,4,5,5-ОКТАФТОРПЕНТИЛАКРИЛАТА И ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА В УСЛОВИЯХ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ

Власов А.М., Григорьева А.О., Зайцев С.Д. 74
РН-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ АГЕНТЫ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ В КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Власов В.В., Исаев А.Н., Шалыгина Т.А., Воронина С.Ю. 75
ВТОРИЧНЫЙ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ: ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ В 3D ПЕЧАТИ

Войтик А.Е., Малков Г.В., Капашаров А.Т., Баймуратова Р. К., Костин А.Ю., Кнерельман Е.И. 76
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО И ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Грушевенко Е.А., Рохманка Т.Н., Борисов И.Л., Волков В.В., Волков А.В. 77
ПОЛИДЕЦИЛМЕТИЛСИЛОКСАН КАК МАТЕРИАЛ ДЛЯ МЕМБРАННОГО РЕАКТОРА ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ 1-ГЕКСЕНА

Волков В.В., Соколов С.Е., Маркова С.Ю., Грушевенко Е.А., Шалыгин М.Г., Борисов И.Л., Волков А.В. 78
ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ СОРБЦИИ И ПРОНИЦАЕМОСТИ УГЛЕВОДОРОДОВ В МЕМБРАНАХ ИЗ ПОЛИДЕЦИЛМЕТИЛСИЛОКСАНА

Вольнова Д.В., Цобкалло Е.С., Мещерякова Г.П., Москалюк О.А. 79
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Воронина Н.С., Нечаев А.И., Стрельников В.Н. 80
ОБРАТНОЭМУЛЬСИОННАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ, УСТОЙЧИВЫХ К ВЛИЯНИЮ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Воронина С.Ю., Власов В.В., Семенуха О.В., Симунин М.М., Шалыгина Т.А. 81
ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО НАНОКОМПОЗИТА ДЛЯ МОНИТОРИНГА СОСТОЯНИЯ КОНСТРУКЦИИ

Власов А.Ю., Патраев Е.В., Мациенко А.В., Семенуха О.В., Воронина С.Ю. 82
КРУПНОГАБАРИТНЫЙ РЕФЛЕКТОР ДИАМЕТРОМ 11 МЕТРОВ ИЗ УГЛЕПЛАСТИКА, ИЗ-ГОТОВЛЕННОГО МЕТОДОМ БЕЗАВТОКЛАВНОГО ФОРМОВАНИЯ

Рожкова Ю.А., Бурин Д.А., Галкин С.В. 83
ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ПРЕДВАРИТЕЛЬНО СШИТЫХ ГЕЛЕЙ ДЛЯ ВЫРАВНИВАНИЯ ПРОФИЯЛ ВЫТЕСНЕНИЯ НЕФТИ

Галынская К.С., Серхачева Н.С., Азизов А.С., Минеева К.О., Черникова Е.В., Прокопов Н.И. 84
ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТИЛАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И СТИРОЛА

Гасымова Ф.И., Расулов Ч.К., Агамалиев З.З., Алиева Р.В., Хамиев М.Д., Нагиева М.В. 85
СИНТЕЗ 2-МОНО- И 2,2´ –МЕТИЛЕНБИС-4-МЕТИЛЦИКЛОПЕНТИЛФЕНОЛОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ЭФФЕКТИВНОСТИ В СЕЛЕКТИВНОЙ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Гатауллина Р.М., Зимин К.С., Шайымова Ю.Р., Солодов А.Н., Димиев А.М., Амиров Р.Р. 86
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ И МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

Гатауллина Р.М., Зимин К.С., Шайымова Ю.Р., Солодов А.Н., Димиев А.М., Амиров Р.Р. 87
НОВЫЙ ВЫСОКОСТАБИЛЬНЫЙ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫЙ КОМПОЗИТ С ПЕРОВСКИТНЫМИ КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ МЕТОДОМ FDM

Гейдарли Г.З., Нагиева М.В., Агамалиев З.З., Расулов Ч.К. 88
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 2-ГИДРОКСИ-3[3(4)-МЕТИЛЦИКЛОГЕКСЕН-3-ИЛ-ИЗОПРО-ПИЛ]-5-МЕТИЛАЦЕТОФЕНОНОВ

Герасенкова А.И., Бакеева И.В., Лозинский В.И. 89
ВЛИЯНИЕ СПОСОБА И УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИБ-РИДНЫХ КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА НА ИХ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Герасимова Е.В., Серый П.В., Трошкин С.Н. 90
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА СВЯЗУЮЩЕГО НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ

Глебенкова В.В., Журавская О.Н., Панарин Е.Ф. 91
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ СТИРОЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ С МЕТАКРИЛОИЛАМИНОГЛЮКОЗОЙ

Говорун Е.Н., Ларин Д.Е., Павленко С.А. 92
МИЦЕЛЛОБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ С ГИДРОФОБНЫМ И ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫМ БЛОКАМИ

Годзишевская А.А., Курасова М.Н., Критченков А.С. 93
МЕХАНИЧЕСКИЕ, АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ И АНТИПРОЛИФЕРАТИВНЫЕ СВОЙСТВА ИРИДИЙ- И РОДИЙСОДЕРЖАЩИХ ХИТОЗАНОВЫХ ПЛЁНОК

Гойда А.И. 94
НОВЫЕ ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗОВАННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИТИОНИНА ИЗ СРЕДЫ ГЛУБОКОГО ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

Голубев А.А., Федякова Н.В., Курбатов В.Г. 95
ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ОТВЕРЖДЕНИЯ АЛКИДНО-СИЛОКСАНОВОГО ОЛИГОМЕРА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ ПОКРЫТИЙ

Голубков С.С., Третьяков И. В., Полежаев А.В., Морозова С.М. 96
ФИЗИЧЕСКОЕ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Гончаренко Д.В., Ядыкин В.К., Ларионова Т.В., Бобрынина Е.В. 97
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА НА АДГЕЗИЮ МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕР

Горбачев С.А., Зуев В.В. 98
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЗОМОРФНЫХ СВОЙСТВ ЦИАНОБИФЕНИЛЬНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С ЦЕНТРАЛЬНЫМ ЗВЕНОМ, СОДЕРЖАЩИМ УРЕТАНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

Горкуша Г.В., Литосов Г.Э., Рузанов Д.О. 99
МЕТАЛЛО-КОМПЛЕКС-ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ ВАНАДИЯ, СВЯЗАННОГО В ПОЛИМЕРЕ ВФК С РАЗЛИЧНЫМИ СОПОЛИМЕРАМИ

Горшкова М.Ю. Ванчугова Л.В., Волкова И.Ф., Григорян Э.С., Валуев Л.И. 100
ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ МЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Горшкова Р.М., Слободова Д.А., Рахимов И.Ф., Халков Д.Х., Новоселов Н.П. 101
ЭНТЕРОСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПЕКТИНОВЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ ДЛЯ ТЕРАПИИ ЗАБОЛЕВАНИЙ ГЕПАТОБИЛИАРНОЙ СИСТЕМЫ

Горячева О.А. 102
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АДАПТАЦИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛОВ В АНАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ДЛЯ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И МЕДИЦИНЫ

Гофман И.В., Абалов И.В. 103
ПРИМЕНИМО ЛИ УРАВНЕНИЕ БАРКЕРА ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ?

Григорьева А.О., Зайцев С.Д. 104
АМФИФИЛЬНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ФТОРАКРИЛАТОВ: КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА

Григорьева Е.А., Колесникова Н.Н., Попов А.А., Ольхов А.А. 105
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА С ПРИРОДНЫМ БИОРАЗЛАГАЕМЫМ КОМПОНЕНТОМ

Гришин Д.Ф. 106
СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ И МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР В УСЛОВИЯХ КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Гурбанлы У.Р., Гасанов А.А., Расулов Ч.К. 107
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕНОЛА СТИРОЛЬНОЙ ФРАКЦИЕЙ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА

Гусарова Е.А., Звягина А.И., Радыгин К.О., Александров А.Е., Аверин А.А., Тамеев А.Р., Калинина М.А. 108
УЛЬТРАТОНКИЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ГИБКИХ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Демина В.А., Седуш Н.Г., Чвалун С.Н. 109
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ БИОМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Джуринский Д.В., Шорников П.Г., Даутов С.С., Ахатов И.Ш. 110
ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

Диденко А.Л., Смирнова В. Е., Иванов А.Г., Ваганов Г.В., Анохина Т.С., Борисов И.Л., Попова Е.Н., Кузнецов Д.А., Иванькова Е. М., Волков А.В., Кудрявцев В. В. 111
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ДМА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СОПОЛИМЕРЕ ПОЛИИМИД/ПОЛИ(УРЕТАН-ИМИД) С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ИМИДНЫХ БЛОКОВ

Диденко А.Л., Ваганов Г.В., Иванькова Е.М., Попова Е.Н., Елоховский В.Ю., Юдин В.Е. 112
СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ УГЛЕПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОСТОЙКИХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Диденко А.Л., Иванов А.Г., Смирнова В.Е. , Ваганов Г.В., Попова Е.Н.,Кузнецов Д.А., Мягкова Л.А., Светличный В.М., Юдин В.Е., Кудрявцев В.В. 113
СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАВКИХ СОПОЛИ(УРЕТАН-ИМИДОВ) ИЗ ОБРАЗОВАННЫХ ИМИ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ

Дидух-Шадрина С.Л., Оробьёва А.С., Лосев В.Н. 114
КОМПОЗИТНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ, ПОСЛОЙНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫМИ АМИНАМИ И ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ

Таранец И.П., Рудакова А.В., Рытиков Г.О., Доронин Ф.А., Назаров В.Г., Новокшонова Л.А. 115
СТРУКТУРНО-ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ГЕТЕРОГЕННОСТЬ ФТОРИРОВАННЫХ СВМПЭ-КОМПОЗИТОВ

Таранец И.П., Рудакова А.В., Рытиков Г.О., Доронин Ф.А., Назаров В.Г. 116
ЭЛАСТОМЕРЫ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ ПЛАНАРНЫМ ФТОРСОДЕРЖАЩИМ СЛОЕМ

Дубашинская Н.В., Бокатый А.Н., Гасилова Е.Р., Добродумов А.В., Дубровский Я.А., Князева Е.С., Нащекина Ю.А., Демьянова Е.В., Скорик Ю.А. 117
КОНЪЮГАТЫ КОЛИСТИНА С ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Никольский В.Г., Горелышева Л.А., Гарманов В.Н., Красоткина И.А., Дударева Т.В. 118
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАПОЛНИТЕЛЯ И МОДИФИКАТОРА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИТУМА

Егоров Е.Н., Ушмарин Н.Ф., Сандалов С.И., Саломатина Е.В., Матюнин А.Н. 119
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТРАНС-ПОЛИНОРБОРНЕНА И СТЕКЛЯННОГО ВОЛОКНА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ, ДИНАМИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИНЫ ДЛЯ ПРОКЛАДОК РЕЛЬСОВЫХ СКРЕПЛЕНИЙ

Елохин И.В., Михайловская А.П., Maniecki T. 120
ПЕРЕРАБОТКА ОКРАШЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Елчуева А.Д., Табачков А.А., Резниченко Д.С. 121
КЛЕЙ-ГЕРМЕТИК ДЛЯ ГИДРОКОСТЮМОВ

Слободинюк А.И., Ельчищева Н.В., Слободинюк Д.Г., Кисельков Д.М., Стрельников В.Н. 122
СИНТЕЗ ОЛИГОЭФИРДИАМИНА – ОТВЕРДИТЕЛЯ ЭПОКСУРЕТАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ С РЕГУЛИРУЕМОЙ КРИСТАЛЛИЧНОСТЬЮ

Еськова М.А., Полежаев А.В., Алешин Д.Ю., Платонова Е.О., Морозова С.М. 123
УПРАВЛЕНИЕ ГИДРОФОБНОСТЬЮ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА

Завражных Н.А., Добровольская И.П., Иванькова Е.М., Попов Г.И., Юкина Г.Ю., Юдин В.Е. 124
ТРУБЧАТЫЕ ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИКАПРОЛАКТОНА ДЛЯ СОСУДИСТОЙ ХИРУРГИИ

Загребина Т.А., Сустаева К.С., Кузнецова Ю.Л. 125
ТРИБУТИЛБОРАН В СИНТЕЗЕ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИЛАКТИДА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Замятина Е.А., Аникина В.А., Шевелёва М.П., Попова Н.Р. 126
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА МЕТОДОМ ШТОБЕРА НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА КРЕМНИЯ НА ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Зарубина А.О., Жинжило В.А., Джардималиева Г.И. 127
СМЕШАНОЛИГАНДНЫЕ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕ МОНОМЕРЫ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ПОЛИПИРИДИНОВЫХ ЛИГАНДОВ

Захаров М.С., Тертышная Ю.В., Абушахманова З.Р. 128
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОРФИРИНПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ МЕЗО-АРИЛПОРФИРИНА И ПОЛИЛАКТИДА

Захарова Н.В., Зелинский С.Н., Стрелова М.С., Даниловцева Е.Н., Анненков В.В. 129
ВОДОРАСТВОРИМЫЙ ИМИДАЗОЛСОДЕРЖАЩИЙ ПОЛИМЕР, ПРОЯВЛЯЮЩИЙ ТЕРМО- И PH-ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ В ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ: СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНОМАССОВЫЕ, ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, САМООРГАНИЗАЦИЯ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

Лебедева Г.К., Седельникова Ю.В., Устьянцева С.Н., Захарова Н.В., Гофман И.В., Власова Е.Н., Губанова Г.Н., Кононова С.В. 130
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОИМИДОВ

Зверев А.Е., Пыхтин А.А. 131
РАСЧЕТ ПОЛЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НАПРЯЖЕНИЙ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ ВОКРУГ ЧАСТИЦ, ДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ В ДНПКМ И ФОРМИРОВАНИЕ МОДЕЛИ ПЕРЕКРЫТИЯ ЛОКАЛЬНЫХ ПОЛЕЙ НАПРЯЖЕНИЙ СОСЕДНИХ ЧАСТИЦ, В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ОБОБЩЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ СТРУКТУРЫ

Кяюхкё Я., Зеленцов М.Д., Липин В.А. 132
ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ КИСЛОРОДНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Зимина А.М., Князева Н.А., Гришин И.Д. 133
НОВЫЕ КАРБОРАНОВЫЕ КЛАСТЕРЫ РУТЕНИЯ В КАТАЛИЗЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПО МЕХАНИЗМУ ATRP

Зимнуров А.Р., Гришин Р.А., Козлова О.В. 134
ПОЛИМЕРНОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ КАМУФЛЯЖА С ЭФФЕКТОМ ИК-РЕМИССИИ

Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А., Скрылева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гатин А.К., Сырцова Д.А., Тепляков В.В. 135
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБРАБОТКИ В ПЛАЗМЕ НА ХИМИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И ТОЛЩИНУ МОДИФИЦИРОВАННОГО СЛОЯ ПЛЁНОК ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА

Зорин И.М., Фетин П.А. 136
МИЦЕЛЛЯРНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ — КИНЕТИКА И ПРИЛОЖЕНИЯ

Зубова Н.Г., Герасимова В.М., Устинова Т.П. 137
СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО АГМ-9 И ОКИСЛЕННОГО ПАН-ЖГУТИКА

Иванова О.А., Трофимчук Е.С. 138
НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЫ SIO2, ДИСПЕРГИРОВАННОЙ В ПОРАХ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ

Иванченко А.В., Морозов О.С. 139
УПРАВЛЕНИЕ МОРФОЛОГИЕЙ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ЦЕЛЬЮ УВЕЛИЧЕНИЯ ДЕФОРМАЦИИ ИОННЫХ АКТУАТОРОВ

Иванькова Е.М., Москалюк О.А., Юдин В.Е. 140
ДОЛГОВРЕМЕННЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПЭВП

Иванькова Е.М., Добровольская И.П., Дресвянина Е.Н., Шабунин А.С., Попов Г.И., Смирнова Н.В., Юкина Г.Ю. , Юдин В.Е. 141
ПОЛУЧЕНИЕ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

Ильясов В. Х., Карамов Д. Д., Лачинов А. Н., Пономарев А. Ф., Мошелев А. В., Богданов Н. П. 142
ИЗМЕРЕНИЕ ТОКОВ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА

Исмайлов Д.А., Томс Р.В., Гервальд А.Ю. 143
АЦИДОЛИЗ ОТХОДОВ ЭЛАСТИЧНОГО ПЕНОПОЛИУРЕТАНА

Мамедов Ш.М., Исмайлова П.И., Азизова А.С., Мамедов Д.Ш. 144
ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ В КАЧЕСТВЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА КАУЧУКИ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Емельянов Ю.Л., Целков Ю.А., Астапович К.А., Кабанов Д.М. 145
НАСТОЛЬНЫЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ ДИФРАКТОМЕТР POWDIX 600/300 ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Мочальский В.Б., Буй Л.М., Самойленко О.А., Кабанов Д.М. 146
ПРИМЕНЕНИЕ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Трифонова О.М., Ткачева Е.Н., Камалиев И.Ф. 147
АБС-ПЛАСТИКИ СЕГОДНЯ

Камалов А.М., Смирнова Н.В., Диденко А.Л., Борисова М.Э., Власова Е.Н., Юдин В.Е. 148
МОДИФИКАЦИЯ ПЛЕНОК ПОЛИИМИДА ПЛАЗМОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА ДЛЯ ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ

Камалов А.М., Иванькова Е.М., Попова Е.Н., Диденко А.Л., Добровольская И.П., Колбе К.А. , Борисова М.Э., Смирнова Н.В., Юдин В.Е. 149
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДА Р-ОДФО И ГРАФЕНА ДЛЯ ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ

Капашаров А.Т. , Малков Г.В., Шахмурзова К.Т., Хаширова С.Ю., Бадамшина Э.Р. 150
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Зюзин А.М., Карпеев А.А., Янцен Н.В., Игонченкова К.Е. 151
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПРОВОДИМОСТИ В УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ МАТРИЦЫ ИЗ ЭТИЛЕНВИНИЛАЦЕТАТА

Карпов С.В., Петров А.О., Малков Г.В., Бадамшина Э.Р. 152
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ДИМЕРИЗАЦИИ АЗИДО-АЦЕТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2,4,6-ТРИАЗИДО-1,3,5-ТРИАЗИНА МЕТОДОМ DFT

Джалмуханова А.С., Карпов С.В., Лодыгина В.П., Бадамшина Э.Р. 153
ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ИЗОЦИАНАТНЫХ ГРУПП ИЗОФОРОНДИИЗОЦИАНАТА В РЕАКЦИИ УРЕТАНООБРАЗОВАНИЯ

Кастро Д., Игнатова Н.А., Успенская М.В., Подшивалов А.В. 154
ВЛИЯНИЕ ДОЛИ ПЛАСТИФИКАТОРА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА МАНИОКИ

Катария Я.В., Кашпарова В.П. 155
СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИИМИНОВ НА ОСНОВЕ 2,5-ДИФОРМИЛФУРАНА И АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ

Кашпарова В.П., Катария Я.В., Клушин В.А. 156
НОВЫЕ ФУРАНОВЫЕ АМИНОПЛАСТЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИЛОЖЕНИЯ

Джалилов А.Т., Тиллаев А.Т., Киёмов Ш.Н. 157
ЭМУЛЬГИРОВАНИЕ ЭПОКСИУРЕТАНОВОЙ СМОЛЫ С ПОМОЩЬЮ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Киппер А.И., Боровикова Л.Н., Гаркушина И.С. 158
НАНОКОМПЛЕКСЫ АНТРАЦИКЛИНОВОГО АНТИБИОТИКА ДАУНОМИЦИНА И ДОКСОРУБИЦИНА С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕЛЕНА И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

Клинков В.А., Арчелков В.Б., Ларионова Т.В., Семенча А.В. 159
ОПТИЧЕСКИЙ КОМПОЗИТ С ЛЮМИНФОРОМ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИДНОГО ПЕРОВСКИТА

Клушин В.А., Лаптий П.В., Кашпарова В.П. 160
НОВЫЕ ФУРАНОВЫЕ МОНОМЕРЫ, ПОЛИМЕРЫ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Князева Н.А., Гришин И.Д. 161
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АРИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОТИАЗИНА В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛАТОВ ПО МЕХАНИЗМУ METAL-FREE ATRP

Кобыхно И.А., Кирьянов А.А., Мамаев Н.Н., Толочко О.В. 162
ОПТИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНЫХ КОМПОЗИТОВНА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ПОЛИУРЕТАНА И СТЕКЛЯННЫХ МИКРОЧЕШУЕК

Ковылин Р.С., Юдин В.В., Шурыгина М.П., Чесноков С.А. 163
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПОРООБРАЗУЮЩЕГО АГЕНТА НА ПОРОВУЮ СТРУКТУРУ И ЭВОЛЮЦИЮ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНОГО МОНОЛИТА НА ОСНОВЕ ОЛИГОКАРБОНАТ ДИМЕТАКРИЛАТА ОКМ-2

Когут Д.М., Буланаева-Климова Н.Ю. 164
ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КЛЕЯ НА ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОПЛАСТИКОВ

Козушкин А.Д., Апрятина К.В., Смирнова Л.А. 165
КОМПОЗИЦИИ ХИТОЗАНА С ВИТАМИНАМИ В3 И В4

Колесникова Т.С., Горбунова М.О., Уфлянд И.Е. 166
РЕАКТИВНЫЕ ИНДИКАТОРНЫЕ ФОРМЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ СЕРЕБРА

Колманович Д.Д., Попов А.Л., Щербаков А.Б., Попова Н.Р., Иванов В.К. 167
ГИБРИДНЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ МИКРОКАПУЛЫ ДЛЯ ВНУТРИКЛЕТОЧНОЙ ДОС-ТАВКИ БАВ И БИОИМИДЖИНГА

Колосков С.А., Перевалов В.П., Колдаева Т.Ю., Мирошников В.С. 168
СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ТЕРМОПЛАСТОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА

Комов Е. В., Анохин Д.В., Иванов Д.А. 169
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДИКИ СВЕРХБЫСТРОЙ КАЛОРИМЕТРИИ НА ЧИПЕ ДЛЯ АНАЛИЗА ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МИКРОЧАСТИЦ ТРИАЗИНОВЫХ МОНОМЕРОВ

Коннова Г.Н. 170
СТАТЬИ ПО ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА СТРАНИЦАХ ЖУРНАЛА "ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ" (RUSSIAN CHEMICAL BULLETIN)

Коптелов А.А., Матвеев А.А., Рогозина А.А. 171
ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ КАК МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Коржов А.Н., Лоза С.А., Романюк Н.А., Давыдов Д.В., Ачох А.Р., Мельников С.С. 172
ПОЛИМЕРНЫЕ ИОНООБМЕННЫЕ БИПОЛЯРНЫЕ МЕМБРАНЫ: ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ

Корсунский А.М. 173
СИНХРОТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Косенко Е.А. 174
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

Костромина Н.В., Малаховский С.С., Олихова Ю.В., Горбунова И.Ю. 175
ВЫСОКОПРОЧНЫЕ УГЛЕПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТЕРМОСТОЙКИМИ ТЕРМОПЛАСТАМИ

Кочкина Н.Е., Терехова И.В. 176
СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЙОТА-КАРРАГИНАНА И МЕТОТРЕКСАТА

Красова А.С., Тарабукина Е.Б., Филиппов А.П. 177
ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ СОПОЛИМЕРА N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ И ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ВАРИАЦИИ ТЕМПЕРАТУРЫ И pH

Банин Е.П., Ковалева В.В., Кузнецов Н.М., Крупнин А.Е., Крашенинников С.В., Чвалун С.Н. 178
РОЛЬ НАПОЛНИТЕЛЯ В ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ КОМПОЗИТАХ ПРИ СОЗДАНИИ ЭЛЕКТРОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Крупнин А.Е., Шкуренко А.А., Седуш Н.Г., Чвалун С.Н. 179
ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ СРЕДЫ ДЛЯ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ КЛЕТОК В ПОРИСТЫХ СКАФФОЛДАХ С РАЗЛИЧНОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ

Дериков Я.И., Мерекалов А.С., Ежов А.А., Криксин Ю.А., Кудрявцев Я.В. 180
ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА МИКРОФАЗНОЕ РАССЛОЕНИЕ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРА

Кузнецов А. А., Солдатова А. Е., Цегельская А. Ю., Семенова Г. К. 181
СИНТЕЗ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИИМИДОВ РАЗНОЙ ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Кузнецов В.А., Резниченко С.В., Емельянов С.В. 182
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗИНОВОЙ КРОШКИ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕН-ДИЕНОВОГО КАУЧУКА

Кузнецов И.Е., Сидельцев М.Е., Курбатов В.Г., Клюев М.В., Аккуратов А.В. 183
СИНТЕЗ И ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ФЛУОРЕНА И БИСАЛКОКСИБЕНЗОЛА

Кузнецова Д.А., Попов А.В., Яшин Н.В. 184
НОВЫЙ ПОДХОД К ОПТИМИЗАЦИИ СОСТАВОВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ВОДООСНОВНЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ИНТУМЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Кузьмина Н.С., Прохорова А.А., Портнова С.В. 185
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

Куличихин В.Г., Малкин А.Я. 186
РОЛЬ СТРУКТУРЫ В РЕОЛОГИИ ПОЛИМЕРОВ

Пугачёва Т.А., Тарусина К.А., Курбатов В.Г. 187
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ АКРИЛОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ АНТИОТРАЖАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ В ARF ФОТОЛИТОГРАФИИ

Груздева М.А., Марамыгина Е.С., Курбатов В.Г. 188
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНАИЕ СВОЙСТ ВОДОРАЗБАВЛЯЕМЫХ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Лашшевкина С.Г., Шевченко Н.Н. 189
ФОРМИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПЭДОТ:ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ С ТРЕХМЕРНОЙ АРХИТЕКТУРОЙ

Лебедев О.А., Григорьева А.О., Зайцев С.Д. 190
ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ АМФИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Леднева П. А., Беркович А. К. 191
ВЛИЯНИЕ ШИРОКОДОСТУПНЫХ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

Лезина Е.А., Джалмуханова А.С., Карпов С.В. 192
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВОДОДИСПЕРСИОННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОДЕКСТРИНА

Лобан О.И., Леонтьева Я.В., Олихова Ю.В., Ковалев М.В. 193
ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИАМИННЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Липин В.А., Федоскин И.А., Тараченкова М.Н., Эрнандес Гарсиа Д.Д., Софронова Е.Д. 194
ОТБЕЛКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОМОЩЬЮ ФЕРМЕНТОВ КЛАССА ЭСТЕРАЗ

Вялов А.И., Олихова Ю.В., Щербина А.А., Лобан О.И. 195
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИАМИННОЙ КЛЕЕВОЙ КОМПОЗИЦИИ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

Лоза С.А., Романюк Н.А., Коржов А.Н., Заболоцкий В.И. 196
ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ

Фалина И.В., Рыбалко М.В., Лоза Ю.С., Лентюгов Д.В. 197
ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИНЕРТНОГО КОМПОНЕНТА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ МЕМБРАН

Локьяева З.А., Захарова Д.В., Эксакусто П.О., Сторожук И.П., Полежаев А.В. 198
НОВЫЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ С САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИМИСЯ СВОЙСТВАМИ

Соколова Л. В., Лосев А. В., Хрусталев А. Н. 199
СТРУКТУРА НАНООРГАНИЗАЦИИ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Луканина К.И., Волков Д.А., Шарикова Н.А., Шариков Р.В., Григорьев Т.Е. 200
ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ С УПОРЯДОЧЕННОЙ СТРУКТУРОЙ

Лупицкая Ю.А., Захарьевич Д.А., Ярошенко Ф.А., Филоненко Е.М. 201
ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ФОСФОРНОКИСЛЫМ МЕЖФАЗНЫМ СЛОЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ

Львова Е.О., Васильева С.Ю., Насакин О.Е., Кольцов Н.И. 202
ПОЛУЧЕНИЕ ЖЕСТКИХ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ТАЛЛОВОГО МАСЛА

Магомедов Гас.М., Долбин И.В. 203
ВЛИЯНИЕ МУЛЬТИФРАКТАЛЬНОСТИ СТРУКТУРЫ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ИХ СВОЙСТВА

Магомедов Гус.М., Долбин И.В. 204
ПЕРКОЛЯЦИОННАЯ МОДЕЛЬ УСИЛЕНИЯ ГИБРИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Малафеев К.В., Москалюк О.А., Юдин В.Е., Попова Е.Н., Иванькова Е.М., Суслов Д.Н. 205
РАЗРАБОТКА БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ИЗ ПОЛИЛАКТИДА ДЛЯ ХИРУРГИЧЕСКИХ ШОВНЫХ НИТЕЙ

Мамардашвили Г.М. 206
МЕТАЛЛООГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ И КАТИОНОВ МЕДИ

Мамардашвили Н.Ж. 207
КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ SN(IV)-ПОРФИРИНА, ПОЛУЧЕННЫЕ ХЕЛАТИРОВАНИЕМ ЕГО АКСИАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ С CU(II)

Марясевская А.В., Анохин Д.В., Иванов Д.А. 208
ВЕЗИКУЛЫ ИЗ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АМФИФИЛОВ

Масталыгина Е.Е., Тюбаева П.М., Киселёв Н.В., Попов А.А. 209
ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ ПОЛИЭФИРНОЙ ПРИРОДЫ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИЛАКТИДА

Матвеев Д.Н., Бахтин Д.С., Василевский В.П. 210
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОСАДИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ПЛОСКИХ АСИММЕТРИЧНЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИСУЛЬФОНА

Матвеев Д.Н., Борисов И.Л., Кутузов К.А., Василевский В.П. 211
НОВЫЙ МЕТОД НЕПРЕРЫВНОГО СКАНИРОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН

Махмутова Л.И., Шурпик Д.Н., Стойков И.И. 212
ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ХЕМОСЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ГЕКСАМЕРОВ 1,4-ДИЗАМЕЩЕННОГО БЕНЗОЛА

Машуков Н.И. 213
НЕКОТОРЫЕ ПАРАДОКСЫ НАНОТЕХНОЛОГИИ В ПОЛИМЕРНОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

Машуков Н.И., Кяров А.А. 214
СТАБИЛЬНОСТЬ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПЭВП КАК СЛЕДСТВИЕ АДАПТИВНЫХ СВОЙСТВ

Машуков Н.И. 215
ЭФФЕКТ СИНЕРГИЧЕСКИХ КОМБИНАЦИЙ АНТИОКСИДАНТОВ РАЗЛИЧНОГО МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ ПРИ СТАБИЛИЗАЦИИ ТЕРМОПЛАСТОВ

Медведева С.С., Томс Р.В. , Гервальд А.Ю., Черникова Е.В., Куличихин В.Г., Прокопов Н.И., Плуталова А.В., Голубев Я.В. 216
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ 4-МЕТИЛМОРФОЛИН N-ОКСИДА НА СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Меметова А.Е., Зеленин А.Д., Меметов Н.Р., Герасимова А.В. , Бабкин А.В. , Нескоромная Е.А. 217
СИНТЕЗ НОВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СМЕСИ ПОЛИМЕРНЫХ ПРЕКУРСОРОВ

Мерещенко А.С., Бетина А.А., Булатова Т.С. 218
НОВЫЕ БИОСОВМЕСТИМЫЕ ПОЛИМОДАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ NaYF4: Eu3+, Gd3+

Перевязко И.Ю., Микушева Н.Г., Губарев А.С., Лезов А.А., Цветков Н.В. 219
ПОЛИМЕРЫ С ФЕРРОЦЕНОМ И ТЕРПИРИДИНОМ В БОКОВЫХ ЦЕПЯХ И КОМПЛЕКСЫ НА ИХ ОСНОВЕ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ГИДРОДИНАМИКИ

Мильто В.И., Ножнин Н.А., Тарасов А.В., Рыбина Г.В. 220
РАЗРАБОТКА ПРИКЛАДНОГО МЕТОДА СИНТЕЗА 4,4'-(М-ФЕНИЛЕНДИОКСИ)-NМЕТИЛФТАЛИМИДА – ПОЛУПРОДУКТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭФИРИМИДОВ

Мирошниченко А.С., Паршина Е.К., Дерябин К.В., Мухин И.С., Исламова Р.М. 221
ГИБКИЕ ФОТОЛЮМИНОФОРЫ С РЕГУЛИРУЕМЫМ ЦВЕТОМ ЛЮМИНЕСЦЕЦИИ НА ОСНОВЕ ЛАНТАНИД-СОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИСИЛОКСАНОВ

Михаилиди А.М., Котельникова Н.Е. 222
ПЕРЕРАБОТАННЫЕ БУМАЖНЫЕ ОТХОДЫ КАК АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ ИСТОЧНИК ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ

Михайловская А.П., Калугина М.С. 223
ПЕРЕРАБОТКА ОКРАШЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Михайлюк А.Е., Озерин А.С., Новаков И.А. 224
СТЕКЛЯННЫЕ МИКРОСФЕРЫ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСОМ ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С ЧАСТИЦАМИ КОБАЛЬТА

Михеев А.В., Бурмистров И.А., Веселов М.М., Клячко Н.Л., Паллаева Т.Н., Букреева Т.В., Трушина Д.Б. 225
ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТОМЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ДЛЯ КОНТРОЛИРУЕМОГО ВЫСВОБОЖДЕНИЯ МОЛЕКУЛ ИЗ КОНТЕЙНЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО КОМПЛЕКСА И МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Игнатов А.В., Мозгин С.А. 226
НАПРАВЛЕННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ КОМБИНИРОВАННОГО ПОЛИМЕРНОГО СЛОЯ ПРИ СБОРКЕ ВАЛ-ВТУЛОЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЕТАЛЕЙ МАШИН

Молчанов Д.В., Москалюк О.А. 227
ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА СТАБИЛЬНОСТЬ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНОНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Монина А.П., Смирнова Л.А., Апрятина К.В., Смирнова О.Н. 228
БИОДЕГРАДИРУЕМЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО КРАХМАЛА

Ву Т.Х.Н., Успенская М.В., Морозкина С.Н. 229
СОЗДАНИЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ ДЛЯ ИНТЕГРАЦИИ МАНГИФЕРИНА В НАНОВОЛОКНА ПВС-ХИТОЗАН

Морозов О.С., Бермешев М.В. 230
СУЛЬФИРОВАННЫЕ МЕТАТЕЗИСНЫЕ И АДДИТИВНЫЕ ПОЛИ(5-ФЕНИЛНОРБОРНЕНЫ) В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛОВ МЕМБРАН ДЛЯ ИОННЫХ АКТУАТОРОВ

Морозова П.Ю., Осипенко А.А., Гаркушина И.С. 231
ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА АФФИННОГО ЛИГАНДА – БОРНОЙ КИСЛОТЫ НА КИНЕТИКУ СВЯЗЫВАНИЯ ГЛЮКОЗЫ С СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ 2ГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Морозова С.М., Стаценко Т. Г., Ермолаев Г.А., Гец Д. С., Елисеев И.Е., Уклеев В.А., Волков В. С. 232
АНИЗОТРОПНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ КАК МЕТОД СОЗДАНИЯ ПЛЕНОК С ОПТИЧЕСКИМ ГРАДИЕНТОМ

Москалюк О.А., Кириченко С.О., Голдаев А.Н., Погребняков П.В. 233
ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТОКОПРОВОДЯЩИХ НИТЕЙ

Мочалова М.С., Уварова А.А., Ловская Д.Д., Меньшутина Н.В. 234
ХИТОЗАНОВЫЕ АЭРОГЕЛИ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В МЕДИЦИНЕ И ФАРМАЦЕВТИКЕ

Музыка С.С. 235
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ ПРОПИТКИ ПРИ ФОРМОВАНИИ ДЕТАЛЕЙ ПО ТЕХНОЛОГИИ ВАКУУМНОЙ ИНФУЗИИ

Кяров А.А., Хочуев И.Ю., Мукожева Р.А. 236
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОЕКЦИИ ИЗОБАРНО-ПОЛИТЕРМИЧЕСКОЙ ДИАГРАММЫ РАСТВОРИМОСТИ NA2CO3-NA2WO4(NA2MOO4) – H2O ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ РЕГЕНЕРАЦИИ СОДЫ ИЗ АВТОКЛАВНЫХ РАСТВОРОВ

Набойщикова Н.А., Агеева Т.А., Гусев Е.В. 237
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ФЕНОПЛАСТОВ

Назарова А.А., Филимонова Д.А., Якимова Л.С., Стойков И.И. 238
СМЕШАННЫЕ ТВЁРДЫЕ ЛИПИДНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ МОНОЗАМЕЩЁННЫХ ПИЛЛАР[5]АРЕНОВ И ИОНОГЕННОГО ПАВ

Нащекин А.В., Лихачев А.И., Марков Д.А., Нащекина Ю.А., Павлов С.И., Сироткина М.Ю. 239
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФИБРИЛЛЯРНОГО КОЛЛАГЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ IN-VITRO

Нащекина Ю.А., Сироткина М.Ю., Гурьянов Е.И., Луконина О.А., Нащекин А.В., Лихачев А.В., Юдин В.Е., Михайлова Н.А. 240
СШИВАЮЩИЕ АГЕНТЫ ДЛЯ БИОПОЛИМЕРОВ: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ В РЕГЕНЕРАТИВНОЙ МЕДИЦИНЕ

Неёлова О.В., Кубалова Л.М., Панова Т.А., Бекмурзова А.С. 241
СИЛОКСАНОВЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ ЛИНЕЙНО-ЛЕСТНИЧНОГО СТРОЕНИЯ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫЕ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Нескоромная Е.А., Бабкин А.В., Меметова А.Е., Курносов Д.А. 242
СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ОКСИД ГРАФЕНА/ХИТОЗАН ДЛЯ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ СРЕД ОТ ИОНОВ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Мягкова Л.А., Нестерова А.С., Смыслов Р.Ю., Некрасова Т.Н., Литвинова Л.С., Попова Е.Н., Светличный В.М. 243
СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРИМЫХ ПОЛИ(ЭФИР-ИНДОЛОКАРБАЗОЛОВ)

Нестерова Н.А., Некрасова Т.Н., Катасонова А.П., Фишер А.И., Гаврилова И.И., Манахов В.А., Штро А.А., Панарин Е.Ф. 244
СОПОЛИМЕРЫ С АНТИВИРУСНОЙ АКТИВНОСТЬЮ, СОДЕРЖАЩИЕ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ ЗОНДЫ

Нечаусов С.С. 245
3D ПЕЧАТЬ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН С ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ С ПОМОЩЬЮ СТРЕОЛИТОГРАФИИ

Низин Д.Р., Низина Т.А., Мартьянова А.В., Миронов Е.Б. 246
ВЛАГОПОГЛОЩЕНИЕ 3D-ПЕЧАТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ОБРАЗЦОВ

Низина Т.А., Низин Д.Р., Селяев В.П., Канаева Н.С. 247
МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЛИТЕЛЬНОСТИ НАТУРНОГО ЭКСПОНИРОВАНИЯ И ИНТЕНСИВНОСТИ АКТИНОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ С УЧЕТОМ ИХ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ

Новикова С.П., Салохединова Р.Р., Низова Н.В., Шустрова О.В., Орлова А.А., Бокерия Л.А., Голухова Е.З. 248
ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ КОМПОЗИЦИИ С БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ ДЛЯ ПРОФИЛАКТИКИ СПАЕЧНОГО ПРОЦЕССА

Никитина Е.А., Шейко С.С., Иванов Д.А. 249
ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ САМОСБОРКИ СВЕРХМЯГКИХ ГРАФТ-СОПОЛИМЕРОВ

Носова А.О., Успенская М.В. 250
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ В ЦЕЛЯХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МИКРОПЛАСТИКА ИЗ ПОЧВЫ

Обверткин И.В., Пасечник К.А. 251
КИНЕТИКА ОТВЕРЖДЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ РЕАКТОПЛАСТОВ

Нгуен Хоанг Тхань., Олехнович Р.О., Успенская М.В. 252
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

Ольвера Берналь Р.А., Олехнович Р.О., Успенская М.В. 253
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ СВОЙСТВ ГЕЛЯ НА ОСНОВЕ ЖЕЛАТИНА

Новикова С.П., Салохединова Р.Р., Орлова А.А., Низова Н.В., Шустрова О.В., Бокерия Л.А., Голухова Е.З. 254
ПОЛИМЕРНЫЕ БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ, КОНТАКТИРУЮЩИХ С КРОВЬЮ

Отвагина К.В., Барыкин А.В., Маслов А.А., Атласкина М.Е., Зарубин Д.М., Казарина О.В., Воротынцев А.В., Воротынцев И.В. 255
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛ БЕНЗИЛХЛОРИДА, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО БУТИЛИМИДАЗОЛОМ И ТРИМЕТИЛАМИНОМ В ПРОЦЕССАХ МЕМБРАННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ CO2

Ошхунов М.М., Есанкулова М.Х. 256
О МОДЕЛИРОВАНИИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМОВ В ТРУБОПРОВОДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРЕЮЩИХСЯ КАБЕЛЬНЫХ СЕТЕЙ

Панин Е.О., Джалмуханова А.С., Лодыгина В.П., Карпов С.В. 257
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ СИНТЕЗЕ ВОДОДИСПЕРСИОННЫХ ПОЛИУРЕТАНАКРИЛАТОВ НА ОСНОВЕ ОЛИГОИЗОЦИАНУРАТОВ ИЗОФОРОНДИИЗОЦИАНАТА

Пантюхов П.В., Масталыгина Е.Е., Попов А.А. 258
БИОКОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Парчиева М.М., Ялхороева М.А., Инаркиева З.И., Барокова Е.Б., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. 259
НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНСУЛЬФИДОВ НА ОСНОВЕ 1,1-ДИХЛОР-2,2-ДИ(4-ОКСИФЕНИЛ)ЭТИЛЕНА

Парчиева М.М., Бажева Р.Ч., Бесланеева З.Л. , Ялхороева М.А., Хараев А.М., Инаркиева З.И., Барокова Е.Б. 260
ПРОСТЫЕ ОЛИГОЭФИРЫ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРОВ СЛОЖНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ

Парчиева М.М., Инаркиева З.И., Бажева Р.Ч., Ялхороева М.А., Хараев А.М., Барокова Е.Б. 261
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА

Паршина Е.К., Мирошниченко А.С., Дерябин К.В., Мухин И.С., Исламова Р.М. 262
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И САМОВОССТАНОВЛЕНИЕ Eu3+, Tb3+БИПИРИДИНДИКАРБОКСАМИД-СО-ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ

Пасичник Д.Н., ПошвинаТ.А., Липин В.А. 263
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРОЙНЫХ СИСТЕМ «1-АЛЛИЛ-3МЕТИЛИМИДАЗОЛИЙ БРОМИДА - МОНОСАХАРИД- ВОДА»

Патроева А.В., Гервальд А.Ю., Исмайлов Д.А., Томс Р.В. 264
ГЛИКОЛИЗ ОТХОДОВ ЭЛАСТИЧНОГО ПЕНОПОЛИУРЕТАНА

Антипов Ю.В., Кульков А.А., Пахомов К.С. 265
ВЛИЯНИЕ ПОТОКА ПЛАЗМЫ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЕМКОСТНОГО РАЗРЯДА ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ НА АДГЕЗИОННЫЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АРАМИДНЫХ И УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Перепада М.В., Сеничев В.Ю. 266
ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРОВ ПРИ ПРОЯВЛЕНИИ ЭФФЕКТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ

Петренко Д.С., Зеленская А.А., Клушин В.А. 267
СИНТЕЗ ПОЛИЭФИР-УРЕТАНАКРИЛАТОВ НА ОСНОВЕ 2,5 ФУРАНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

Петрова Ю.А., Пошвина Т.А., Липин В.А. 268
КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЛИАМФОЛИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ С ИОНАМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Пигарева В. А., Большакова А. В., Сыбачин А. В. 269
ПОЛИДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИД, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПОЛИАНИОНОМ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ СОЗДАНИЯ УСТОЙЧИВЫХ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ

Гурьева Л.Л., Пикалов Е.С., Анохин Д.В., Абукаев А.Ф., Тарасов В.П. 270
СИНТЕЗ И ТЕРМОТРОПНЫЕ СВОЙСТВА АМФИФИЛЬНЫХ КЛИНООБРАЗНЫХ МЕЗОГЕ-НОВ НА ОСНОВЕ 2,3,4-ТРИС-(ДОДЕЦИЛОКСИ)БЕНЗОЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Пирцул А.Е., Воронин Д.В., Винокуров В.А. 271
РАЗРАБОТКА СТАБИЛЬНЫХ КОМПОЗИТНЫХ ТЕРМОАККУМУЛИРУЮЩИХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ВОЛОКОН МИКРОФИБРИЛЛЯРНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Пирязев А.А., Анохин Д.В., Холзинева В.О., Аккуратов А.В., Кузнецов И.Е., Иванов Д.А. 272
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Молокитина Н.С., Плетнева К.А., Кибкало А.А., Драчук А.О. 273
РОЛЬ ПОЛИМЕРОВ В ПРОМОТИРОВАНИИ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ МЕТАНА

Подзорова М.В., Тертышная Ю.В. 274
ВЛИЯНИЕ ФАКТОРОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

Подзорова М.В., Тертышная Ю.В., Московский М.Н. 275
ФОТОДЕГРАДАЦИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОЛИЛАКТИД – НАТУРАЛЬНЫЙ КАУЧУК

Подрезов Г.А., Петров А.О., Малков Г.В. 276
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ТРИАЗИН-ТРИАЗОЛЬНЫХ СВЕРХРАЗВЕТВЛЁННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ СТРУКТУРУ

Куклева А.С., Полоник В.Д., Любимов Е.Ю., Антонюк С.Н., Дударева Т.В., Красоткина И.А., Никольский В.Г., Наумова Ю.А. 277
ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНО-БИТУМНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ

Полотнянщиков К.С., Светличный В.М., Ваганов Г.В., Мягкова Л.А., Попова Е.Н., Вилесов А.Д., Станкевич Р.П., Иванькова Е.М., Кукаркина Н.В., Юдин В.Е. 278
СИНТЕЗ ПЕНООБРАЗУЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ И СВОЙСТВА ПЕНОПОЛИИМИДОВ

Менсов С.Н., Полуштайцев Ю.В. 279
СОЗДАНИЕ ПЛЁНОЧНЫХ ГРАДИЕНТНЫХ ЛИНЗ ДИНАМИЧЕСКИМ СВЕТОВЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩЕЙСЯ КОМПОЗИЦИИ

Поляков И.В., Ваганов Г.В., Диденко А.Л., Попова Е.Н., Иванькова Е.М., Нащекина Ю.А., Елоховский В.Ю., Юдин В.Е. 280
РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА ДЛЯ FDM-ПЕЧАТИ

Полякова Д.И., Морозов О.С., Булгаков Б.А. 281
ТЕРМОСТОЙКИЕ УГЛЕПЛАСТИКИ И СТЕКЛОПЛАСТИКИ С ФТАЛОНИТРИЛЬНОЙ МАТРИЦЕЙ ИЗ БЫСТРО ОТВЕРЖДАЕМЫХ ПРЕПРЕГОВ

Пономарева П.Ф., Платонова Е.О., Полежаев А.В. 282
НОВЫЕ МОНОМЕРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ

Попков М.А., Тронев И.В., Созарукова М.М., Каменева С.В. 283
СИНТЕЗ НОВЫХ ГИБРИДНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Попок В.Н. 284
ЛИНЕАРИЗАЦИЯ И ОБОБЩЕННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ НАПРЯЖЕНИЕ-ДЕФОРМАЦИЯ ДЛЯ НАПОЛНЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Попок В.Н., Бычин Н.В. 285
ОСОБЕННОСТИ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ МЕЖДУ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ТВЕРДЫХ ХИМИЧЕСКИХ ТОПЛИВ

Филева М.Н., Кузьмина Н.С., Портнова С.В. 286
К ВОПРОСУ О ПОЛУЧЕНИИ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ – МОНОМЕРОВ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Пресняков К.Ю., Пиденко П.С., Пиденко С.А., Бурмистрова Н.А. 287
МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫЙ ПОЛИАНИЛИН: СИНТЕЗ, ПРИМЕНЕНИЕ, СВОЙСТВА

Пугачёва Т.А., Курбатов В.Г. 288
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОБОЛОЧКОВЫХ ПИГМЕНТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАНИЛИН

Пузатова А.В., Сокольникова С.Р. 289
ПРОЧНОСТЬ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРБЕТОНОВ ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Пулялина А.Ю., Тян Н.С., Сеньчукова А.С., Полоцкая Г.А. 290
УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПО-ЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЧНО ЦИКЛИЗОВАННЫЙ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ

Пушкарева Н.С., Нестерова Н.А., Панарин Е.Ф., Штро А.А., Гаршинина А.В. 291
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ N-ВИНИЛАМИДОВ С КУМАРИНОМ

Пыхтин А.А. 292
УДАРНАЯ ВЯЗКОСТЬ ЭПОКСИНАНОКОМПОЗИТОВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЧАСТИЦАМИ НАПОЛНИТЕЛЕЙ УГЛЕРОДНОЙ И МОНТМОРИЛЛОНИТНОЙ ПРИРОДЫ

Рабенок Е.В., Новиков Г.Ф., Богданова Л.М., Букичев Ю.С., Джардималиева Г. И. 293
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ TIO2 НА СКВОЗНУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ЭПОКСИДНОГО ПОЛИМЕРА

Рагимова С.А., Мамедов Ш.М., Амиров Ф.А., Мовлайев И.Г., Мамедова Г.А., Валийева С.А. 294
ИССЛЕДОВАНИЕ СЩИВАНИЯ ЭЛАСТОМЕРНОЙ СМЕСИ (СКИ-3-СКН-40) ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СООТНОШЕНИЯХ В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Раскачнова М.В., Ионкина М.Н., Козлова О.В. 295
МОДИФИКАЦИЯ ТРИКОТАЖНОГО ПОЛОТНА ПОД КРАШЕНИЕ АКТИВНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Рахимова Б.У., Кудайбергенов К.К., Акназаров С.Х., Мансуров З.А., Савицкая И.С. 296
ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТА БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ЭКСТРАКТОМ АЛОЭ ВЕРА

Резниченко Д.С., Табачков А.А., Елчуева А.Д. 297
ПРИМЕНЕНИЕ ТВЕРДОГО МИКРОПОРИСТОГО ПЕНОПОЛИУРЕТАНА

Репш В.Ю., Чурилина Е.В., Лавлинская М.С., Сорокин А.В., Юхлова М.О., Бурцев А.А. 298
ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА АКРИЛАТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ С УЛУЧШЕННЫМИ ВОДОПОГЛОЩАЮЩИМИ СВОЙСТВАМИ

Ржевская Е.В., Слонов А.Л., Хаширова С.Ю. 299
СИТОВЫЙ АНАЛИЗ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА

Магомедов Г.М., Ризванова П.Г., Долбин И.В., Козлов Г.В. 300
ВЛИЯНИЕ АГРЕГАЦИИ ДИСПЕРСНЫХ НАНАНОНАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ

Родаев В.В., Разливалова С.С., Васюков В.М. 301
НАНОВОЛОКНИСТЫЙ ОКСИД КАЛЬЦИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Родыгин К.С., Самойленко Д.Е. 302
КАРБИДНЫЙ ШЛАМ КАК НАПОЛНИТЕЛЬ ДЛЯ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Розенцвет В.А., Ульянова Д.М., Саблина Н.А. 303
СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА

Розенцвет О.А., Нестеров В.Н., Богданова Е.С. 304
РАСТИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ: СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ, КЛЕТОЧНЫЕ ФУНКЦИИ, ПРИМЕНЕНИЕ

Романюк Н.А., Лоза С.А., Коржов А.Н., Ковальчук Н.О., Заболоцкий В.И. 305
ПЕРЕРАБОТКА КИСЛЫХ СТОКОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Рудакова Н.А., Лобан О.И., Олихова Ю.В., Полякова П.М. 306
ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Рыбян А.А., Биличенко Ю.В., Коленченко А.А., Филатов С.Н., Сокольская И.Б. 307
АРИЛАМИНОЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНОВЫЙ МОДИФИКАТОР БЕНЗОКСАЗИНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Рыжиков К.А., Серхачева Н.С., Черникова Е.В., Прокопов Н.И. 308
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ЧАСТИЦ АМФИФИЛЬНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ С НАНОРАЗМЕРНЫМ ДИОКСИДОМ ТИТАНА

Sabouri R., Demirci M., Yildirim C., Никифоров Р.Ю., Рыжих В.Е., Безгин Д.А., Чирков С.В., Белов Н.А., Орлова А.М., Кузнецов А.А., Алентьев А.Ю., Tantekin-Ersolmaz S.B. 309
ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ 6FDA-DETDA И BPDA-DETDA И МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР ZIF-8 И ZIF-67

Рябкова О.А., Саломатина Е.В., Смирнова Л.А. 310
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ТЕРПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ ПОЛИТИТАНОКСИД

Савинов С.С., Зверьков Н.А., Пикалова Т.М. 311
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА КЛЕЕВ И ФЛОКУЛЯНТОВ МЕТОДОМ ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Савраева Д.В., Андреев С.В., Сахаров К.А., Соловов Р.Д., Мартынов Л.Ю. 312
КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ С АНТИМИКРОБНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ОКСИДА ЦИНКА

Саломатина Е.В., Горбунова М.С., Буланов Е.Н., Смирнова Л.А. 313
ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОСТРУКТРУИРОВАН-НЫЙ ПОИТИТАНОКСИД, И ИХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Самойленко Д.Е., Родыгин К.С. 314
КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ КАРБИДНОГО ШЛАМА И ПЛАСТИКОВ ДЛЯ 3Д ПЕЧАТИ

Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Кожемова К.Р., Санакоева М.О. 315
ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ПТР КОМПОЗИТА

Санькова Н.Н., Шестакова Д.О., Лузина Е.В., Выдденко Д.А., Пархомчук Е.В. 316
ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ РОСТА ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ЧАСТИЦ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ДИСПЕРСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Сафонов А.Н., Корниенко П.В., Фаттахова Э.Х. 317
ОСОБЕННОСТИ ВСПЕНИВАНИЯ ПОЛИИМИДНЫХ ПЕНОПЛАСТОВ НА ОСНОВЕ (МЕТ)АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Седуш Н.Г., Калинин К.Т., Илющенко А.К., Крупнин А.Е., Чвалун С.Н. 318
МЕТАКРИЛИРОВАННЫЕ ЗВЕЗДООБРАЗНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ D,L-ЛАКТИДА И Ɛ-КАПРОЛАКТОНА ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Смирнова М.Ю., Семина А.Ю. 319
ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ АМИКАЦИНА С СУЛЬФОСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИМЕРАМИ С АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И. 320
ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНХЫ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ПО РАЗМЕРАМ И ПРОЕКТИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С РАЗНЫМИ ТИПАМИ СТРУКТУР

Сыбачин А.В., Симонова А.А. 321
НАНОКАПСУЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МУЛЬИТИСЛОЁВ, АДСОРБИ-РОВАННЫХ НА ПОРИСТЫХ СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦАХ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Григорьева Т.А., Ситников П.А. 322
АНАЛИЗ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ С ЭПОКСИПОЛМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ

Слободова Д.А., Горшкова Р.М. 323
ИННОВАЦИОННЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИСАХАРИДНЫХ СТИМУЛЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СУБСТАНЦИЙ

Батрева Т.Г., Генералова Ю.Э., Снетков П.П., Морозкина С.Н., Успенская М.В. 324
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И КИНЕТИКИ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ СИС-ТЕМЫ ДОСТАВКИ ДИФЛУНИЗАЛА И ТАФАМИДИСА НА ОСНОВЕ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Акулова М.В., Слизнева Т.Е., Соколова Ю.А., Соколова А.Г. 325
ВЛИЯНИЕ МЕХАНОМАГНИТНОЙ АКТИВАЦИИ РАСТВОРА СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА С-3 НА ПРОЦЕССЫ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В МЕЛКОЗЕРНИСТОМ БЕТОНЕ

Сокольникова С.Р., Пузатова А.В. 326
КОМПОЗИТ БЕТОН-ОТХОДЫ ПВХ-TIO2

Солдатов М.А., Чернышева А.И., Карпова Е.А., Терентьева Д.А. 327
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОРИСТЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОФОСФАЗЕНОВЫХ И СИЛСЕСКВИОКСАНОВЫХ МОНОМЕРОВ

Солдатова А.Е., Цегельская А.Ю., Монахова К.З., Бурть Е.С., Плиско Т.В., Кузнецов А.А. 328
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ НЕСИММЕТРИЧНОГО 3,4-ОКСИДИАНИЛИНА

Соловьев А.А. 329
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПОТОКОВ В ЗАКРЫТОЙ КАМЕРЕ FDM 3D ПРИНТЕРА С КИНЕМАТИКОЙ DELTA BOT

Соловьева А.Б., Курьянова А.С. 330
СРАВНИТЕЛЬНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНОВ И КРАСИТЕЛЕЙ

Сорокин А.В., Юдин Н.Е., Лавлинская М.С. 331
ВЛИЯНИЕ ПРИСУТСТВИЯ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА РАВНОВЕСНУЮ СТЕПЕНЬ НАБУХА-НИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ СУПЕРАБСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Стаценко Т.Г., Полежаев А.В., Морозова С.М. 332
ЛАТЕКС-СОДЕРЖАЩИЕ ЧЕРНИЛА ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРУЕМЫХ АКТЮАТОРОВ

Стопорев А.С., Павельев Р.С., Гнездилов Д.О., Зарипова Ю.Ф., Виноградова С.С., Семенов А.П., Варфоломеев М.А 333
НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫЕ РЕАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВ: ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ИНГИБИТОРЫ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА, КОРРОЗИИ И СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ ИЛИ КИНЕТИЧЕСКИЕ ПРОМОТОРЫ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ?

Субханкулов Р.М., Игнатов А.В. 334
ИННОВАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ АДГЕЗИВНОЙ СБОРКИ ИЗДЕЛИЙ ПЕРЕМЕННОГО СЕЧЕНИЯ

Суриков П.В., Фам К.З. 335
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Суханова А.А, Бояндин А.Н. 336
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОТЕНЦИАЛА БИОРАЗРУШАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ В КАЧЕСТВЕ ИМПЛАНТАТОВ И КЛЕТОЧНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ

Тагандурдыева Н.А., Константинова П.А., Дресвянина Е.Н., Ваганов Г В., Добровольская И.П., Юдин В.Е. 337
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РЕЗОРБИРУЕМЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ КОСТНОЙ ПЛАСТИКИ

Тагиев О.Б., Асадов Э.Г., Тагиев К.О. 338
ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА (ПВДФ) И НАПОЛНИТЕЛЯ CaGa2S4 Eu2+

Игнатов А. В. Тагильцев С.В. 339
ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ПРИ ОБРАБОТКЕ РАСТОЧНЫМИ ОПРАВКАМИ С ЭФФЕКТОМ ВИБРОГАШЕНИЯ

Тарабукина Е.Б., Филиппов А.П. 340
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ СОПОЛИМЕРОВ МАЛЕИМИДА ПРИ ВАРИАЦИИ ДЛИНЫ БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ

Таранкова К.А., Григорьева А.О., Зайцев С.Д. 341
НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ БИОСОВМЕСТИМЫХ (СО)ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

Темяшкин Е.А., Васильева С.Ю., Насакин О.Е., Кольцов Н.И. 342
ПОЛУЧЕНИЕ ЖЕСТКИХ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО РАПСОВОГО МАСЛА

Терешков А.Г. 343
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПРЕПРЕГОВ

Галиновский А.Л., Абашин М.И., Терновских К.А., Цыпышева С.Н. 344
АКУСТИКО-ЭМИССИОННЫЙ МЕТОД КОНТРОЛЯ ДЕФЕКТНОЙ УГЛЕПЛАСТИКОВОЙ ПАНЕЛИ ПОСРЕДСТВОМ ЛАЗЕРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Тимошина Ю.А. 345
ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ И АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Тлупов А.Ф., Мусов Х.В. 346
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИА-ЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И СУПЕРКОНЦЕНТРАТОВ СЛОИСТОСИЛИКАТНЫХ НАНОЧАСТИЦ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ЦИКЛИЧЕСКОМ БУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ

Тоньшина А.В., Шалыгина Т.А. 347
ПОЛУЧЕНИЕ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ С ЭПФ С ПОМОЩЬЮ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Трофимов Д. А., Шалгунов С.И., Соколов В. И., Симонов-Емельянов И.Д. 348
МОДЕЛЬ, АНАЛИЗ 3D-СТРУКТУРЫ И МЕТОД РАСЧЕТА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АРМИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Тургумбаева Р.Х., Абдикаримов М.Н. 349
ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИНТЕЗИРОВАННОЙ ГЛИФТАЛЕВОЙ СМОЛЫ И НЕФТЕБИТУМИНОЗНОЙ ПОРОДЫ ОАЭ

Тюбаева П.М., Ольхов А.А., Попов А.А. 350
СОЗДАНИЕ НЕТКАНЫХ БИОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК

Лунева О.В., Быкова К., Кашурин А.И., Успенская М.В. 351
СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТАКСИФОЛИН-СОДЕРЖАЩИХ КОЛЛАГЕН-АКРИЛОВЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ

Фазылова Д.И., Вафина А.Р. 352
ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Фалина И.В., Кононенко Н.А., Демина О.А. 353
ВОЗМОЖНОСТИ КОНДУКТОМЕТРИИ ДЛЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Фам Ван Тхуан, Биличенко Ю.В., Киреев В.В. 354
СИНТЕЗ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ СМЕШАННЫХ ОЛИГОМЕРНЫХ АРИЛОКСИЦИКЛОФОСФАЗЕНОВ

Федоров Л.Ю., Карпов И.В., Ушаков А.В. 355
СМЕНА МЕХАНИЗМА ПРОВОДИМОСТИ В КОМПОЗИТЕ СВМПЭ/НАНО CuO

Федорова К.А., Фадин А.Ф., Липин В.А., Пошвина Т.А. 356
СВОЙСТВА ПОЛИАМФОЛИТОВ, ОСНОВАННЫХ НА ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЕ И АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИАМИНАХ, И ПОЛИАМФОЛИТ-Cu2+ КОМПЛЕКСОВ

Федосеев В.Б. 357
ОЦЕНКА ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ ПЕРКОЛЯЦИИ СЛОЯ КОНЕЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н. 358
ДИНАМИКА КОНТРАКЦИИ МИКРОННЫХ КАПЕЛЬ РАСТВОРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Фетин П.А., Сеньчукова А.С., Фетина В.И., Кадников М.В., Вайтусёнок А.А., Зорин И.М. 359
ГРЕБНЕОБРАЗНЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ – ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА С ОСОБЫМИ СВОЙСТВАМИ

Французова Ю.В., Возняковский А.П., Неверовская А.Ю., Котелкова Е.О., Большунова Е.А. 360
ВЛИЯНИЕ 2D НАНОУГЛЕРОДОВ НА ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ СИЛИКОНОВЫХ РЕЗИН

Хавпачев М.А., Трофимчук Е.С. 361
БИОАКТИВНЫЕ НИТИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА С УСКОРЕННЫМИ СРОКАМИ РАЗЛОЖЕНИЯ

Хавпачев М.А., Трофимчук Е.С. 362
ДЕГРАДАЦИЯ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МОЛЕКУЛЯРНОГО ЙОДА

Ханкишиева Р.Ф. 363
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ В ВИДИМОЙ И УФ-ОБЛАСТЯХ СПЕКТРА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДОЗЫ ОБЛУЧЕНИЯ

Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Ялхороева М.А., Парчиева М.М., Султыгова З.Х., Инаркиева З.И., Бесланеева З.Л. 364
КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА

Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Парчиева М.М., Ялхороева М.А., Султыгова З.Х., Инаркиева З.И., Бесланеева З.Л. 365
НЕКОТОРЫЕ ЭКСЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА И ПРОСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ОЛИГОЭФИРОВ

Харламова К.И., Максимова Ю.М. 366
ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРОВ НАПОЛНЕННЫХ КРУПНЫМИ И МАКРОЧАСТИЦАМИ

Холхоев Б.Ч., Шалыгина Т.А., Матвеев З.А., Воронина С.Ю., Бурдуковский В.Ф. 367
АЛИФАТИЧЕСКИЕ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛЫ – НОВЫЙ КЛАСС ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

Хрусталев А.Н., Елчуева А.Д. 368
РАЗРАБОТКА ТИОУРЕТАНЭПОКСИДНОГО ГЕРМЕТИКА ДЛЯ СТЕКЛОПАКЕТОВ

Цегельская А.Ю., Семенова Г.К., Кузнецов А.А., Абрамов И.Г. 369
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИИМИДОВ С РАЗНОЙ МИКРОСТРУКТУРОЙ ЦЕПИ, СОДЕРЖАЩИХ ЗВЕНЬЯ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ И МОНОМЕРА АВ

Целищев Ю.Г., Нечаев А.И., Аверкина А.С. 370
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И РЕЖИМОВ ТЕЧЕНИЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЛИГОМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ

Цыганков П.Ю., Абрамов А.А., Окишева М.К., Меньшутина Н.В. 371
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ «ЧЕРНИЛ» ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССА 3D-ПЕЧАТИ ВЯЗКИМИ МАТЕРИАЛАМИ

Черняев Д.А., Джалмуханова А.С., Карпов С.В., Бадамшина Э.Р. 372
ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ МОЧЕВИНООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ ВОДОДИСПЕРСИОННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОЛИГОИЗОЦИАНУРАТОВ ИЗОФОРОНДИИЗОЦИАНАТА

Чирятьева А.Е., Ваганов Г.В., Мягкова Л.А., Нестерова А.С., Иванькова Е.М., Попова Е.Н., Елоховский В.Ю., Юдин В.Е., Светличный В.М. 373
ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО НЕТКАНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРИМИДОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

Чукавин Н.Н., Столяров А.Ф., Попов А.Л. 374
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ МИКРОКАПСУЛЫ ДЛЯ ТЕРАНОСТИКИ

Шайхутдинова З.М., Паширова Т.Н., Мансурова М.Н., Казакова Р.Р., Шамбазова Д.Н., Богданов А.В., Татаринов Д.А., Массон П. 375
ФЕРМЕНТСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРСОМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ПРО-ПИЛЕНСУЛЬФИДА КАК НАНОРЕАКТОРЫ ДЛЯ IN VIVO ДЕТОКСИКАЦИИ ПАРАОКСОНА

Шалгунов С.И. 376
ОСОБЕННОСТИ ПРОЕКТИРОВАНИЯ И ИЗГОТОВЛЕНИЯ РАДИОПРОЗРАЧНЫХ ОБТЕКАТЕЛЕЙ И УКРЫТИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Шалыгина Т.А., Тоньшина А.В. 377
ВЛИЯНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ НАПОЛНИТЕЛЯ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА И КАРБИДА КРЕМНИЯ

Шарафутдинов К.Б., Кашеварова Г.Г. 378
ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО СУПЕРАБСОРБИРУЮЩЕГО ПОЛИМЕРА

Джафаров В.Д., Шарифова М.Т., Гаджиева Э.М., Гасанов С.Л., Асланова З.А. 379
ГИПСОНАПОЛНЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Калмыкова Г.З., Жанситов А.А., Слонов А.Л., Беев А.А., Хаширова С.Ю. 380
РАЗРАБОТКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ АППРЕТОВ ДЛЯ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРИМИДА

Шашков Д.И., Малышко В.В., Моисеев А.В. 381
ВЛИЯНИЕ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ЗАМОРОЗКИ НА ДИНАМИКУ НАНОКЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ И ПОЛИЭФИРНЫХ ВОЛОКОН

Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Еселевич Д.А., Конюкова А.В. 382
РОЛЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

Шершнев В.А., Шершнева И.Н., Васильев А.Л., Кнерельман Е.И., Бабкина О.Н., Джардималиева Г.И. 383
МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Шершнева И.Н., Шершнев В.А., Джардималиева Г.И. 384
МОДИФИЦИРОВАНИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ ПОЛИМЕРНЫМИ АППРЕТАМИ И ИОНИЗИРУЮЩИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Шестаков А.А., Злобина В.Н., Баннов А.Г. 385
ВЛИЯНИЕ ДОБАВЛЕНИЯ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ВОДОПОГЛОЩЕНИЕ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ

Шестакова Д.О., Санькова Н.Н., Пархомчук Е.В. 386
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУПП ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОСФЕР КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ И ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ

Шибанова А.В., Цобкалло Е.С. 387
ВОЛОКНИСТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Широкова Л.Н., Александрова В.А., Бессонов И.В. 388
БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ Ag/Cu В МАТРИЦЕ КАРБОКСИМЕТИЛХИТИНА

Шихова А.М., Добродумов А.В., Гофман И.В., Нащекина Ю.А., Воинова В.В., Жданов А.П., Коржикова-Влах Е.Г., Степанова М.А. 389
БИОСОВМЕСТИМЫЕ И БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КОСТНОЙ ТКАНИ И ЛЕЧЕНИЯ ОСТЕОСАРКОМ

Хайбуллова К.М., Закирова Л.Ю., Шишкина Н.Н. 390
ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГО-ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ РЕЗИН С ДОБАВКАМИ НА ОСНОВЕ БЛОКИРОВАННЫХ ИЗОЦИАНАТОВ

Шляпцева М.Д., Горбатова В.Н., Антонюк С.Н., Гордеева И.В., Любимов Е.Ю. 391
О РОЛИ СЕРЫ КАК МОДИФИКАТОРА ПОЛИМЕРНО-БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Шурпик Д.Н., Александрова Ю.И., Махмутова Л.И., Ахмедов А.А., Мостовая О.А., Стойков И.И. 392
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПИЛЛАР[5]АРЕНОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ БИОМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Эксакусто П.О., Захарова Д.В., Локьяева З.А., Полежаев А.В. 393
ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕСЯ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ АДДУКТОВ РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА МАЛЕИМИДОВ С ФУРАНАМИ

Эльчепарова С.А., Хаширова С.Ю., Татрокова И.А., Татрокова А.А. 394
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА ИОНОВ ЛАНТАНИДА С ФТОРХИНОЛОНОМ

Ялхороева М.А., Парчиева М.М., Инаркиева З.И., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. 395
ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНСУЛЬФИДЫ

Ялхороева М.А., Парчиева М.М., Инаркиева З.И., Бесланеева З.Л., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. 396
ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНСУЛЬФИДЫ НА ОСНОВЕ 1,1-ДИХЛОР-2,2-ДИ(4-ОКСИФЕНИЛ)ЭТИЛЕНА

Ялхороева М.А., Парчиева М.М., Инаркиева З.И., Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Барокова Е.Б. 397
ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА

Яналиева Л.Р., Шулевич Ю.В. 398
МАТРИЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИОННЫХ МОНОМЕРОВ НА ЛИПОСОМАХ КАК МЕТОД ИХ СТАБИЛИЗАЦИИ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Зюзин А.М., Янцен Н.В., Карпеев А.А., Горбунова И.А. 399
ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА МАТРИЦЫ И ТИПА НАПОЛНИТЕЛЯ НА ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗА-ВИСИМОСТИ УДЕЛЬНОГО СО-ПРОТИВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

АЛФАВИТНЫЙ СПИСОК АВТОРОВ

Фамилия И.О.	Стр.	Фамилия И.О.	Стр.	Фамилия И.О.	Стр.	Фамилия И.О.	Стр.
Абаимова К.А.	3	Андреев С.В.	25	Бажева Р.Ч.	397	Богданов Н.П.	142
Абалов И.В.	103	Андреев С.В.	312	Баженов С.Д.	38	Богданова Е.С.	304
Абалымов А.А.	4	Андреева А.В.	26	Баженов С.Д.	53	Богданова Л.М.	65
Абашин М.И.	344	Андреева А.В.	40	Байков А.В.	39	Богданова Л.М.	293
Абдикаримов М.Н.	5	Аникина В.А.	126	Баймуратова Р.К.	26	Бойцов Е.П.	49
Абдикаримов М.Н.	349	Анненков В.В.	129	Баймуратова Р.К.	40	Бойцова Е.Л.	50
Абдуллин А.Р.	6	Анохин Д.В.	8	Баймуратова Р.К.	76	Бокатый А.Н.	117
Абрамов А.А.	7	Анохин Д.В.	14	Бакеева И.В.	89	Бокерия Л.А.	248
Абрамов А.А.	371	Анохин Д.В.	27	Балашов М.С.	11	Бокерия Л.А.	254
Абрамов И.Г.	369	Анохин Д.В.	33	Балашов М.С.	41	Большакова А.В.	269
Абукаев А.Ф.	8	Анохин Д.В.	169	Балынин А.В.	38	Большунова Е.А.	360
Абукаев А.Ф.	27	Анохин Д.В.	208	Банин Е.П.	178	Бондарь М.А.	51
Абукаев А.Ф.	270	Анохин Д.В.	270	Баннов А.Г.	42	Борисенко Д.Ю.	52
Абушахманова З.Р.	128	Анохин Д.В.	272	Баннов А.Г.	385	Борисов И.Л.	53
Аверин А.А.	108	Анохина Т.С.	28	Баранова А.Е.	43	Борисов И.Л.	54
Аверкина А.С.	370	Анохина Т.С.	54	Бардакова К.Н.	63	Борисов И.Л.	55
Авилова С.М.	9	Анохина Т.С.	55	Бардакова К.Н.	66	Борисов И.Л.	77
Агамалиев З.З.	85	Анохина Т.С.	111	Барокова Е.Б.	259	Борисов И.Л.	78
Агамалиев З.З.	88	Антипов Ю.В.	265	Барокова Е.Б.	260	Борисов И.Л.	111
Агеева Т.А.	237	Антипова В.Н.	24	Барокова Е.Б.	261	Борисов И.Л.	211
Агеенков А.Д.	10	Антипова К.Г.	29	Барокова Е.Б.	397	Борисов О.В.	56
Адвахова Д.Ю.	11	Антонюк С.Н.	277	Барыкин А.В.	255	Борисова М.Э.	148
Адвахова Д.Ю.	12	Антонюк С.Н.	391	Батрева Т.Г.	324	Борисова М.Э.	149
Аджиева О.А.	13	Апрятина К.В.	165	Баурова Н.И.	44	Боровикова Л.Н.	158
Азизов А.С.	84	Апрятина К.В.	228	Бахтин Д.С.	38	Бородина Е.В.	64
Азизова А.С.	144	Арчелков В.Б.	159	Бахтин Д.С.	210	Бородулин А.С.	57
Аккуратов А.В.	14	Асадов Э.Г.	338	Беев А.А.	380	Борукаев Т.А.	58
Аккуратов А.В.	33	Асанов И.П.	45	Безгин Д.А.	309	Борукаев Т.А.	59
Аккуратов А.В.	183	Асланова З.А.	379	Бекмурзова А.С.	241	Бояндин А.Н.	60
Аккуратов А.В.	272	Астапович К.А.	145	Белов Н.А.	20	Бояндин А.Н.	336
Акназаров С.Х.	296	Атласкина М.Е.	255	Белов Н.А.	45	Бредов Н.С.	61
Аксенова Н.А.	15	Ахатов И.Ш.	110	Белов Н.А.	46	Бровкина М.А.	62
Акулова М.В.	325	Ахкямова А.Ф.	33	Белов Н.А.	309	Буинов А.С.	63
Александров А.Е.	108	Ахмедов А.А.	392	Беляева А.А.	47	Буй Л.М.	146
Александрова В.А.	388	Ахметшина М.Б.	25	Беркович А.К.	191	Буйко О.В.	64
Александрова Ю.И.	392	Ачох А.Р.	34	Бермешев М.В.	19	Букичев Ю.С.	65
Алексанова А.А.	16	Ачох А.Р.	172	Бермешев М.В.	20	Букичев Ю.С.	293
Алентьев А.Ю.	17	Бабкин А.В.	217	Бермешев М.В.	21	Букреева Т.В.	225
Алентьев А.Ю.	18	Бабкин А.В.	242	Бермешев М.В.	230	Буланаева-Климова Н.Ю.	164
Алентьев А.Ю.	45	Бабкина О.Н.	383	Бесланеева А.Н.	48	Буланов Е.Н.	313
Алентьев А.Ю.	46	Бадамшина Э.Р.	150	Бесланеева З.Л.	36	Булатова Т.С.	218
Алентьев А.Ю.	309	Бадамшина Э.Р.	152	Бесланеева З.Л.	37	Булгаков Б.А.	281
Алентьев Д.А.	19	Бадамшина Э.Р.	153	Бесланеева З.Л.	260	Бурдуковский В.Ф.	63
Алентьев Д.А.	20	Бадамшина Э.Р.	372	Бесланеева З.Л.	364	Бурдуковский В.Ф.	66
Алентьев Д.А.	21	Бадикова А.Г.	35	Бесланеева З.Л.	365	Бурдуковский В.Ф.	367
Алехина Ю.А.	24	Бажева Р.Ч.	36	Бесланеева З.Л.	396	Бурин Д.А.	83
Алешин Д.Ю.	123	Бажева Р.Ч.	37	Бессонов И.В.	388	Бурмистров И.А.	225
Алиев Г.Ш.	22	Бажева Р.Ч.	259	Бессонова В.А.	60	Бурмистрова Н.А.	287
Алиева Р.В.	85	Бажева Р.Ч.	260	Бетина А.А.	218	Бурть Е.С.	328
Амарантов С.В.	23	Бажева Р.Ч.	261	Биличенко Ю.В.	307	Бурцев А.А.	298
Амиров А.А.	24	Бажева Р.Ч.	364	Биличенко Ю.В.	354	Бухарбаева Ф.У.	26
Амиров Р.Р.	86	Бажева Р.Ч.	365	Благинин С.И.	49	Быков Д.С.	67
Амиров Р.Р.	87	Бажева Р.Ч.	395	Бобрынина Е.В.	97	Быкова К.	351
Амиров Ф.А.	294	Бажева Р.Ч.	396	Богданов А.В.	375	Бычин Н.В.	285

Фамилия И.О.	Стр.	Фамилия И.О.	Стр.	Фамилия И.О.	Стр.	Фамилия И.О.	Стр.
Ваганов Г В.	337	Волкова Н.Н.	65	Голубков С.С.	96	Демьянова Е.В.	117
Ваганов Г.В.	68	Вольнова Д.В.	79	Голухова Е.З.	248	Денисова Ю.И.	13
Ваганов Г.В.	69	Воронин Д.В.	271	Голухова Е.З.	254	Дериков Я.И.	180
Ваганов Г.В.	111	Воронина Н.С.	80	Гончаренко Д.В.	97	Дерябин К.В.	221
Ваганов Г.В.	112	Воронина С.Ю.	75	Горбатова В.Н.	391	Дерябин К.В.	262
Ваганов Г.В.	113	Воронина С.Ю.	81	Горбачев С.А.	98	Джалилов А.Т.	157
Ваганов Г.В.	278	Воронина С.Ю.	82	Горбунова И.А.	399	Джалмуханова А.С.	153
Ваганов Г.В.	280	Воронина С.Ю.	367	Горбунова И.Ю.	175	Джалмуханова А.С.	192
Ваганов Г.В.	373	Воротынцев А.В.	255	Горбунова М.А.	8	Джалмуханова А.С.	257
Вайтусёнок А.А.	359	Воротынцев И.В.	255	Горбунова М.А.	27	Джалмуханова А.С.	372
Валийева С.А.	294	Ворошилов Ф.А.	45	Горбунова М.О.	166	Джардималиева Г.И.	26
Валуев Л.И.	100	Вторенко Е.А.	51	Горбунова М.С.	313	Джардималиева Г.И.	40
Ванчугова Л.В.	100	Ву Т.Х.Н.	229	Гордеева И.В.	391	Джардималиева Г.И.	65
Варфоломеев М.А	333	Вывденко Д.А.	316	Горелышева Л.А.	118	Джардималиева Г.И.	127
Варьян И.А.	70	Вялов А.И.	195	Горкуша Г.В.	99	Джардималиева Г.И.	293
Василевская В.В.	71	Гаврилова И.И.	244	Горшкова М.Ю.	100	Джардималиева Г.И.	383
Василевский В.П.	210	Гаджиева Э.М.	379	Горшкова Р.М.	101	Джардималиева Г.И.	384
Василевский В.П.	211	Галиновский А.Л.	344	Горшкова Р.М.	323	Джафаров В.Д.	379
Васильев А.Л.	383	Галкин С.В.	83	Горячева О.А.	102	Джуринский Д.В.	110
Васильева С.Ю.	202	Галынская К.С.	84	Гофман И.В.	103	Диденко А.Л.	111
Васильева С.Ю.	342	Гареев А.Р.	12	Гофман И.В.	130	Диденко А.Л.	112
Васинкина Е.Ю.	72	Гаркушина И.С.	158	Гофман И.В.	389	Диденко А.Л.	113
Васюков В.М.	301	Гаркушина И.С.	231	Гребеник Е.А.	63	Диденко А.Л.	148
Вафина А.Р.	352	Гарманов В.Н.	118	Григорьев Т.Е.	29	Диденко А.Л.	149
Верясова Н.Н.	63	Гаршинина А.В.	291	Григорьев Т.Е.	200	Диденко А.Л.	280
Веселов М.М.	225	Гасанов А.А.	107	Григорьева А.О.	73	Дидух-Шадрина С.Л.	114
Вилесов А.Д.	278	Гасанов С.Л.	379	Григорьева А.О.	74	Димиев А.М.	86
Виноградова С.С.	333	Гасилова Е.Р.	117	Григорьева А.О.	104	Димиев А.М.	87
Винокуров В.А.	271	Гасымова Ф.И.	85	Григорьева А.О.	190	Дмитриева Е.С.	28
Вихирева А.Д.	73	Гатауллина Р.М.	86	Григорьева А.О.	341	Добровольская И.П.	124
Власов А.М.	74	Гатауллина Р.М.	87	Григорьева Е.А.	105	Добровольская И.П.	141
Власов А.Ю.	82	Гатин А.К.	135	Григорьева Т.А.	322	Добровольская И.П.	149
Власов В.В.	75	Гафарова Э.Р.	63	Григорян Э.С.	100	Добровольская И.П.	337
Власов В.В.	81	Гейдарли Г.З.	88	Гришин Д.Ф.	3	Добродумов А.В.	117
Власова Е.Н.	130	Генералова Ю.Э.	324	Гришин Д.Ф.	106	Добродумов А.В.	389
Власова Е.Н.	148	Герасенкова А.И.	89	Гришин И.Д.	133	Долбин И.В.	203
Вознюк А.А.	12	Герасимова А.В.	217	Гришин И.Д.	161	Долбин И.В.	204
Возняк А.И.	19	Герасимова В.М.	137	Гришин Р.А.	134	Долбин И.В.	300
Возняковский А.П.	360	Герасимова Е.В.	90	Груздева М.А.	188	Доронин Ф.А.	115
Воинова В.В.	389	Гервальд А.Ю.	22	Грушевенко Е.А.	38	Доронин Ф.А.	116
Войтик А.Е.	76	Гервальд А.Ю.	41	Грушевенко Е.А.	53	Драчук А.О.	273
Волков А.В.	17	Гервальд А.Ю.	52	Грушевенко Е.А.	77	Дресвянина Е.Н.	141
Волков А.В.	28	Гервальд А.Ю.	143	Грушевенко Е.А.	78	Дресвянина Е.Н.	337
Волков А.В.	38	Гервальд А.Ю.	216	Губанова Г.Н.	130	Дубашинская Н.В.	117
Волков А.В.	53	Гервальд А.Ю.	264	Губарев А.С.	219	Дубровский Я.А.	117
Волков А.В.	54	Герман С.В.	4	Гурбанлы У.Р.	107	Дударева Т.В.	118
Волков А.В.	55	Гец Д.С.	232	Гурьева Л.Л.	270	Дударева Т.В.	277
Волков А.В.	77	Гильман А.Б.	135	Гурьянов Е.И.	240	Егоров Е.Н.	119
Волков А.В.	78	Глебенкова В.В.	91	Гусарова Е.А.	108	Ежов А.А.	180
Волков А.В.	111	Гнездилов Д.О.	333	Гусев Е.В.	237	Елисеев И.Е.	232
Волков В.В.	54	Говорун Е.Н.	92	Давыдов Д.В.	172	Елохин И.В.	120
Волков В.В.	77	Годзишевская А.А.	93	Даниловцева Е.Н.	129	Елоховский В.Ю.	68
Волков В.В.	78	Гойда А.И.	94	Даутов С.С.	110	Елоховский В.Ю.	69
Волков В.С.	232	Голдаев А.Н.	233	Двилис Э.С.	45	Елоховский В.Ю.	112
Волков Д.А.	200	Голубев А.А.	95	Демина В.А	109	Елоховский В.Ю.	280
Волкова И.Ф.	100	Голубев Я.В.	216	Демина О.А.	353	Елоховский В.Ю.	373

Фамилия И.О.	Стр.	Фамилия И.О.	Стр.	Фамилия И.О.	Стр.	Фамилия И.О.	Стр.
Елсуфьев Е.В.	64	Зорин И.М.	136	Кадников М.В.	359	Князева Н.А.	133
Елчуева А.Д.	121	Зорин И.М.	359	Кадыкова Ю.А.	72	Князева Н.А.	161
Елчуева А.Д.	297	Зубова Н.Г.	137	Казакова Р.Р.	375	Кобыхно И.А.	162
Елчуева А.Д.	368	Зуев В.В.	98	Казарина О.В.	255	Ковалев М.В.	193
Ельчищева Н.В.	122	Зюзин А.М.	151	Калганова С.Г.	72	Ковалева В.В.	178
Емельянов С.В.	182	Зюзин А.М.	399	Калинин К.Т.	318	Ковальчук Н.О.	305
Емельянов Ю.Л.	145	Иванов А.Г.	111	Калинина М.А.	108	Ковылин Р.С.	163
Ермолаев Г.А.	232	Иванов А.Г.	113	Калмыков Д.О.	38	Когут Д.М.	164
Ертилецкая Н.Л.	60	Иванов В.К.	167	Калмыкова Г.З.	380	Кожемова К.Р.	315
Есанкулова М.Х.	256	Иванов Д.А.	8	Калугина М.С.	223	Козлов Г.В.	300
Еселевич Д.А.	382	Иванов Д.А.	14	Камалиев И.Ф.	147	Козлова О.В.	134
Еськова М.А.	123	Иванов Д.А.	27	Камалов А.М.	148	Козлова О.В.	295
Жанситов А.А.	55	Иванов Д.А.	33	Камалов А.М.	149	Козушкин А.Д.	165
Жанситов А.А.	380	Иванов Д.А.	169	Каменева С.В.	283	Колбе К.А.	149
Жармагамбетова А.К.	26	Иванов Д.А.	208	Канаева Н.С.	247	Колдаева Т.Ю.	168
Жданов А.П.	389	Иванов Д.А.	249	Капашаров А.Т.	76	Коленченко А.А.	307
Жинжило В.А.	127	Иванов Д.А.	272	Капашаров А.Т.	150	Колесникова В.Г.	24
Жулина Е.Б.	56	Иванова О.А.	138	Карамов Д.Д.	142	Колесникова Н.Н.	105
Журавская О.Н.	91	Иванченко А.В.	139	Карпеев А.А.	151	Колесникова Т.С.	166
Заболоцкий В.И.	196	Иванькова Е.М.	68	Карпеев А.А.	399	Колманович Д.Д.	167
Заболоцкий В.И.	305	Иванькова Е.М.	111	Карпов И.В.	355	Колосков С.А.	168
Завражных Н.А.	124	Иванькова Е.М.	112	Карпов С.В.	152	Кольцов Н.И.	202
Загребина Т.А.	125	Иванькова Е.М.	124	Карпов С.В.	153	Кольцов Н.И.	342
Зайцев С.Д.	73	Иванькова Е.М.	140	Карпов С.В.	192	Комов Е.В.	169
Зайцев С.Д.	74	Иванькова Е.М.	141	Карпов С.В.	257	Коннова Г.Н.	170
Зайцев С.Д.	104	Иванькова Е.М.	149	Карпов С.В.	372	Кононенко Н.А.	62
Зайцев С.Д.	190	Иванькова Е.М.	205	Карпова Е.А.	327	Кононенко Н.А.	353
Зайцев С.Д.	341	Иванькова Е.М.	278	Кастро Д.	154	Кононова С.В.	130
Закирова Д.Р.	6	Иванькова Е.М.	280	Катария Я.В.	155	Константинова П.А.	337
Закирова Л.Ю.	390	Иванькова Е.М.	373	Катария Я.В.	156	Консурова С.А.	10
Замятина Е.А.	126	Игнатов А.В.	226	Катасонова А.П.	244	Конюкова А.В.	382
Зарезин Д.П.	20	Игнатов А.В.	334	Кашеварова Г.Г.	378	Коптелов А.А.	171
Зарипова Ю.Ф.	333	Игнатов А.В.	339	Кашпарова В.П.	155	Коржикова-Влах Е.Г.	47
Зарубин Д.М.	255	Игнатова Н.А.	154	Кашпарова В.П.	156	Коржикова-Влах Е.Г.	389
Зарубина А.О.	127	Игонченкова К.Е.	151	Кашпарова В.П.	160	Коржов А.Н.	172
Захаров М.С.	128	Ильясов В.Х.	142	Кашурин А.И.	351	Коржов А.Н.	196
Захарова Д.В.	198	Илющенко А.К.	318	Кибкало А.А.	273	Коржов А.Н.	305
Захарова Д.В.	393	Инаркиева З.И.	36	Киёмов Ш.Н.	157	Коркунова О.С.	66
Захарова Н.В.	129	Инаркиева З.И.	37	Киппер А.И.	158	Корниенко П.В.	317
Захарова Н.В.	130	Инаркиева З.И.	259	Киреев В.В.	61	Корсунский А.М.	173
Захарьевич Д.А.	201	Инаркиева З.И.	260	Киреев В.В.	354	Косенко Е.А.	174
Зверев А.Е.	131	Инаркиева З.И.	261	Кириченко С.О.	233	Костин А.Ю.	76
Зверев С.А.	25	Инаркиева З.И.	364	Киршанов К.А.	52	Костина Ю.В.	45
Зверьков Н.А.	311	Инаркиева З.И.	365	Кирьянов А.А.	162	Костромина Н.В.	175
Звягина А.И.	108	Инаркиева З.И.	395	Киселёв Н.В.	209	Котелкова Е.О.	360
Зеленин А.Д.	217	Инаркиева З.И.	396	Кисельков Д.М.	122	Котельникова Н.Е.	222
Зеленская А.А.	267	Инаркиева З.И.	397	Китиева Л.И.	58	Кочкина Н.Е.	176
Зеленцов М.Д.	132	Ионкина М.Н.	295	Клинков В.А.	159	Кошелева Н.В.	63
Зелинский С.Н.	129	Исаев А.Н.	75	Клушин В.А.	156	Красильников В.Н.	382
Зимин К.С.	86	Исламова Р.М.	221	Клушин В.А.	160	Красова А.С.	177
Зимин К.С.	87	Исламова Р.М.	262	Клушин В.А.	267	Красоткина И.А.	118
Зимина А.М.	133	Исмайлов Д.А.	143	Клюев М.В.	183	Красоткина И.А.	277
Зимнуров А.Р.	134	Исмайлов Д.А.	264	Клячко Н.Л.	225	Крашенинников С.В.	29
Зиновьев А.В.	135	Исмайлова П.И.	144	Кнерельман Е.И.	76	Крашенинников С.В.	178
Злобина В.Н.	42	Кабанов Д.М.	145	Кнерельман Е.И.	383	Криксин Ю.А.	180
Злобина В.Н.	385	Кабанов Д.М.	146	Князева Е.С.	117	Критченков А.С.	93

Фамилия И.О.	Стр.	Фамилия И.О.	Стр.	Фамилия И.О.	Стр.	Фамилия И.О.	Стр.
Криуличев И.П.	3	Ларин Д.Е.	92	Малаховский С.С.	175	Мирошников В.С.	168
Крупнин А.Е.	29	Ларионова Т.В.	97	Малкин А.Я.	186	Мирошниченко А.С.	221
Крупнин А.Е.	178	Ларионова Т.В.	159	Малков Г.В.	76	Мирошниченко А.С.	262
Крупнин А.Е.	179	Латыпов О.Р.	51	Малков Г.В.	150	Михаилиди А.М.	222
Крупнин А.Е.	318	Лачинов А.Н.	142	Малков Г.В.	152	Михайлов И.В.	56
Крутских Д.В.	10	Лебедев О.А.	190	Малков Г.В.	276	Михайлова Н.А.	240
Кубалова Л.М.	241	Лебедева Г.К.	130	Малышко В.В.	381	Михайловская А.П.	120
Кудайбергенов К.К.	296	Лебедева И.О.	56	Мамаев Н.Н.	162	Михайловская А.П.	223
Кудрявцев В.В.	111	Левада Е.В.	24	Мамардашвили Г.М.	206	Михайлюк А.Е.	224
Кудрявцев В.В.	113	Леднева П.А.	191	Мамардашвили Н.Ж.	207	Михеев А.В.	225
Кудрявцев Я.В.	13	Лезина Е.А.	192	Мамедов Д.Ш.	144	Мовлайев И.Г.	294
Кудрявцев Я.В.	180	Лезов А.А.	219	Мамедов Ш.М.	144	Мозгин С.А.	226
Кузнецов А.А.	135	Лентюгов Д.В.	197	Мамедов Ш.М.	294	Моисеев А.В.	381
Кузнецов А.А.	181	Леонтьева Я.В.	193	Мамедова Г.А.	294	Молокитина Н.С.	273
Кузнецов А.А.	309	Липин В.А.	132	Манахов В.А.	244	Молчанов Д.В.	227
Кузнецов А.А.	328	Липин В.А.	194	Мансуров З.А.	296	Монахова К.З.	328
Кузнецов А.А.	369	Липин В.А.	263	Мансурова М.Н.	375	Монина А.П.	228
Кузнецов В.А.	182	Липин В.А.	268	Марамыгина Е.С.	188	Морозкина С.Н.	229
Кузнецов Д.А.	111	Липин В.А.	356	Марков Д.А.	239	Морозкина С.Н.	324
Кузнецов Д.А.	113	Литвинова Л.С.	243	Маркова С.Ю.	78	Морозов О.С.	139
Кузнецов И.Е.	14	Литосов Г.Э.	99	Мартынов Л.Ю.	312	Морозов О.С.	230
Кузнецов И.Е.	33	Лихачев А.В.	240	Мартьянова А.В.	246	Морозов О.С.	281
Кузнецов И.Е.	183	Лихачев А.И.	239	Марясевская А.В.	208	Морозова П.Ю.	231
Кузнецов И.Е.	272	Лобан О.И.	193	Маслов А.А.	255	Морозова С.М.	47
Кузнецов Н.М.	178	Лобан О.И.	195	Массон П.	375	Морозова С.М.	96
Кузнецова Д.А.	184	Лобан О.И.	306	Масталыгина Е.Е.	209	Морозова С.М.	123
Кузнецова Ю.Л.	125	Ловская Д.Д.	234	Масталыгина Е.Е.	258	Морозова С.М.	232
Кузуб Л.И.	65	Лодыгина В.П.	153	Матвеев А.А.	171	Морозова С.М.	332
Кузьмина Н.С.	185	Лодыгина В.П.	257	Матвеев Д.Н.	55	Москалюк О.А.	79
Кузьмина Н.С.	286	Лоза Н.В.	62	Матвеев Д.Н.	210	Москалюк О.А.	140
Кукаркина Н.В.	278	Лоза С.А.	172	Матвеев Д.Н.	211	Москалюк О.А.	205
Куклева А.С.	277	Лоза С.А.	196	Матвеев З.А.	66	Москалюк О.А.	227
Куличихин В.Г.	186	Лоза С.А.	305	Матвеев З.А.	367	Москалюк О.А.	233
Куличихин В.Г.	216	Лоза Ю.С.	197	Матюнин А.Н.	119	Московский М.Н.	275
Кульков А.А.	265	Лозинский В.И.	89	Махмутова Л.И.	212	Мостовая О.А.	392
Курасова М.Н.	93	Локьяева З.А.	198	Махмутова Л.И.	392	Мочалова М.С.	234
Курбатов В.Г.	35	Локьяева З.А.	393	Мациенко А.В.	82	Мочальский В.Б.	146
Курбатов В.Г.	95	Лосев А.В.	199	Машуков Н.И.	213	Мошелев А.В.	142
Курбатов В.Г.	183	Лосев В.Н.	64	Машуков Н.И.	214	Музыка С.С.	235
Курбатов В.Г.	187	Лосев В.Н.	114	Машуков Н.И.	215	Мукожева Р.А.	236
Курбатов В.Г.	188	Лузина Е.В.	316	Медведева С.С.	216	Мусаев Ю.И.	315
Курбатов В.Г.	288	Луканина К.И.	200	Мельников С.С.	172	Мусаева Э.Б.	315
Курданова Ж.И.	380	Луконина О.А.	240	Меметов Н.Р.	217	Мусов Х.В.	346
Куркина Е.А.	40	Лунев И.В.	19	Меметова А.Е.	217	Мухин И.С.	221
Курносов Д.А.	242	Лунева О.В.	351	Меметова А.Е.	242	Мухин И.С.	262
Курочкин М.А.	4	Лупицкая Ю.А.	201	Менсов С.Н.	279	Мягкова Л.А.	69
Курьянова А.С.	63	Львова Е.О.	202	Меньшутина Н.В.	7	Мягкова Л.А.	113
Курьянова А.С.	330	Любимов Е.Ю.	277	Меньшутина Н.В.	234	Мягкова Л.А.	243
Кутузов К.А.	211	Любимов Е.Ю.	391	Меньшутина Н.В.	371	Мягкова Л.А.	278
Кяров А.А.	214	Магомедов Г.М.	300	Мерекалов А.С.	180	Мягкова Л.А.	373
Кяров А.А.	236	Магомедов Гас.М.	203	Мерещенко А.С.	218	Набойщикова Н.А.	237
Кяюхкё Я.	132	Магомедов Гус.М.	204	Мещерякова Г.П.	79	Навроцкий А.В.	67
Лавлинская М.С.	298	Макарова Л.А.	24	Микушева Н.Г.	219	Нагиева М.В.	85
Лавлинская М.С.	331	Максимова Ю.М.	366	Мильто В.И.	220	Нагиева М.В.	88
Лаишевкина С.Г.	189	Маламатов А.Х.	58	Минеева К.О.	84	Назаров В.Г.	115
Лаптий П.В.	160	Малафеев К.В.	205	Миронов Е.Б.	246	Назаров В.Г.	116

Фамилия И.О.	Стр.	Фамилия И.О.	Стр.	Фамилия И.О.	Стр.	Фамилия И.О.	Стр.
Назарова А.А.	238	Олехнович Р.О.	253	Петров А.О.	152	Попова Е.Н.	111
Насакин О.Е.	202	Олихова Ю.В.	175	Петров А.О.	276	Попова Е.Н.	112
Насакин О.Е.	342	Олихова Ю.В.	193	Петрова Ю.А.	268	Попова Е.Н.	113
Наумова Ю.А.	277	Олихова Ю.В.	195	Пигарева В.А.	269	Попова Е.Н.	149
Нащекин А.В.	239	Олихова Ю.В.	306	Пиденко П.С.	287	Попова Е.Н.	205
Нащекин А.В.	240	Ольвера Берналь Р.А.	253	Пиденко С.А.	287	Попова Е.Н.	243
Нащекина Ю.А.	117	Ольхов А.А.	105	Пикалов Е.С.	270	Попова Е.Н.	278
Нащекина Ю.А.	239	Ольхов А.А.	350	Пикалова Т.М.	311	Попова Е.Н.	280
Нащекина Ю.А.	240	Омельянчик А.С.	24	Пирцул А.Е.	271	Попова Е.Н.	373
Нащекина Ю.А.	280	Орлова А.А.	248	Пирязев А.А.	14	Попова Н.Р.	126
Нащекина Ю.А.	389	Орлова А.А.	254	Пирязев А.А.	33	Попова Н.Р.	167
Нгуен Хоанг Тхань.	252	Орлова А.М.	309	Пирязев А.А.	272	Попок В.Н.	284
Неверовская А.Ю.	360	Оробьёва А.С.	114	Пискарев М.С.	135	Попок В.Н.	285
Неёлова О.В.	241	Осипенко А.А.	231	Пичкунов Н.	41	Портнова С.В.	185
Некрасова Т.Н.	243	Осовская И.И.	43	Платонова Е.О.	123	Портнова С.В.	286
Некрасова Т.Н.	244	Отвагина К.В.	255	Платонова Е.О.	282	Посохова В.Ф.	61
Нескоромная Е.А.	217	Ошхунов М.М.	256	Плетнева К.А.	273	Пошвина Т.А.	268
Нескоромная Е.А.	242	Павельев Р.С.	333	Плешков Л.В.	39	Пошвина Т.А.	356
Нестеров В.Н.	304	Павленко С.А.	92	Плиско Т.В.	328	ПошвинаТ.А.	263
Нестерова А.С.	243	Павлов С.И.	239	Плуталова А.В.	216	Пресняков К.Ю.	287
Нестерова А.С.	373	Павловская М.В.	3	Погребняков П.В.	233	Прокопов Н.И.	11
Нестерова Н.А.	244	Паллаева Т.Н.	225	Подзорова М.В.	274	Прокопов Н.И.	84
Нестерова Н.А.	291	Панарин Е.Ф.	91	Подзорова М.В.	275	Прокопов Н.И.	216
Нечаев А.И.	80	Панарин Е.Ф.	244	Подрезов Г.А.	276	Прокопов Н.И.	308
Нечаев А.И.	370	Панарин Е.Ф.	291	Подшивалов А.В.	154	Пронина Ю.С.	3
Нечаусов С.С.	16	Панин Е.О.	257	Полежаев А.В.	47	Прохорова А.А.	185
Нечаусов С.С.	245	Панова Т.А.	241	Полежаев А.В.	96	Прошин П.И.	14
Низин Д.Р.	246	Пантюхов П.В.	258	Полежаев А.В.	123	Пугачёва Т.А.	187
Низин Д.Р.	247	Пархомчук Е.В.	316	Полежаев А.В.	198	Пугачёва Т.А.	288
Низина Т.А.	246	Пархомчук Е.В.	386	Полежаев А.В.	282	Пузатова А.В.	289
Низина Т.А.	247	Парчиева М.М.	36	Полежаев А.В.	332	Пузатова А.В.	326
Низова Н.В.	248	Парчиева М.М.	37	Полежаев А.В.	393	Пулялина А.Ю.	290
Низова Н.В.	254	Парчиева М.М.	259	Полоник В.Д.	277	Пушкарева Н.С.	291
Никитенко С.Л.	14	Парчиева М.М.	260	Полотнянщиков К.С.	278	Пыхтин А.А.	131
Никитина Е.А.	249	Парчиева М.М.	261	Полоцкая Г.А.	290	Пыхтин А.А.	292
Никифоров Р.Ю.	20	Парчиева М.М.	364	Полуштайцев Ю.В.	279	Рабенок Е.В.	293
Никифоров Р.Ю.	45	Парчиева М.М.	365	Поляков И.В.	68	Рагимова С.А.	294
Никифоров Р.Ю.	309	Парчиева М.М.	395	Поляков И.В.	280	Радченко И.Л.	68
Никишина А.Н.	66	Парчиева М.М.	396	Полякова Д.И.	281	Радыгин К.О.	108
Никольский В.Г.	118	Парчиева М.М.	397	Полякова П.М.	306	Раева А.Ю.	55
Никольский В.Г.	277	Паршина Е.К.	221	Пономарев А.Ф.	142	Разливалова С.С.	301
Новаков И.А.	224	Паршина Е.К.	262	Пономарев И.И.	17	Раскачнова М.В.	295
Новиков Г.Ф.	293	Пасечник К.А.	251	Пономарев И.И.	45	Расулов Ч.К.	85
Новикова С.П.	248	Пасичник Д.Н.	263	Пономарева П.Ф.	282	Расулов Ч.К.	88
Новикова С.П.	254	Патраев Е.В.	82	Попков М.А.	283	Расулов Ч.К.	107
Новокшонова Л.А.	115	Патроева А.В.	264	Попов А.А.	70	Рахимов И.Ф.	101
Новоселов Н.П.	101	Пахомов К.С.	265	Попов А.А.	105	Рахимова Б.У.	296
Новоселова М.В.	4	Пацаев Т.Д.	29	Попов А.А.	209	Резниченко Д.С.	121
Ножнин Н.А.	220	Паширова Т.Н.	375	Попов А.А.	258	Резниченко Д.С.	297
Носова А.О.	250	Пашкевич Д.С.	45	Попов А.А.	350	Резниченко С.В.	182
Обверткин И.В.	251	Пашкевич Д.С.	46	Попов А.В.	184	Репш В.Ю.	298
Озерин А.С.	224	Перевалов В.П.	168	Попов А.Л.	167	Ржевская Е.В.	299
Окишева М.К.	7	Перевязко И.Ю.	219	Попов А.Л.	374	Ризванова П.Г.	300
Окишева М.К.	371	Перепада М.В.	266	Попов Г.И.	124	Рогозина А.А.	171
Окотруб А.В.	45	Перепелицина Е.О.	35	Попов Г.И.	141	Родаев В.В.	301
Олехнович Р.О.	252	Петренко Д.С.	267	Попова Е.Н.	69	Родионова В.В.	24

Фамилия И.О.	Стр.	Фамилия И.О.	Стр.	Фамилия И.О.	Стр.	Фамилия И.О.	Стр.
Родыгин К.С.	302	Семенова Г.К.	369	Солдатов М.А.	10	Тарасов А.В.	220
Родыгин К.С.	314	Семенуха О.В.	81	Солдатов М.А.	327	Тарасов А.Е.	35
Роенко А.В.	13	Семенуха О.В.	82	Солдатова А.Е.	181	Тарасов В.П.	270
Рожкова Ю.А.	83	Семенча А.В.	159	Солдатова А.Е.	328	Тараченкова М.Н.	194
Розенцвет В.А.	303	Семина А.Ю.	319	Соловов Р.Д.	312	Тарусина К.А.	187
Розенцвет О.А.	304	Сенатулин Б.Р.	135	Соловьев А.А.	329	Татаринов Д.А.	375
Романюк Н.А.	172	Сеничев В.Ю.	266	Соловьев М.Ю.	25	Татрокова А.А.	48
Романюк Н.А.	196	Сеньчукова А.С.	290	Соловьева А.Б.	15	Татрокова А.А.	394
Романюк Н.А.	305	Сеньчукова А.С.	359	Соловьева А.Б.	330	Татрокова И.А.	394
Рохманка Т.Н.	77	Серхачева Н.С.	11	Солодов А.Н.	86	Темяшкин Е.А.	342
Рудакова А.В.	115	Серхачева Н.С.	84	Солодов А.Н.	87	Тепляков В.В.	135
Рудакова А.В.	116	Серхачева Н.С.	308	Сорокин А.В.	298	Терентьева Д.А.	327
Рудакова Н.А.	306	Серый П.В.	90	Сорокин А.В.	331	Терехова И.В.	176
Рузанов Д.О.	99	Сидельцев М.Е.	14	Софронова Е.Д.	194	Терешков А.Г.	343
Рыбалко М.В.	197	Сидельцев М.Е.	183	Спирин М.Г.	65	Терновских К.А.	344
Рыбина Г.В.	220	Симонов-Емельянов И.Д.	320	Станкевич Р.П.	278	Тертышная Ю.В.	128
Рыбян А.А.	307	Симонов-Емельянов И.Д.	348	Старанникова Л.Э.	21	Тертышная Ю.В.	274
Рыжиков К.А.	308	Симонова А.А.	321	Стаценко Т.Г.	232	Тертышная Ю.В.	275
Рыжих В.Е.	309	Симунин М.М.	81	Стаценко Т.Г.	332	Тиллаев А.Т.	157
Рытиков Г.О.	115	Синьков А.В.	49	Степанова М.А.	389	Тимашев П.С.	15
Рытиков Г.О.	116	Сироткина М.Ю.	239	Стойков И.И.	212	Тимашев П.С.	63
Рябкова О.А.	310	Сироткина М.Ю.	240	Стойков И.И.	238	Тимашев П.С.	66
Саблина Н.А.	303	Ситников П.А.	322	Стойков И.И.	392	Тимошина Ю.А.	345
Савинов С.С.	311	Скорик Ю.А.	117	Столяров А.Ф.	374	Ткачева Е.Н.	147
Савицкая И.С.	296	Скрылева Е.А.	135	Столярова Д.Ю.	29	Тлупов А.Ф.	346
Савраева Д.В.	312	Слизнева Т.Е.	325	Стопорев А.С.	333	Толочко О.В.	162
Садыкова О.В.	15	Слободинюк А.И.	122	Сторожук И.П.	198	Томс Р.В.	22
Саламов А.Х.	59	Слободинюк Д.Г.	122	Стрелова М.С.	129	Томс Р.В.	41
Саломатина Е.В.	119	Слободова Д.А.	101	Стрельников В.Н.	80	Томс Р.В.	52
Саломатина Е.В.	310	Слободова Д.А.	323	Стрельников В.Н.	122	Томс Р.В.	143
Саломатина Е.В.	313	Слонов А.Л.	55	Субханкулов Р.М.	334	Томс Р.В.	216
Салохединова Р.Р.	248	Слонов А.Л.	299	Султыгова З.Х.	36	Томс Р.В.	264
Салохединова Р.Р.	254	Слонов А.Л.	380	Султыгова З.Х.	364	Тоньшина А.В.	347
Самойленко Д.Е.	302	Смирнова В.Е.	111	Султыгова З.Х.	365	Тоньшина А.В.	377
Самойленко Д.Е.	314	Смирнова В.Е.	113	Суриков П.В.	335	Третьяков И.В.	96
Самойленко О.А.	146	Смирнова Л.А.	165	Суслов Д.Н.	205	Трифонова О.М.	147
Санакоева М.О.	315	Смирнова Л.А.	228	Сустаева К.С.	125	Тронев И.В.	283
Сандалов С.И.	119	Смирнова Л.А.	310	Суханова А.А	336	Трофимов А.Н.	39
Санькова Н.Н.	316	Смирнова Л.А.	313	Суханова А.А.	60	Трофимов Д.А.	348
Санькова Н.Н.	386	Смирнова М.Ю.	319	Сыбачин А.В.	269	Трофимчук Е.С.	138
Саразов А.В.	49	Смирнова Н.В.	141	Сыбачин А.В.	321	Трофимчук Е.С.	361
Сафонов А.Н.	317	Смирнова Н.В.	148	Сырцова Д.А.	45	Трофимчук Е.С.	362
Сахаров К.А.	25	Смирнова Н.В.	149	Сырцова Д.А.	46	Трошкин С.Н.	90
Сахаров К.А.	312	Смирнова О.Н.	228	Сырцова Д.А.	135	Трушина Д.Б.	225
Светличный В.М.	113	Смыслов Р.Ю.	243	Табачков А.А.	121	Тургумбаева Р.Х.	5
Светличный В.М.	243	Снетков П.П.	324	Табачков А.А.	297	Тургумбаева Р.Х.	349
Светличный В.М.	278	Соболев К.В.	24	Тагандурдыева Н.А.	337	Турусов Р.А.	39
Светличный В.М.	373	Созарукова М.М.	283	Тагиев К.О.	338	Тюбаева П.М.	209
Седельникова Ю.В.	130	Соколов В.И.	348	Тагиев О.Б.	338	Тюбаева П.М.	350
Седов И.А.	6	Соколов С.Е.	78	Тагильцев С.В.	339	Тян Н.С.	290
Седуш Н.Г.	109	Соколова А.Г.	325	Тамеев А.Р.	108	Уварова А.А.	234
Седуш Н.Г.	179	Соколова Л.В.	199	Тарабукина Е.Б.	177	Уклеев В.А.	232
Седуш Н.Г.	318	Соколова Ю.А.	325	Тарабукина Е.Б.	340	Ульянова Д.М.	303
Селяев В.П.	247	Сокольникова С.Р.	289	Таранец И.П.	115	Успенская М.В.	154
Семенов А.П.	333	Сокольникова С.Р.	326	Таранец И.П.	116	Успенская М.В.	229
Семенова Г.К.	181	Сокольская И.Б.	307	Таранкова К.А.	341	Успенская М.В.	250

Фамилия И.О.	Стр.
Успенская М.В.	252
Успенская М.В.	253
Успенская М.В.	324
Успенская М.В.	351
Устинова Т.П.	137
Устьянцева С.Н.	130
Уфлянд И.Е.	40
Уфлянд И.Е.	166
Ушаков А.В.	355
Ушмарин Н.Ф.	119
Фадин А.Ф.	356
Фазылова Д.И.	352
Фалина И.В.	197
Фалина И.В.	353
Фам Ван Тхуан	354
Фам К.З.	335
Фатеева М.А.	12
Фаттахова Э.Х.	317
Федоров Л.Ю.	355
Федорова К.А.	356
Федосеев В.Б.	357
Федосеев В.Б.	358
Федосеева Е.Н.	358
Федоскин И.А.	194
Федякова Н.В.	95
Фетин П.А.	136
Фетин П.А.	359
Фетина В.И.	359
Филатов С.Н.	61
Филатов С.Н.	307
Филева М.Н.	286
Филимонова Д.А.	238
Филиппов А.П.	177
Филиппов А.П.	340
Филоненко Е.М.	201
Финкельштейн Е.Ш.	20
Финкельштейн Е.Ш.	21
Финько А.В.	13
Фишер А.И.	244
Фомичева Е.Н.	51
Французова Ю.В.	360
Хавпачев М.А.	361
Хавпачев М.А.	362
Хайбуллова К.М.	390
Халков Д.Х.	101
Хамиев М.Д.	85
Ханкишиева Р.Ф.	363
Хараев А.М.	36
Хараев А.М.	37
Хараев А.М.	259
Хараев А.М.	260
Хараев А.М.	261
Хараев А.М.	364
Хараев А.М.	365
Хараев А.М.	395
Хараев А.М.	396
Хараев А.М.	397
Харламова К.И.	320
Харламова К.И.	366
Хаширова С.Ю.	55
Хаширова С.Ю.	150
Хаширова С.Ю.	299
Хаширова С.Ю.	380
Хаширова С.Ю.	394
Холзинева В.О.	272
Холхоев Б.Ч.	63
Холхоев Б.Ч.	66
Холхоев Б.Ч.	367
Хочуев И.Ю.	236
Хрусталев А.Н.	199
Хрусталев А.Н.	368
Цветков Н.В.	219
Цегельская А.Ю.	181
Цегельская А.Ю.	328
Цегельская А.Ю.	369
Целищев Ю.Г.	370
Целков Ю.А.	145
Цобкалло Е.С.	79
Цобкалло Е.С.	387
Цыганков П.Ю.	7
Цыганков П.Ю.	371
Цыпышева С.Н.	344
Чвалун С.Н.	109
Чвалун С.Н.	178
Чвалун С.Н.	179
Чвалун С.Н.	318
Черникова Е.В.	11
Черникова Е.В.	84
Черникова Е.В.	216
Черникова Е.В.	308
Чернышева А.И.	327
Черняев Д.А.	372
Чесноков С.А.	163
Чирков С.В.	45
Чирков С.В.	309
Чирятьева А.Е.	373
Чуев В.П.	61
Чукавин Н.Н.	374
Чурилина Е.В.	298
Шабунин А.С.	141
Шавкута Б.С.	63
Шайхутдинова З.М.	375
Шайымова Ю.Р.	86
Шайымова Ю.Р.	87
Шалгунов С.И.	348
Шалгунов С.И.	376
Шалыгин М.Г.	78
Шалыгина Т.А.	75
Шалыгина Т.А.	81
Шалыгина Т.А.	347
Шалыгина Т.А.	367
Шалыгина Т.А.	377
Шамбазова Д.Н.	375
Шаов А.Х.	48
Шаов А.Х.	59
Шарафутдинов К.Б.	378
Шариков Р.В.	200
Шарикова Н.А.	200
Шарифова М.Т.	379
Шахмурзова К.Т.	150
Шахмурзова К.Т.	380
Шашков Д.И.	381
Шевелёва М.П.	126
Шевченко В.Г.	382
Шевченко Н.Н.	189
Шейко С.С.	56
Шейко С.С.	249
Шершнев В.А.	383
Шершнев В.А.	384
Шершнёв В.А.	65
Шершнева И.Н.	383
Шершнева И.Н.	384
Шестаков А.А.	42
Шестаков А.А.	385
Шестакова Д.О.	316
Шестакова Д.О.	386
Шибанова А.В.	387
Шилов Г.В.	40
Шилов Г.В.	65
Широкова Л.Н.	388
Шихова А.М.	389
Шишкина Н.Н.	390
Шкуренко А.А.	179
Шляпцева М.Д.	391
Шорников П.Г.	110
Штро А.А.	244
Штро А.А.	291
Шулевич Ю.В.	67
Шулевич Ю.В.	398
Шурпик Д.Н.	212
Шурпик Д.Н.	392
Шурыгина М.П.	163
Шустрова О.В.	248
Шустрова О.В.	254
Щербаков А.Б.	167
Щербина А.А.	195
Эксакусто П.О.	198
Эксакусто П.О.	393
Эльчепарова С.А.	394
Эрнандес Гарсиа Д.Д.	194
Юдин В.В.	163
Юдин В.Е.	69
Юдин В.Е.	112
Юдин В.Е.	113
Юдин В.Е.	124
Юдин В.Е.	140
Юдин В.Е.	141
Юдин В.Е.	148
Юдин В.Е.	149
Юдин В.Е.	205
Юдин В.Е.	240
Юдин В.Е.	278
Юдин В.Е.	280
Юдин В.Е.	337
Юдин В.Е.	373
Юдин Н.Е.	331
Юкина Г.Ю.	124
Юкина Г.Ю.	141
Юркин А.А.	9
Юхлова М.О.	298
Юшкин А.А.	38
Ядыкин В.К.	97
Якимова Л.С.	238
Ялхороева М.А.	36
Ялхороева М.А.	37
Ялхороева М.А.	259
Ялхороева М.А.	260
Ялхороева М.А.	261
Ялхороева М.А.	364
Ялхороева М.А.	365
Ялхороева М.А.	395
Ялхороева М.А.	396
Ялхороева М.А.	397
Яналиева Л.Р.	398
Янцен Н.В.	151
Янцен Н.В.	399
Ярошенко Ф.А.	201
Яшин Н.В.	184
Alhazov D.	30
Arinstein A.	30
Arinstein A.	31
Arinstein A.	32
Burman M.	30
Demirci M.	309
Maniecki T.	120
Sabouri R.	309
Sadeghi M.	53
Tantekin-Ersolmaz S.B.	309
Yildirim C.	309
Zussman E.	30

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

Новые полимерные композиционные материалы
Микитаевские чтения

Материалы
XVIII Международной научно-практической конференции

Ответственный редактор ***Г.О. Молоканов***

ISBN 978-5-907499-66-9

www.npcm-conference.ru

В печать 01.07.2022 г. Формат 60×94/8
Печать цифровая. Бумага офсетная.
54,3 печатных листов.
Тираж 250 экз. Заказ № 101

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.