XXII

международная научно-практическая конференция

Новые полимерные композиционные материалы

Микитаевские чтения

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

2026

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ РАН

НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО МАТЕРИАЛАМ И НАНОМАТЕРИАЛАМ

НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

РОССИЙСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ РАН

МИРЭА – РОССИЙСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ИМ. А.В. ТОПЧИЕВА РАН

ТУЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ПАРТНЕР КОНФЕРЕНЦИИ АО «ГК ”ТИТАН”»

НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ. МИКИТАЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ

материалы XXII международной научно-практической конференции

Нальчик 2026

УДК 54.1
ББК 24.7
Н 76

Н 76 Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения [Текст]: Материалы XXII Международной научно-практической конференции. – Нальчик: Издательство «Принт Центр», 2026. – 454 с. – 250 экз. – ISBN 978-5-908128-50-6

Сборник содержит материалы ведущих специалистов и молодых ученых, работающих в области синтеза модификации и исследования по лимеров и полимерных композиционных материалов, представленных на XXII Международной научно-практической конференции «Новые поли мерные композиционные материалы. Микитаевские чтения», состоявшейся в г. Нальчике 5-10 июля 2026 года.

Ответственный редактор
Молоканов Георгий Олегович

Редакционная коллегия
Хаширова С.Ю.
Виндижева А.С.
Долбин И.В.
Кинкович А.С.
Молоканов Г.О.

ISBN 978-5-908128-50-6 УДК 54.1
ББК 24.7

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

УДК 691.175.2

МОРФОЛОГИЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НАНОВОЛОКОН PVDF/Mg $(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Абдулкеримов М.С.[1], Шуайбов А.О.[1,2], Дадагишиев Д.А.[1], Селимов Д.А.[1], Оруджев Ф.Ф.[1, 2]
[1] Дагестанский государственный университет
[2] Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра РАН
E-mail: abdulckerimov.magomed2015@yandex.ru

Ключевые слова: поливинилиденфторид (ПВДФ), нановолокна, электроактивность, кристалогидрат.

На сегодняшний день создание умных материалов, объединяющих в себе несколько функциональных задач, является особо важной проблемой. Полимерные материалы на основе ПВДФ, применяемые в виде пленок и являющиеся не токсичными, химически инертными и биосовместимыми, несут фундаментальный характер технологии. В связи с этим создание гибридных полимер-неорганических композитов является ключевой задачей. Распределение и взаимное влияние функциональных групп в гибридных материалах способствует улучшению их эксплуатационных характеристик. Именно поэтому, значительный интерес представляет разработка биосовместимых пьезоэлектрических композитных полимеров. Среди них особое внимание привлекает полукристаллический сегнетоэлектрический полимер поливинилиденфторид (ПВДФ), обладающий высокой биосовместимостью, гибкостью, нетоксичностью и сравнительно высоким пьезоэлектрическим коэффициентом. Данный полимер может кристаллизоваться в нескольких фазах (α, β, γ, δ и ε), при этом β-фаза является наиболее эффективной с точки зрения проявления пьезоэлектрических свойств.

Электроспиннинг является одним из наиболее эффективных и широко применяемых методов получения композитных материалов на основе ПВДФ. Он обеспечивает формирование нановолокон с развитой удельной поверхностью и контролируемой морфологией, а также способствует увеличению содержания электроактивной β-фазы за счёт ориентации цепей и поляризации материала в процессе формования (in situ). В результате формируются структуры с улучшенными физико-химическими и функциональными свойствами, что делает данный метод перспективным для синтеза композиционных систем. При формировании композитов важную роль играют содержание допанта и соотношение компонентов, включая концентрации полимера и наполнителя. Эти параметры определяют свойства раствора, условия формирования волокон и, как следствие, их морфологию, кристаллическую структуру и функциональные характеристики. Изменение условий синтеза, таких как концентрация компонентов, напряжение, скорость подачи раствора и расстояние между электродами, оказывает существенное влияние на распределение фаз, степень кристалличности и физико-химические свойства получаемых материалов.

В рамках исследования были синтезированы гибридные нетканые нановолоконные материалы на основе сегнетоэлектрического ПВДФ, модифицированного $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, методом электропрядения. Полученные образцы были проанализированы методами сканирующей электронной микроскопии, элементного картирования SEM-EDX, рентгеновской дифракции, ИК-Фурье спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Установлено, что композит формируется в виде вытянутых однонаправленных нановолокон различной толщины, а введение гидратированной соли приводит к уменьшению среднего диаметра волокон примерно с 1000 до 650 нм и к равномерному распределению элементов C, F, Mg, N и O в материале. По данным рентгеноструктурного анализа для обоих образцов характерны пики орторомбической β-фазы при $2\theta = 20{,}8°$ и 36,8°, тогда как признак α-фазы на плече 18,3° наблюдается только в исходном ПВДФ; кроме того, добавление соли сопровождается сужением пиков в области 15–23°, что указывает на формирование более совершенной кристаллической структуры. Для количественной оценки фазового состава были получены ИК-Фурье спектры в диапазоне 400–1500 $см^{-1}$. Расчёты показали, что в чистом ПВДФ доля α-, γ- и β-фаз составляет 13, 14 и 73 % соответственно, тогда как после модификации содержание β-фазы возрастает до 89 %, а доли α- и γ-фаз снижаются до 4 и 7 %. Дополнительно установлено, что присутствие $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ сопровождается образованием водородных связей типа O–H…F и перераспределением электронной плотности в поверхностном слое композита. Анализ полученных результатов показывает, что введение гидратированной соли способствует трансконформационным превращениям в ПВДФ и стабилизации электроактивной β-фазы, что важно для дальнейшего направленного конструирования функциональных нановолоконных материалов.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке Гранта РНФ по проекту №25-23-00811.

УДК 66.099.2

МНОГОМАТЕРИАЛЬНАЯ 3D-ПЕЧАТЬ ГИБРИДНЫХ МАТРИКСОВ ДЛЯ ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ

Абрамов А.А., Сулханов Я.Д.
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
E-mail: abramov.a.a@muctr.ru

Ключевые слова: экструзионная 3D-печать, прямое чернильное письмо, гидрогелевые чернила, многоматериальная 3D-печать, альгинат натрия, хитозан, полиэлектролитный комплекс, тканевая инженерия.

Аддитивные технологии являются перспективным направлением для создания изделий со сложной геометрией и заданной внутренней структурой, востребованных в тканевой инженерии и регенеративной медицине. Особый интерес представляет многоматериальная экструзионная 3D-печать, которая позволяет в рамках единого технологического процесса объединять материалы с различными физико-химическими свойствами и формировать гибридные изделия с функциональными свойствами. Однако точное дозирование вязких гелевых «чернил» при печати через сопла малого диаметра затруднено вследствие вязкоупругого поведения материалов и инерционности подающего механизма, что приводит к недостаточной экструзии или самопроизвольному вытеканию материала после остановки подачи материала.

В настоящей работе разработана модульная установка для многоматериальной экструзионной 3D-печати с областью построения 300×300×350 мм, объединяющая экструдер для термопластичных полимеров (с температурой плавления до 280 °C) и поршневой экструдер для вязких «чернил» (с вязкостью до 2500 Па·с). Конструкция предусматривает быструю замену экструзионных модулей через паз-шиповое соединение, что обеспечивает гибкую конфигурацию оборудования под различные технологические задачи.

Для обеспечения точности дозирования вязких «чернил» предложен итерационный алгоритм калибровки экструдера, основанный на оптимизации параметра дополнительного смещения поршня $E_{Pr/R}$ на стадиях преэкструзии и ретракта. Калибровка реализуется путём пошаговой экструзии материала с последующим сравнением экспериментальной и теоретической кривых массы и итерационной корректировкой $E_{Pr/R}$ до достижения заданной точности. Для частично сшитого альгината натрия (2 масс. % альгината натрия и 0,2 масс.% $CaCl_2$), демонстрирующего ярко выраженное псевдопластичное поведение, оптимальное значение параметра составило 0,115 мм при средней погрешности дозирования 0,006 г. Подход является эмпирическим, не требует построения сложной реологической модели и может быть адаптирован для других материалов с различными реологическими свойствами.

С использованием разработанной установки и предложенного метода калибровки реализован процесс многоматериальной 3D-печати двух типов конструкций. В первом случае сформирован образец на основе частично сшитого альгината натрия с внутренним полым каналом, стенки которого выполнены из поликапролактона. Поликапролактоновый каркас обеспечивает сохранение геометрии канала на этапе формирования нависающих участков и ионного сшивания альгината в 1 масс. % растворе $CaCl_2$, после чего удаляется промывкой канала дихлорметаном. Во втором случае получены изделия на основе полиэлектролитного комплекса альгинат натрия–хитозан, формируемые путём последовательной экструзии 4 масс. % раствора альгината натрия и 2 масс. % раствора хитозана в 0,1М уксусной кислоте; стабильность конструкции обеспечивается ионным взаимодействием полианиона и поликатиона непосредственно в процессе печати без необходимости дополнительной постобработки.

Полученные конструкции механически устойчивы и могут быть переведены в высокопористые скаффолды путём сверхкритической или лиофильной сушки, что делает их перспективными матрицами для применения в тканевой инженерии и регенеративной медицине.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научной тематики FSSM-2025-0007

УДК 544.6.076.324.1

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО SBR СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ АНОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Абрамова К.С.[1], Ладилова Н.Ю.[1], Репина Е.С.[1], Корниенко П.В.[1], Катичев А.В.[2]
[1] НИИ химии и технологии полимеров им. акад. В.А. Каргина с опытным заводом
[2] ООО «НЭО Химпро»
E-mail: kris-h@mail.ru

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, полимерные связующие, анод, SBR.

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) нашли широкое применение в портативной электронике, электротранспорте, системах накопления энергии и других отраслях, благодаря уникальному сочетанию высокой удельной энергии (150–250 Вт·ч/кг), позволяющей создавать легкие и компактные устройства, длительному сроку службы (до 2000 циклов) и отсутствию «эффекта памяти», что дает возможность устройствам заряжаться при любом уровне заряда без негативных последствий.

ЛИА состоят из отрицательного (анода) и положительного (катода) электрода, электролита, сепаратора, токосъемников (медная фольга для анода и алюминиевая для катода), связующего и токопроводящей добавки (углеродная сажа). Анод чаще всего изготавливается из графита, активного материала с высокой емкостью (372 мА·ч/г) и низким рабочим потенциалом (около 0,1 В). Катод может быть изготовлен из литий-кобальтового оксида (LCO), никель-марганец-кобальтового оксида (NMC), литий-железофосфата (LFP) или других соединений. Электролит представляет собой раствор литиевой соли (гексафторфосфата лития $LiPF_6$) в органических растворителях (карбонатах). Сепаратор – это тонкая пористая полимерная мембрана (из полиэтилена или полипропилена). Токосъемники отводят электроны от активного материала к внешней цепи, а токопроводящая добавка повышает электронную проводимость электродного слоя. В процессе заряда ионы лития перемещаются через электролит и внедряются в кристаллическую решётку графита на аноде, образуя соединение графитид лития (Li_xC_6). При разряде ионы лития выходят из структуры графита и возвращаются на катод через сепаратор.

Связующие представляют собой высокомолекулярные соединения (полимеры), связывающие частицы активного материала и токопроводящей добавки с токосъёмником. В ЛИА чаще всего используют стирол-бутадиеновый каучук (SBR), поливинилиденфторид (ПВДФ), полиакриловую кислоту (ПАК) и их сополимеры. Связующее должно работать как диспергатор и загуститель при изготовлении электродов, быть совместимым с электрохимической системой, не растворяться в электролите, но ограниченно набухать – это облегчает перенос ионов Li^+. При изготовлении электродных суспензий предпочтительно использовать водорастворимые полимеры или их водные дисперсии (латексы), что позволяет полностью исключить применение токсичного органического растворителя N-метилпирролидона (NMP). Для анодных электродов с гидрофобным графитом (склонен к агломерации и увеличению объёма до 10 % при заряде) применяют эластомерные полимеры, например, композицию SBR с карбоксиметилцеллюлозой (CMC). Основными производителями SBR-связующих для анодов являются Zeon, JSR (Япония), BASF (Германия), Nippon A&L (Япония), LG Chem (Южная Корея), на долю которых приходится около 76% мирового рынка. В связи с этим разработка отечественного аналога SBR-связующего позволит снизить зависимость от зарубежных поставок, что является актуальной задачей.

Сополимер стирола с бутадиеном (SBR) представляет собой диэлектрик – материал, характеризующийся низкой электронной и ионной проводимостью. Данное свойство объясняется наличием в его структуре преимущественно насыщенных углерод-углеродных связей и отсутствием функциональных групп, способных обеспечивать проводимость. В данном исследовании проведена сравнительная оценка влияния химической природы и концентрации полярного модифицирующего компонента (акрилонитрила, акриламида, бутилакрилата, метилметакрилата) на удельное объемное электрическое сопротивление эмульсионного SBR-сополимера, для чего для каждого из мономеров был выполнен синтез образцов с одинаковым содержанием модификатора и измерено их сопротивление при +20°C. Установлено, что введение полярных групп во всех случаях приводит к снижению удельного объемного электрического сопротивления по сравнению с немодифицированным SBR ($1{,}0 \cdot 10^{14}$ Ом·см). Наименьшее сопротивление достигается при модификации акрилонитрилом ($1{,}69 \cdot 10^{12}$ Ом·см) и акриламидом ($2{,}1 \cdot 10^{12}$ Ом·см), что объясняется высокой полярностью нитрильных и амидных групп, обеспечивающих эффективное взаимодействие с катионами Li^+ за счёт ион-дипольных и диполь-дипольных взаимодействий. Модификация бутилакрилатом ($3{,}8 \cdot 10^{12}$ Ом·см) и метилметакрилатом ($2{,}5 \cdot 10^{12}$ Ом·см) также снижает сопротивление, однако в меньшей степени, что связано с меньшей полярностью сложноэфирных групп по сравнению с нитрильными и амидными.

Таким образом, модифицированный SBR перспективен для анодов ЛИА как связующее с улучшенной проводимостью и стабильностью.

УДК 541.64

ПОЛИКАПРОЛАКТОН КАК ОСНОВА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Абушахманова З.Р.[1], Пантюхов П.В.[1, 2], Масталыгина Е.Е.[1, 2], Попов А.А.[1, 2]
[1] *Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова*
[2] *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН*
E-mail: zubarzhat.akh@gmail.com

Ключевые слова: поликапролактон, биоразложение, композиционные материалы, композит.

Исследования в области полимерных материалов приобретают особую значимость в контексте возрастающих требований к экологической безопасности, ресурсосбережению и снижению нагрузки на окружающую среду. В этой связи актуальной научной задачей является разработка материалов, сочетающих высокие эксплуатационные характеристики с возможностью последующей деструкции в естественных или контролируемых условиях, что позволяет рассматривать их в качестве перспективной альтернативы традиционным полимерам. Решение данной задачи связано с поиском оптимальных сочетаний полимерной матрицы и функциональных наполнителей, обеспечивающих необходимый уровень механической прочности, технологичности переработки, стабильности свойств и регулируемого срока службы материалов. Особое внимание при этом уделяется составам, в которых удается достичь баланса между эксплуатационной эффективностью и экологической безопасностью, что имеет существенное значение для их практического применения.

Биоразлагаемые композиты на основе поликапролактона (ПКЛ) представляют собой перспективный класс полимерных материалов, ориентированных на решение актуальных экологических задач, связанных с сокращением объема трудно утилизируемых пластиковых отходов. ПКЛ относится к алифатическим полиэфирам и характеризуется биосовместимостью, сравнительно низкой температурой плавления, высокой эластичностью и способностью к разложению под действием микроорганизмов. Эти свойства делают его удобной полимерной матрицей для формирования композитов с заданным комплексом характеристик. Формирование композита на основе ПКЛ направлено на достижение оптимального сочетания прочности, эластичности и регулируемой скорости биоразложения. Одним из ключевых аспектов при создании таких материалов является обеспечение совместимости компонентов полимерной матрицы, а также достижение однородной структуры системы.

Сферы применения биоразлагаемых композитов на основе ПКЛ достаточно широки. Они могут использоваться в упаковочной промышленности, для производства пленок и одноразовых изделий, а также в сельском хозяйстве, например, для мульчирующих и укрывных материалов. Кроме того, такие композиты перспективны для создания экологичных потребительских изделий, где важны безопасность, низкая токсичность и возможность последующей утилизации через естественное разложение.

Благодарность
Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования РЭУ им. Г.В. Плеханова.

УДК 678

ВЛИЯНИЕ МАРКИ СИНТЕТИЧЕСКОГО ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА И СПОСОБА ИЗГОТОВЛЕНИЯ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ НА КОМПЛЕКС СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Авдеев Н.Д.[12], Попова В.О.[1], Мусатов С.Н.[2], Наумова Ю.А.[1], Люсова Л.Р.[1]
[1]МИРЭА-Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
[2]Общество с ограниченной ответственностью «Объединение Альфапластик»
E-mail: avdeev_nikolay2000@mail.ru

Ключевые слова: эластомерные материалы, каучук, синтетический изопреновый каучук, полимерные материалы, физико-механические характеристики, вязкость.

Целью исследования являлась оценка влияния особенностей различных отечественных марок синтетического изопренового каучука и способа изготовления резиновых смесей на реологические и физико-механические свойства эластомерных композиций для последующей оптимизации технологических параметров переработки при производстве профилированных изделий.

Исследования направлены на сравнительный анализ резиновых смесей и резин на основе трех наиболее доступных отечественных марок синтетического изопренового каучука – №1: СКИ-3 (АО «СНХЗ»); №2: СКИ-3 (ООО «Тольяттикаучук») и №3: СКИ-970 (ПАО «Нижнекамскнефтехим») одной группы по показателю вязкости. Эластомерные композиции (ЭК), отличающиеся маркой синтетического изопренового каучука (СКИ), были изготовлены на лабораторных вальцах (ЛБ 350 150/150) и в лабораторном резиносмесителе закрытого типа (Haake PolyLab Reomix 3000).

При изготовлении модельных эластомерных композиций за основу был взят состав для изделий медицинского назначения. В состав ЭК наряду с полимерной основой вводили: классическую вулканизующую систему (сера, тиурам Д, каптакс, оксид цинка, стеариновая кислота), мел, индустриальное масло, противостарители и пигмент.

При анализе зависимости напряжения от деформации (при удлинении 100,200,300,500%) установлено, что ЭК №1 и №3, вне зависимости от способа их изготовления, имеют практически сопоставимый уровень значений напряжения при заданных деформациях, в то время как ЭК №2 демонстрирует в некоторой степени более низкие значения модуля, с явной зависимостью физико-механических показателей от способа изготовления резиновых смесей.

Значение условной прочности при растяжении вулканизатов в зависимости от марки каучука ранжируется следующим образом: №3 > №1 > №2. Если для образцов резин №1 и №2 способ изготовления резиновой смеси не оказал влияния на данный показатель, то для ЭК №3 изготовление в резиносмесителе позволило получить более высокие его значения по сравнению с вулканизатами на основе РС, изготовленной на вальцах.

Относительное удлинение при разрыве у ЭК №2 при смешении в резиносмесителе закрытого типа выше, чем у №1 и №3 на 9 и 14%, соответственно. При этом не наблюдается ярко выраженного отличия данного показателя для трех исследуемых составов при их изготовлении на вальцах.

Выявленные отличия в ЭК №2 от вулканизатов №1 и №3 могут быть объяснены различием в их молекулярно-массовых характеристиках и требуют их дальнейшего исследования.

Данное предположение подтверждается результатами определения вязкости по Муни трех исследуемых составов, изготовленных в резиносмесителе закрытого типа. Испытания проводили на вискозиметре Муни (MV 3000 Basic) при трех температурных режимах (ML 1+10 (100,120,125ºC)), близких к температурам переработки резиновых смесей при производстве изделий. Значения вязкости ЭК №1 и №3 при трех температурах испытаний близки, в то время как ЭК №2 демонстрирует повышенное значение данного показателя. Значения первоначальной вязкости ЭК №2 заметно выше соответствующих значений у ЭК №1 и №3, что может свидетельствовать о более высокой молекулярной массе изопренового каучука, производства ООО «Тольяттикаучук».

Полученные результаты важны для организации работы предприятий при производстве изделий, чувствительных к технологическим свойствам полимерной основы и режимам переработки, позволяя минимизировать риск образования брака и оптимизировать параметры процессов, а также при организации разработок и испытаний эластомерных материалов в лабораторных условиях с их переносом в опытно-промышленные и промышленные условия. Понимание особенностей различных марок СКИ в контексте проведения технологических процессов позволит разработать практические рекомендации по формированию составов и выбору технологических параметров этапов переработки в изделия.

УДК 504.054

МИКРОПЛАСТИК В ВОДЕ, ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ ОТБОРА ПРОБ

Агоева Э.А.[1,2], Ламашвили Л.С.[1,2], Виндижева А.С.[1]
[1]*Кабардино-Балкарский государственный университет, им. Х. М. Бербекова,*
[2]*Кабардино-Балкарский государственный высокогорный заповедник*
E-mail: eleonora_agoeva@mail.ru

Ключевые слова: микропластик, отбор проб, вода, проблемы, решения.

Разработка рекомендаций по отбору проб водных образцов на содержание микропластика является первым и критически важный этапом, от которого зависит дальнейшая идентификация и стратегия вторичной его переработки. Особо остро стоит проблема отбора проб на горных водотоках сопряжённая с рядом трудностей: экстремальные погодные условия, большие скорости течения рек, низкая концентрация микропластика, высокая мутность за счёт минеральной взвеси и крупных обломков природного материала, ограничения по массе и габаритам используемого оборудования, применение сетей с определённым размером ячеек (Н-р, «Нейстонная») усложняют соблюдение протоколов чистоты, т.к. методика отбора должна обеспечить представительный объём пробы, минимизацию контаминации и сохранность микропластика до этапа лабораторной обработки.

Решение вышеуказанных проблем возможно путём последовательной реализации следующих пунктов:

1. Предварительная рекогносцировка выбора репрезентативных створов достигается путём картографической и геолокационной доступности пункта отбора, учёта гидрологического режима реки, измерения мутности и скорости потока, т.к. содержание микропластика напрямую зависит от гидрометеорологических параметров;
2. Низкая концентрация частиц микропластика в горных районах и отбор проб стандартного объёма не позволяют получить статистически значимую пробу, в связи с этим применение полевой каскадной фильтрации больших объёмов (50 л–500 л) с помощью портативного погружного насоса в стальном корпусе и набора последовательных фильтродержателей (Н-р, 100 мкм, 20 мкм, 0,45 мкм) позволит увеличить объём профильтрованной воды без потери репрезентативности;
3. Засорение фильтров обломками природного материала и речной взвесью можно избежать используя предварительную очистку (Н-р, предфильтр на 300мкм для отсечения крупного мусора), фракционирование (отмучивание в полевых условиях), использование каскада фильтров с убывающим размером пор (Н-р, 300 мкм, 100 мкм, 20 мкм, 0,45 мкм) и применение проточного осветлителя (например, cyclone separator);
4 Проблема связанная с риском контаминации достигается путём многоуровневого контроля чистоты отбора проб: Экипировка персонала - хлопчатобумажные костюмы, бахилы, головные уборы; Оборудование - из нержавеющей стали, ПТФЭ или стекла, силиконовые шланги. Перед каждым отбором проб система промывается 5% раствором лабораторного детергента, затем обильно деионизованной водой и водой из источника; - Полевые холостые пробы: обязательная фильтрация 1 л-2 л деионизованной воды через всю систему на каждой точке отбора проб. Дополнительно – экспонирование открытой чашки Петри с увлажнённым фильтром в течение всего времени отбора (атмосферный бланк); - Лабораторные холостые пробы: фильтрация деионизованной воды в ламинарном боксе через тот же тип фильтров для каждой партии проб;
5. Потеря гидрофобного микропластика склонного прилипать к стенкам оборудования может решаться фильтрацией непосредственно на месте отбора и доставка в лабораторию уже сухих фильтров не переливая, и используя стеклянные или алюминиевых контейнеры;
6. Неоднородность распределения микропластика в речном потоке решается путём объединения точечных проб из 3–5 точек по поперечному сечению и с 2-3 горизонтов (поверхность, 0,5 м, придонный слой) в одну интегральную пробу;
7. Ограничения связанные с использованием крупногабаритного оборудования, отсутствия электроэнергии достигаются использованием портативного оборудование и упрощённых протоколов отбора: ручные вакуумные насосы с манометром вместо электрических; портативные аккумуляторные насосы малого веса (1кг–2кг) с возможностью подзарядки от солнечных батарей и аккумулятора автомобиля; использование одноразовых стерильных фильтровальных картриджей, которые не требуют промывки в полевых условиях;
8. При хранении пробы воды развиваются бактериальные и водорослевые биоплёнки (биогенное обрастание), склеивающие микропластик (агрегациия) и затрудняющие их дальнейшее выделение. Данные проблемы позволит решить: немедленная фильтрация на месте отбора образца; фиксация пробы добавлением этилового спирта (до 70% конечной концентрации) и/или формалина (2–4%); Охлаждение до 2–8°C и доставка в лабораторию в течение 24 часов.

Благодарность
Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, мнемокод FZZR-2026-0010

УДК 541.64+544.165

ЦВИТТЕР-ИОННАЯ МОДИФИКАЦИИ ХИТОЗАНА МЕТАКРИЛАТ ГУАНИДИНОМ

Агоева Э.А.
ФГБОУ ВО Кабардино-Балкарский государственный университет, им. Х. М. Бербекова
F-mail: eleonora_agoeva@mail.ru

Ключевые слова: биополимер, хитозан, метакрилат гуанидина, цвиттер-ионы

Модификация хитозана мономерными катионотропными четвертичными иминопроизводными солями акрилат/метакрилатгуанидина является перспективным направлением, позволяющим расширить спектр биоцидных и иных свойств полученных композиционных материалов. Впервые проведённые исследования по модификации хитозана пчёл метакрилат гуанидином (МАГ) при различной температуре позволили идентифицировать с помощью ИК-ФУРЬЕ спектрофотометра SPECTRUM TWO (Производство: PerkinElmer, США), участие двух активных лиганд МАГ - карбоксилат-иона и гуанидина. Таким образом на ИК-спектре модифицированного хитозана пчёл определены новые полосы поглощения в следующих областях: *гуанидинового лиганда* - характеризующие валентные (NH - 3347см$^{-1}$) и деформационные колебания (NH_2 - 1656см$^{-1}$), а также угловые деформации (CNH - 522см$^{-1}$ и 543см$^{-1}$) и *карбоксилатного лиганда* - характеризующие валентные колебания (C=O - 1523см$^{-1}$), скелетные деформации (RC=C - 1235см$^{-1}$; 1385см$^{-1}$; 1406см$^{-1}$; 1454см$^{-1}$) и неплоские деформации (CH_2=C - 936см$^{-1}$; 1004см$^{-1}$). Качественное совпадение полос двух лигандов МАГ на ИК-спектре хитозана, указывает на единую природу ионного связывания и возможности модификации последнего путём гуанидинирования цвиттер-ионными мономерами. Полученные гуанидинсодержащие производные хитозана проявляют антимикробный эффект в отношении как грамотрицательных, так и грамположительных микроорганизмов.

УДК 541.64:536.6

«ПРИВИВКА К» И «ПРИВИКА ОТ» КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ ГИДРОФИЛИЗАЦИИ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЦИКЛООКТЕНА

Аджиева О.А., Денисова Ю.И., Формина К.П., Литманович Е.А., Кудрявцев Я.В.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
E-mail: adzhieva@ips.ac.ru

Ключевые слова: метатезисная полимеризация, радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи, привитые сополимеры, амфифильные сополимеры, циклооктен, полиэтиленгликоль, акриловая кислота.

К современным полимерным материалам предъявляется много требований, в том числе, и в плане набора их потребительских свойств. Для обеспечения необходимых характеристик зачастую требуется сочетание нескольких полимеров либо дополнительных компонентов в одном материале, не всегда хорошо совместимых. Одним из решений данной проблемы может стать направленная модификация полимерных цепей, а именно формирование привитых сополимеров, в которых основная и боковые цепи имеют различную природу и физико-химические характеристики. Одним из актуальных направлений является гидрофилизация исходно гидрофобных полимеров, что способствует улучшению их растворимости, придает способность к самоорганизации в различных растворителях, упрощает процесс их переработки, все это позволяет расширить область их использования.

Полициклооктен (ПЦО) – промышленно производимый гидрофобный полимер, представляет собой ненасыщенный аналог полиэтилена. Метатезисной полимеризацией циклооктена (ЦО) с раскрытием цикла получают полимерные цепи, в которых каждая восьмая связь - ненасыщенная С=С-связь. Для модификации ПЦО используют несколько подходов: введение функциональных групп на стадии синтеза мономера, что в последующем позволяет осуществить модификацию готовой полимерной цепи, в частности синтезировать привитые сополимеры; проводить модификацию двойных связей в полимере.

В отличие от бициклических олефинов, в случае ЦО большое влияние на процесс полимеризации оказывает размер и природа функционального заместителя. Увеличение длины заместителя, либо наличие в его структуре гетероатомов снижает активность ЦО в полимеризации, а также оказывает влияние на стабильность катализатора. Поэтому актуальным в случае ПЦО является разработка подходов именно постполимеризационной модификации.

В работе представлено два подхода к синтезу амфифильных сополимеров на основе ПЦО. Методом «прививка к» получали ряд привитых сополимеров ЦО и ПЭГ. Основные полимерные цепи формировались метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла (гомополимер ПЦО-мезил и сополимеры ЦО и ЦО-мезил со случайным распределением звеньев) и реакцией макромолекулярного кросс-метатезиса между гомополимерами ПЦО и ПЦО-мезил (мультиблок-сополимеры ЦО и ЦО-мезил). Далее реакцией нуклеофильного замещения между легкоуходящими мезильными группами и монометиловыми эфирами ПЭГ получали соответствующие привитые сополимеры. Реакция протекала с полным замещением на цепи ПЭГ. В зависимости от длины цепей ПЭГ и частоты их прививки менялась растворимость таких сополимеров в воде.

В рамках метода «прививка от» нами использовалась комбинация метатезисной полимеризации и радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи (ОПЦ-полимеризация). Был предварительно синтезирован ЦО с агентом передачи цепи (ЦО-РАФТ), далее получали полимерные макроинициаторы с активным центром в каждом звене (гомополимер ПЦО-РАФТ) либо с более редким расположением (сополимеры ЦО-РАФТ и ЦО). ОПЦ-полимеризацией были получены привитые сополимеры ЦО и т-бутилакрилата (т-БА), последующий кислотный гидролиз позволил получить ряд новых амфифильных сополимеров ЦО и акриловой кислоты (АК). Регулировать процесс ОПЦ-полимеризации можно за счет варьирования таких параметров как тип используемого растворителя, концентраций и соотношения компонентов. Частота прививки цепей АК оказывает значительное влияние на растворимость в воде, ДМСО, водном растворе NaCl.

Все полученные соединения были охарактеризованы методами ГПХ, ДСК, ИК и ЯМР спектроскопии, а с помощью светорассеяния была изучена способность полученных полимеров к мицеллообразованию.

Благодарность
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №25-23-00315, http://rscf.ru/project/25-23-00315 .

УДК 541.6

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Адонин Н.Ю., Фурсов Е.А., Панченко В.Н.
ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
E-mail: adonin@catalysis.ru

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, СВМПЭ, волокна, нити, полимеризация, переработка.

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), полиолефин с молекулярной массой, превышающей $1 \cdot 10^6$ Da, обладает набором экстраординарных свойств, которые делают его уникальным материалом для самых разнообразных сфер применения. Основная особенность СВМПЭ связана со сверхдлинными линейными параллельно ориентированные макромолекулами полиэтилена и относительно слабыми взаимодействиями между ними. Эта особенность СВМПЭ обуславливает более эффективную передачу и распределение нагрузки на материал, что обеспечивает его высокую жесткость и ударопрочность, превосходящую по данному показателю любую другую марку термопластичного полиэтилена. Обладая таким же коэффициентом трения, как и политетрафторэтилен (тефлон), СВМПЭ гораздо более устойчив к истиранию, но при этом он менее теплостоек по сравнению с другими полимерами высокой плотности.

На сегодняшний день СВМПЭ представляет собой единственный пример материала, из которого удалось получить волокна и нити с механическими характеристиками, наиболее близкими к теоретическим оценкам.

В докладе рассматриваются способы получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена, его основные свойства и способы переработки. В последнем случае акцент делается на производстве высокотехнологичных изделий из СВМПЭ.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0035).

УДК 547.896.1/.8

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В АЛКИЛСИЛИЛЗАМЕЩЕННЫХ СОПРЯЖЁННЫХ ПОЛИМЕРАХ НА ИХ ЗАРЯДОВО-ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

Подрезов Г.А.[1,2], Жуков И.А.[3], Агапитова М.М.[3], Теплякова М.М.[3], Аккуратов А.В.[1]
[1]Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН
[2]Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова
[3]Сколковский институт науки и технологий
E-mail: akkuratow@yandex.ru

Ключевые слова: Перовскитные солнечные батареи; дырочно-транспортные материалы; сопряжённые полимеры; бензодитиофен; алкилсилильные заместители.

Сопряженные полимеры на основе чередующихся электронодонорных и электроноакцепторных блоков зарекомендовали себя как эффективные полупроводниковые материалы для создания электроники нового поколения. Возможность регулировать физико-химические, оптоэлектронные и зарядово-транспортные свойства сопряженных полимеров за счет небольших изменений в структуре расширяет области их применения. В последнее десятилетие полупроводниковые материалы активно исследуются в качестве дырочно-транспортных материалов (ДТМ) в перовскитных солнечных батареях (ПСБ). Такие функциональные материалы способны эффективно экстрагировать положительные носители заряда из активного слоя устройства, пассивировать дефекты в перовскитной пленке и служить барьером для проникновения влаги и воздуха.

В настоящей работе разработаны новые полимеры на основе бензодитиофена, тиофена и тиазолотиазола, отличающиеся лишь видом заместителя в алкилсилильной группе (рисунок 1). Проведенные исследования продемонстрировали слабое влияние боковых заместителей на оптические, электронные и термические свойства полимеров. Однако незначительные вариации в строении группы R_3Si заметно повлияли на полупроводниковые характеристики полимеров и морфологию полимерных пленок, что отразилось на эффективности преобразования света перовскитных солнечных батарей.

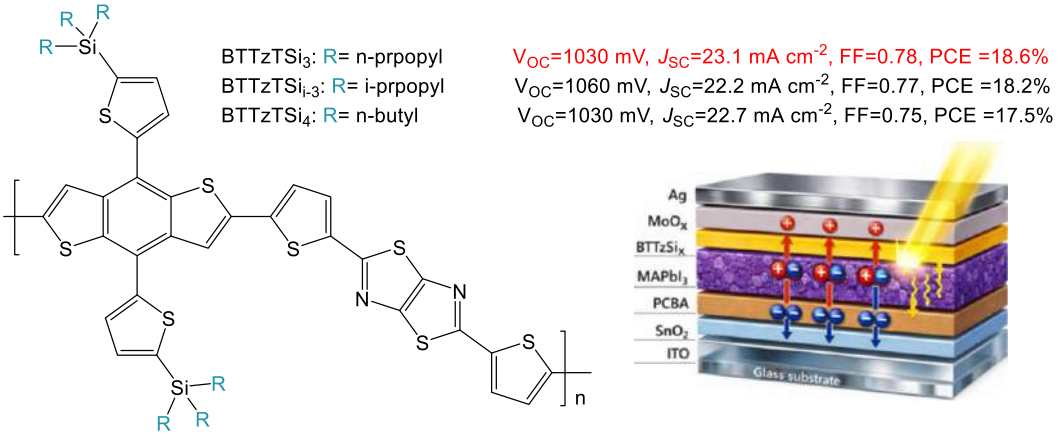


Рисунок 1 Молекулярные формулы полимеров и характеристики перовскитных солнечных батарей.

Устройства стандартной n-i-p конфигурации были собраны с использованием классического перовскитоподобного материала – $CH_3NH_3PbI_3$. ПСБ с использованием в качестве ДТМ полимера $BTTzSi_4$ продемонстрировали напряжение холостого хода (V_{OC}) 1,03 В, плотность тока короткого замыкания (J_{SC}) 21,6 мА/см^2, фактор заполнения (FF) 75 %, что обеспечивает КПД 17,5 %. Применение в устройствах полимера $BTTzSi_{i\text{-}3}$, в котором R-заместитель представлен изопропильным фрагментом, привело к повышению КПД устройств на 0,7% за счет увеличения V_{OC} до 1,06 В и FF = 77 %. Увеличение этих характеристик указывает на снижение рекомбинационных потерь. Лучшие результаты получены в ячейках с ДТМ на основе $BTTzSi_4$. Высокие J_{SC} и FF позволили достичь КПД 18,6%

Результаты работы подчеркивают роль боковых заместителей сопряженных полимеров в оптимизации их взаимодействия с перовскитным слоем, и демонстрируют, что даже небольшие изменения в структуре R-групп способны значительно улучшить фотоэлектрические характеристики устройств.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (проект 125032604426-5).

УДК 67.08+658.516

МИКРОТОННАЖНЫЙ КЛАСТЕРНЫЙ КОМПЛЕКС ХИМИЧЕСКОГО РЕЦИКЛИНГА ПЭТФ

Аксенов А.С.[1], Сутягинский М.А.[1], Мясоедова В.В.[1], Селиверстов А.Ф.[2]
[1] АО «ГК «Титан»»
[2] ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина
E-mail: myasoedova.vv@titan-group.ru

Ключевые слова: химический рециклинг, полиэтилентерефталат, терефталевая кислота, микротоннажное производство.

Вопросы переработки брака и неликвидных остатков производства стоят на многих заводах по производству различных изделий и материалов на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) очень остро. Так, на одном из заводов ОА «ГК Титан» по производству металлизированной биаксиально ориентированной пленки из ПЭТФ (БОПЭТ) образуется порядка 60 т отходов в год. С одной стороны, этого количества недостаточно для запуска полноценной линии химического рециклинга в виду высокой капиталоемкости подобной переработки отходов, однако их постоянное накопление приводит к дополнительным затратам на складирование и утилизацию, особенно учитывая, как правило, широкий перечень типов продукции, выпускаемых на предприятии. При этом сами по себе такие отходы по отдельности представляют собой практически идеальное сырье для переработки, поскольку не требуют выделения из смеси и находятся в компактном виде.

Одним из подходов к решению сложившейся проблемы переработки относительно небольших количеств нескольких видов однородных отходов может стать создание перестраиваемых микротоннажных площадок химического рециклинга, построенных по кластерному типу, причем под кластером следует понимать связку нескольких элементов и аппаратов, выполняющих свою узкоспециализированную функцию в химико-технологической цепочке. Например, узел, состоящий из реактора с мешалкой, привода к ней, термостатируемой рубашки, подключенной к термостату, и необходимых коммуникаций для сопряжения электрических цепей и материальных потоков, будет формировать реакторный кластер, отвечающий за проведение химической реакции. Привязка конструкции корпуса такого блока к широко распространенным элементам, таким как 20-футовые контейнеры (в объеме которых необходимо будет уместить аппаратуру каждой из стадий процесса), позволит «по кубикам» собирать необходимое микротоннажное производство на местах, причем с возможностью оперативного изменения целевого продукта при замене или добавлении некоторых узлов комплекса.

Так, для переработки металлизированной БОПЭТ пленки на примере химического рециклинга до терефталевой кислоты (ТФК) и диацетата этиленгликоля (ДАЭГ) путем ацидолиза ПЭТФ в уксусной кислоте (УК) может быть предложен комплекс, состоящий из следующих основных кластеров:

1) Деметаллизация пленки в растворе щелочи. Здесь требуются реактор, заполняемый раствором щелочи, резервуары для этого раствора и чистой воды (чтобы удалить остатки щелочи и продуктов реакции), а также узел очистки промывочных вод.

2) Деполимеризация ПЭТФ до ТФК и ДАЭГ в среде УК. Этот кластер состоит из подогреваемого реактора-автоклава, и емкости с безводной УК.

3) Отделение образовавшейся ТФК, нерастворимой в УК, от жидкой фазы продуктов, которое осуществляется на фильтре с досушкой для удаления следов УК.

4) Рекуперация УК и выделение ДАЭГ, проводимые в ректификационной колонне.

Соединение кластеров питателями и линиями для газов и жидкостей позволит создать в высокой степени автономный комплекс, практически не требующий операционного вмешательства человека.

В свою очередь, при замене БОПЭТ пленки на ПЭТ/ПЭ пленку в качестве сырья для переработки, необходимо будет лишь добавить элемент, отвечающий за разделение компонентов по плотности (плотность ПЭ меньше плотности УК, поэтому после проведения реакции большая его часть будет плавать сверху; плотность ТФК выше УК, поэтому она будет концентрироваться на дне реактора), без внутренних изменений конструкций отдельных кластеров комплекса.

Таким образом, проектирование ограниченного количества узлов, каждый из которых будет специализироваться на одной из стадий процесса (фильтрации, ректификации, химическом превращении, сушке и т.п.), на базе стандартных малогабаритных строительных элементов, позволит направленно, на кластерной основе, собирать перестраиваемые микротоннажные производства для решения локальных задач.

УДК 66.092

ХИМИЧЕСКИЙ РЕЦИКЛИНГ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ БОПЭТ ПЛЕНОК

Аксенов А.С., Мясоедова В.В., Сутягинский М.А.
АО «ГК «Титан»»
E-mail: myasoedova.vv@titan-group.ru

Ключевые слова: химический рециклинг, полиэтилентерефталат, металлизированная пленка, терефталевая кислота.

В настоящее время полиэтилентерефталат (ПЭТФ) – это один из наиболее крупнотоннажных полимеров, однако на рынке присутствует достаточно острый дефицит сырья для его производства. В частности, согласно маркетинговым исследованиям АО «ГК «Титан»», в последние годы прослеживается ярко выраженный дефицит терефталевой кислоты (ТФК), которая, как и ПЭТФ, входит в перечень критически важной продукции в отрасли химической промышленности. Так, по состоянию на 2024 год, импортировалось ~280 тыс. т ТФК, а доля импорта в структуре потребления составила 46%, что делает внутренний рынок в высокой степени импортозависимым. Несмотря на заявления о планировании создания и ввода в эксплуатацию дополнительных мощностей по производству этого продукта, подобные проекты не были реализованы и не предвидятся на горизонте ближайших 3-5 лет. Поэтому химический рециклинг, направленный на выделение ТФК из ПЭТФ-содержащих отходов, является актуальным, поскольку может частично уменьшить потребность рынка в импортном сырье.

В качестве модельного сырья для разработки способа химического рециклинга Заводом ООО «Титан-полимер» были предоставлены отходы производства пленки из биаксиально ориентированного полиэтилентерефталата (БОПЭТ).

К основным сложностям химического рециклинга обычно относят относительно высокую стоимость процесса, зачастую обусловленную его многостадийностью и сложностью требуемого оборудования. Значительная часть издержек также обусловлена необходимостью разделения многокомпонентных систем с выделением целевого продукта и утилизацией или поиском сбыта отходов производства. Исходя из этого, перспективным является подход, направленный на минимизацию количества выбросов и побочных продуктов невысокой ценности, а также на образование легко разделяемых смесей и практически полную регенерацию их компонентов.

Для решения вышеизложенной задачи был предложен процесс, основанный на ацидолизе ПЭТФ в среде безводной уксусной кислоты (УК) при повышенных температуре и давлении. Выбор УК обусловлен выполняемыми ею функциями: агента деполиконденсации (за счет химической реакции), растворителя ПЭТФ (уменьшает диффузионную составляющую в кинетике процесса) и ТФК (позволяет совмещать в одном реакторе процесс деполиконденсации с перекристаллизацией) наряду с термической стабильностью и простотой регенерации.

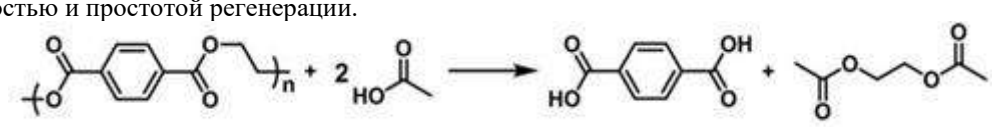


Рисунок 1. Схема целевого маршрута процесса

Установлено, что при температуре 200-220°С и давлении 12-16 атм в течение 3-4 часов происходит практически количественное выделение ТФК (с выходом до 95% от теоретического и содержанием основного компонента >99.5%), практически нерастворимой в УК, что обеспечивает возможность ее отделения простой фильтрацией. Качественный и количественный состав жидкой фазы на данный момент предмет дополнительных исследований. Предполагается, что она состоит преимущественно из 2 основных компонентов: УК и диацетата этиленгликоля (ДАЭГ). Рассмотрение доступных диаграмм кипения аналогов ДАЭГ с уксусной кислотой (на примере ацетатов вицинальных диолов) дает основание предполагать их азеотропный характер, а при учете полной взаимной смешиваемости и разницы температур кипения чистых компонентов (118 и 191°С, соответственно) ректификация смеси УК-ДАЭГ потребует колонны, содержащей небольшое число теоретических тарелок.

Описанный способ также потенциально применим к переработке сложного по составу сырья, например, цветных бутылочных отходов, многослойных и ламинированных пленок, текстиля.

Несмотря на наличие ряда недостатков, а именно необходимости использования повышенных температур и давления, соответствующей сложности оборудования, необходимости использования дорогостоящих коррозионностойких материалов, преимущественно титана, в целом процесс химического рециклинга ПЭТФ путем ацидолиза в УК может стать эффективным и экологичным способом получения критически важного сырья, дефицит которого на рынке РФ ярко выражен.

УДК 541.64:661.63

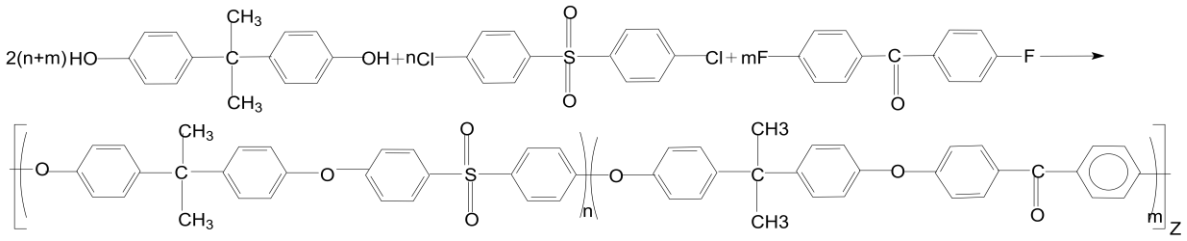
СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИАРИЛЭНЭФИРКЕТОНСУЛЬФОНОВ

Алакаева Д.А., Алакаева З.А., Бажева Р.Ч., Хараев А.М.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
E-mail: dinaalakaeva@mail.ru

Ключевые слова: полиариленэфиркетон, полиариленэфирсульфон, высокотемпературная поликонденсация, N,N′-диметилацетамид.

К группе полимерных материалов, отличающихся уникальным комплексом физико-механических и теплофизических свойств относятся полиариленэфирсульфоны (ПАЭС) и полиариленэфиркетоны (ПАЭК). Ключевыми преимуществами этих полиэфиров являются низкое дымообразование при горении и высокая радиационная стойкость. ПАЭК характеризуется исключительной термостойкостью, износостойкостью и устойчивостью к гидролизу. Физико-химические характеристики этих материалов обеспечивают им превосходство над другими термопластами. Данные полимеры демонстрируют высокую химическую стойкость к воздействию агрессивных сред, включая кислоты, щёлочи, а также ароматические и алифатические растворители. Введение в полимерную цепь сульфоновых (-SO_2) и кетогрупп (-CO) позволяет получать новый класс полиариленов , который носит название полиариленэфиркетонсульфоны (ПАЭКС). ПАЭКС представляет собой класс полимеров, обладающих уникальным комплексом характеристик: он сочетает термостойкость ПАЭК и технологичность ПАЭС. Совершенствование методов синтеза полиарилатов, полиариленэфиркетонов и полиариленэфирсульфонов является крайне актуальным направлением исследований. Спрос на эти материалы ежегодно растет благодаря их востребованности в ракетной технике, авиации, микроэлектронике и радиотехнике.

В данной работе представлены результаты синтеза и некоторые свойства полиариленэфиркетонсульфонов на основе смеси мономеров 4,4′-диоксидифенилпропана, 4,4′-дихлордифенилсульфона, 4,4′-дифтордифенилкетона по схеме:



Сополимеры получали методом высокотемпературной поликонденсацией в среде апротонного диполярного растворителя N,N′-диметилацетамида (ДМАА), при температуре кипения растворителя в течении 8 часов. В качестве азеотропообразователя использовали хлорбензол при одновременной загрузке всех исходных компонентов. Для превращения бисфенолов в бисфеноляты использовали 30% избыток карбонат калия. Проведение синтеза потребовало подбора оптимальной концентрации реагентов. Выделение продукта реакции осуществляли методом осаждения в горячую дистилированную воду (85–90 °С), предварительно разбавив ДМАА. Образовавшийся осадок многократно промывали до полного удаления хлорид-анионов. Полученный ПАЭКС сушили под вакуумом 24 часа, при температуре 80–90 °С. Выход 95-96%.

Сополимеры изучали методом турбодиметрического титрования. Кривые турбодиметрического титрования имеют унимодальный характер, что подтверждает образование сополимера, а не смеси гомополимеров. Приведенная вязкость 0,5% растворов ПАЭКС составляет 0,8-0,9 дл/г. На ИК-спектрах сополимеров обнаруживаются полосы, соответствующие валентным колебаниям карбонильных групп С=О при 1770-1780$см^{-1}$, для О=S=О при 1300-1350 $см^{-1}$, Ar-O- Ar при 1270-1230 $см^{-1}$. Следует отметить хорошую растворимость ПАЭКС в органических растворителях (хлороформ,1,2-дихлорэтан, метиленхлорид, тетрахлорэтан и др.). Испытания синтезированных образцов на химическую стойкость показали высокую устойчивость к агрессивным средам, потеря массы при экспозиции в 10%-ном растворе NaOH наблюдается по истечении 168 часов. Синтезированные ПАЭКС обладают высокой термоокислительной стойкостью, температура начала разложения для всех образцов выше 400°С. Температура начала деструкции лежит в диапазоне 400-700°С, потеря 50% массы наблюдается при температуре 515-570°С.

Таким образом, полиариленэфиркетонсульфоны представляют собой перспективный класс полимерных материалов, востребованность которых в прикладных областях постоянно растет. Исследование физико-химических характеристик полученных образцов показало, что они обладают высокими показателями механической прочности, а также тепло-, огне- и термостойкости.

УДК 544.6:541.64

МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕГРАДАЦИИ СУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИПИРОКАТЕХИНА В РЕДОКС-АКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Потапенков В.В., Пестерева Ю.Н., Лукьянов Д.А., Левин О.В., Алексеева Е.В.
Санкт-Петербургский государственный университет
E-mail: e.v.alekseeva@spbu.ru

Ключевые слова: сульфированный полипирокатехин, редокс-активные полимеры, электроокисление, деградация, пирокатехин, органические электроды.

Редокс-активные полимеры на основе пирокатехиновых фрагментов рассматриваются как перспективные электродные материалы для органических аккумуляторов благодаря обратимому двухэлектронному окислению катехольных звеньев. Для интерполимерного комплекса сульфированного полипирокатехина с проводящим полимером ранее было обнаружено снижение удельной емкости при длительном циклировании, сопровождаемое уменьшением интенсивности редокс-пиков исходных пирокатехиновых фрагментов и появлением новой обратимой редокс-пары при более низком потенциале. Эти изменения указывают на химическую модификацию электроактивных звеньев полианиона и требуют молекулярного объяснения.

Цель работы заключалась в выявлении возможных механизмов окислительной деградации сульфированного полипирокатехина с использованием низкомолекулярных модельных соединений: 5-трет-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфоната бария, моделирующего сульфированное звено, и 4-трет-бутилпирокатехина, моделирующего несульфированный фрагмент. Переокисление проводили методом потенциостатического электролиза при 1,0 В относительно хлорид-серебряного электрода. Ход реакции контролировали циклической вольтамперометрией; продукты характеризовали по совокупности HRMS, УФ-спектроскопии, ЯМР и DOSY.

Для сульфированного модельного соединения установлено исчезновение исходной редокс-пары с потенциалом полуволны 0,47 В и появление двух новых пар пиков с потенциалами полуволны 0,27 и 0,53 В. Значение m/z по данным HRMS соответствует аниону гидроксилированного хинона, а спектральные данные согласуются с исчезновением исходного ароматического соединения. Совокупность результатов указывает на образование 3-трет-бутил-6-гидрокси-2,5-диоксоциклогекс-3,6-диенсульфоната, то есть продукта окислительного гидроксилирования с 2-гидроксихиноидной структурой.

Переокисление 4-трет-бутилпирокатехина протекает по другому направлению. В ходе электролиза наблюдается пассивация рабочего электрода, а в реакционной смеси методом HRMS обнаружен продукт димеризации. Спектроскопические признаки уширения сигналов и диффузионные данные указывают на образование преимущественно олигомерных продуктов. Полученные данные согласуются с участием C-O-связи в олигомеризации. Поэтому для несульфированных пирокатехиновых фрагментов вероятным направлением деградации является окислительная C-O-олигомеризация, приводящая к блокированию гидроксильных групп и потере обратимой двухэлектронной электроактивности.

Полученные результаты показывают, что деградация сульфированного полипирокатехина может включать два химически различных процесса: смещение редокс-потенциала вследствие окислительного гидроксилирования сульфированных звеньев и потерю электроактивности вследствие C-O-олигомеризации несульфированных фрагментов. Эти выводы дают молекулярные ориентиры для повышения стабильности редокс-активных полианионов: увеличение степени сульфирования и введение блокирующих заместителей в реакционноспособные положения пирокатехинового кольца могут снизить вероятность побочных реакций при циклировании.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Санкт-Петербургского государственного университета, грант № 126022017737-2.

УДК 541.64:66.071.6.081.6

ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРЫ В МЕМБРАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Алентьев А.Ю.
ФГБУН ИНХС РАН
E-mail: Alentiev@ips.ac.ru

Ключевые слова: полимерные мембраны, термостойкие полимеры, мембранное газоразделение.

Мембранные разделительные технологии отличаются высокой эффективностью при низких энергозатратах, малой материалоемкостью, мобильностью, модульной структурой и простотой управления. Материалами мембран для различных мембранных процессов, как правило, являются полимеры. Так, например, пористые и нанопористые полимерные мембран используются для получения пресной воды и очистки сточных вод микрофильтрацией, ультрафильтрацией и обратным осмосом. Полиэлектролитные мембраны используются в процессах электродиализа, мембранного электролиза и в топливных элементах. Полимерные мембраны используются и в медицине для гемодиализа и оксигенации крови. В последние десятилетия особенно интенсивно развивается мембранное газоразделение с использованием непористых полимерных мембран. В настоящее время промышленно реализованы мембранные процессы разделения воздуха (получение технического азота и/или воздуха, обогащенного кислородом), выделения гелия из природного газа, рекуперации водорода в синтезе аммиака, очистки природного газа от диоксида углерода. Полимерные мембраны используются в создании регулируемой газовой среды для длительного хранения и транспортировки сельскохозяйственной продукции, при переработке биогаза и т.д. В большинстве промышленных процессов мембранного газоразделения используются мембраны на основе полиимидов, относящихся к классу термостойких полимеров.

Интерес к разработке мембран на основе термостойких полимеров обусловлен, в первую очередь, их высокой селективностью газоразделения, а также механической прочностью и химической стойкостью, что позволяет расширять области их применения и для других процессов разделения и очистки газов. Активно ведется поиск новых перспективных термостойких полимеров мембранного назначения, которые позволяют газоразделительным мембранам работать в области повышенных давлений и температур, в присутствии химически активных компонентов газовых смесей. Так, например, в последние годы разрабатываются газоразделительные мембраны на основе полибензимидазолов и полинафтоиленбензимидазолов, позволяющие выделять водород, получаемый из синтез-газа после реакции водяного газа, при температурах выше 200°C, т.е. при температуре реакционной смеси, без предварительного удаления паров воды и сероводорода. Для такого рода процессов необходимы материаловедческие разработки не только новых материалов мембран, но и термостойких и химически стойких компаундов, материалов корпусов модулей, а также новые инженерные решения.

В докладе будут рассмотрены основные принципы мембранного разделения газов, возможности современных полимерных материалов и перспективы их использования, основные и перспективные области применения газоразделительных мембран на основе термостойких полимеров.

Благодарность
Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС РАН

УДК 541.64:547.241

СМЕШАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НАФТИЛОКСИЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНОВ

Алёшина А.М.[1], Воронцов М.А.[1], Биличенко Ю.В.[1], Сокольская И.Б.[2], Филатов С.Н.[1]
[1] Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
[2] Государственный НИИ химии и технологииэлементорганических соединений
E-mail: alyoshina.annett@yandex.ru

Ключевые слова: фосфазены, арилоксициклотрифосфазены, нафтилокси-производные, нуклеофильное замещение, ионообменная смола, полифосфазены.

В научной и технологической сфере появляется перспектива для синтеза новых фосфоразотистых соединений, в частности органоцикло- и полифосфазенов. Циклотрифосфазены, в том числе гексахлорциклотрифосфазен (ГХФ), представляют собой неорганические гетероциклы с чередующимися атомами азота и фосфора. Они являются высокореакционноспособными структурами благодаря возможности нуклеофильного замещения атомов хлора. Эти соединения могут выступать в качестве многофункциональных модификаторов, т.к. введение в структуру фосфазенового кольца различных органических радикалов позволяет создавать соединения с заданными свойствами. Замещение атомов хлора позволяет приобретать уникальные свойства, такие как стойкость к горению; высокая термическая, коррозионная и химическая стойкость; устойчивость к различным видам излучения, а также ионопроводящая способность. Всё это способствует появлению большого разнообразия материалов на основе фосфазенов, таких как огнезащитные материалы, оптические сенсоры, селективные мембраны, ионопроводящие мембраны, сорбенты, матрицы полимерных электролитов.

В данной работе авторы исследовали порядок замещения атомов хлора в гексахлорциклотрифосфазене (ГХФ) на 2-нафтол при различном их соотношении. Реакцию осуществляли в среде полярного растворителя с добавлением сухого карбоната калия при температуре 56 °С в течении 20 часов. Таким образом, удалось оценить динамику замещения в ГХФ. На второй стадии было проведено дозамещение оставшихся непрореагировавших атомов хлора в полученных нафтокси-производных ГХФ (НХФ). Исходным компонентом выбрали смесь гомологов с трис(2-нафтилокси) трихлорциклотрифосфазеном. Оставшиеся атомы хлора в НХФ замещали на другие функциональные группы, такие как 4-аллил-2-метоксифенол, бисгидроксибензоатэтаноксид, 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан в соотношении 1 : 3 соответственно, в среде полярного растворителя с добавлением карбоната калия на протяжении 12 часов. В результате получали смеси гомологов, содержащие преимущественно трис(2-нафтилокси)-три(4-аллил-2-метоксифенилокси)циклотрифосфазен, трис(2-нафтилокси)-трис(бисгидроксибензоатэтаноксид) циклотрифосфазен и трис(2-нафтилокси)-трис(2,2-бис(4-гидрокси-фенилоксипропан) циклотрифосфазен с выходами 78%, 81% и 85% соответственно.

Полученные соединения охарактеризованы с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и времяпролетной масс-спектрометрией с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (MALDI TOF). Анализ полученных данных отображает целевое содержание НХФ гомологов, задаваемое исходными соотношениями ГХФ и 2-нафтола. Для конечных продуктов спектры подтверждают полное замещение атомов хлора, сохранение фосфазеновых циклов во всех соединениях и точно описывают их структуру. Данные продукты имеют потенциал применения для дальнейшего эпоксидирования при использовании эпихлоргидрина, в полимеризации через связывание аллильных связей внедренного 4-аллил-2-метоксифенола, во взаимодействии свободных ОН-групп радикала бисгидроксиэтаноксида, и, в дальнейшем, как ионопроводящие смолы, находясь в их составе в качестве одного из компонентов полимерного материала.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания, проект № FSSM-2024-0009.

УДК 620.30

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭКСТРАКТОВ КРАПИВЫ ДВУДОМНОЙ В БИОЛОГИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

Аниськевич А. С., Смирнова М. П., Буринская А. А.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
E-mail: aniskevich3101@yandex.ru

Ключевые слова: наночастицы, крапива двудомная, экстракция, биологически активные вещества.

Одним из приоритетных направлений современной химии является разработка «зеленых» подходов к синтезу функциональных материалов, ориентированных на снижение энергопотребления и минимизацию использования токсичных реагентов. Для синтеза наночастиц металлов в настоящее время применяются растительные экстракты, являющиеся возобновляемым источником, как восстановителей, так и стабилизаторов.

Содержащиеся в растениях флавоноиды, алкалоиды и фенольные соединения, богатые гидроксильными, карбоксильными и аминогруппами, обеспечивают восстановление ионов металлов и стабилизацию образующихся наночастиц. Эффективность синтеза определяется содержанием биологически активных веществ, которая зависит от метода экстракции и части используемого растения и экстрагента.

Цель данной работы заключалась в изучении процесса экстракции биологически активных соединений из листьев крапивы двудомной (лат. Urtica dioica) с использованием двух различных экстрагентов: воды и легкоплавкого водородно-связанного комплекса (ЛПВСК) глюкоза + молочная кислота + вода (в различных соотношениях) – и в последующей оценке эффективности полученных экстрактов при биологическом синтезе наночастиц серебра (НЧAg) и оксида меди (II) (НЧCuO). Выбор сырья в качестве объекта исследования обусловлен богатым составом вторичных метаболитов: дубильных веществ и аскорбиновой кислоты, аминокислот (лейцина, изолейцина) и хлорофилла, которые могут выступать как в роли восстановителей, так и способствовать стабилизации формирующихся наночастиц.

Экстракцию проводили при температуре 45 ± 5°C в течение часа с отбором проб каждые 10 минут. Для интенсификации процесса применяли ультразвуковое воздействие. Экстракты анализировались двумя способами: спектроскопически определялось общее содержание флавоноидов (ОСФ) и титриметрически определяли антиоксидантную активность (АОА) и общее содержание дубильных веществ. Максимальная АОА для экстракта на основе ЛПВСК (глюкоза + молочная кислота + вода в соотношении 1:1:1) составила 6,4 мг O_2/л, тогда как для водного экстракта – 5,6 мг O_2/л. Содержание дубильных веществ также несколько выше при использовании ЛПВСК – 3,5%, а в водном экстракте – 3,06%.

Полученные НЧAg на основе водного экстракта имеют сферическую форму и меньшие размеры – 60-65 нм, тогда как НЧAg на основе ЛПВСК имеют преимущественно анизотропную форму и средний размер частиц 140 нм (рис.1).

В перспективе оптимизация состава ЛПВСК может позволить увеличить выход целевых веществ и способствовать более удачному синтезу наночастиц, поэтому было исследовано и предложено новое соотношение – 1:2:3 (рис.2). Общее содержание флавоноидов (ОСФ) составило 13 мг RE/г. Экстракт использовался для получения коллоидного раствора, где НЧCuO имеют средний размер ≈ 85 нм и сферическую форму.

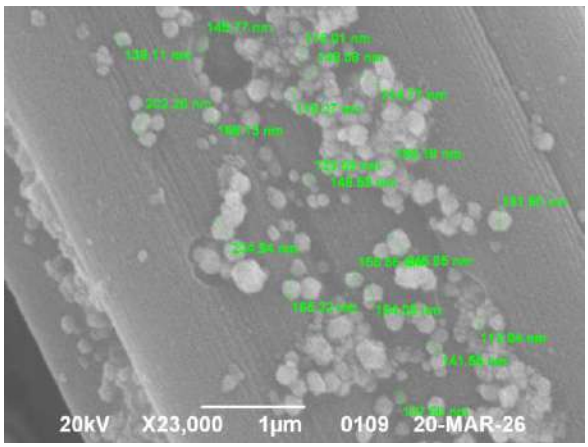


Рисунок 1. СЭМ изображение НЧAg на основе ЛПВСК 1:1:1 экстракта

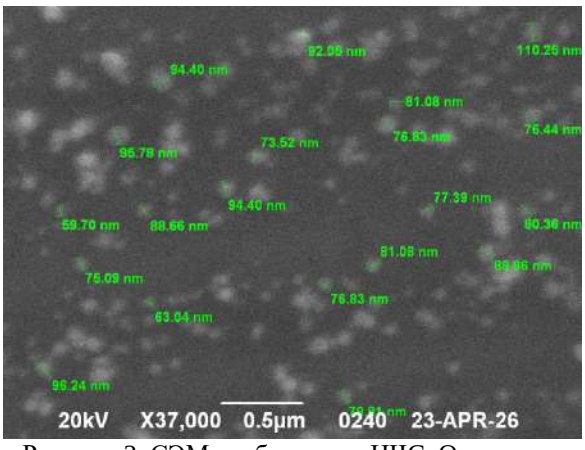


Рисунок 2. СЭМ изображение НЧCuO на основе ЛПВСК 1:2:3 экстракта

УДК 615.28

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ С АНТИМИКРОБНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Аносова Е.И., Андреев С.В., Новиков В.А., Захарова Ю.А.
Институт дезинфектологии ФБУН «ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора
E-mail: anosovaa.ekaterina@gmail.com

Ключевые слова: защитные перчатки, антимикробные свойства, биоразлагаемые полимеры.

Защитные перчатки являются важнейшим средством индивидуальной защиты, широко применяются в различных сферах деятельности, прежде всего в медицине. Выбор типа перчаток зависит от особенностей выполняемых работ и требований стандартов качества. Наиболее распространенными материалами для изготовления перчаток являются нитрил, натуральный латекс и поливинилхлорид, каждый из которых соответствует своим собственным стандартам безопасности и эффективности. Однако исследования показывают, что даже при соблюдении всех мер предосторожности и использовании современных технологий, существует риск проникновения микроорганизмов через поврежденные перчатки, особенно при выполнении сложных манипуляций, связанных с использованием острых инструментов.

Проблема утилизации отходов из синтетического каучука также становится всё более актуальной ввиду сложности их разложения в естественных условиях. Несмотря на разнообразие синтетических каучуков, их длительное пребывание в окружающей среде создает серьезные экологические проблемы. Таким образом, создание средств индивидуальной защиты на основе биоразлагаемых материалов, содержащих в своем составе антимикробные компоненты, представляется перспективным научным направлением.

В данной работе были получены полимерные материалы на основе гидроксиэтилцеллюлозы, в состав которых входили различные антимикробные агенты. Были синтезированы частицы оксида цинка различной морфологии (в виде «сфер», «тетраподов» и «цветков») для возможного включения действующего вещества в состав полимерного материала. Разработан новый подход к созданию поверхностей на основе модификации оксида цинка парами пероксида водорода. Данная технология позволила получить композит ZnO/ZnO_2 без изменения морфологии исходного оксида. Концентрации антимикробных добавок в готовых пленках варьировали от 0,1% до 5% для ZnO и композита ZnO/ZnO_2, а также от 0,005% до 5% для традиционных действующих веществ, включая бензалконий хлорид, хлоргексидина биглюконат, феноксипропанол и многие другие.

В ходе физико-механических испытаний установлено, что толщина полученных пленок напрямую зависит от концентрации действующего вещества. Полимерные материалы с наибольшим содержанием оксида цинка сохраняют целостность при растяжении и демонстрируют хорошую эластичность. Микробиологические исследования показали, что лучшими антимикробными свойствами обладают материалы, содержащие 5% сферического оксида цинка, 0,01% бензалконий хлорида, 0,5% хлоргексидина биглюконата и 5% феноксипропанола. Важно отметить, что модификация поверхности частиц оксида цинка путём нанесения пероксида цинка при обработке парами перекиси водорода усиливает антимикробную активность композита, особенно для частиц морфологии «тетраподы». Таким образом, разработанные полимерные плёнки с оптимальными физико-механическими характеристиками и доказанной антимикробной эффективностью могут рассматриваться как перспективная основа для создания биоразлагаемых защитных перчаток с антимикробными свойствами.

УДК 544.032

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

Анпилова А.Ю.[1], Дементьев К.И.[2], Васильев И.Ю.[3], Масталыгина Е.Е.[1,2]
[1] Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН
[2] Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова
[3] Московский политехнический университет
E-mail: asyaanp@gmail.com

Ключевые слова: ультразвуковая обработка, полимерные смеси, диспергирование, эффективная вязкость, полиолефины.

Ультразвуковая обработка расплава полимеров представляет собой эффективный метод физического воздействия, позволяющий направленно изменять структуру и свойства как индивидуальных полимеров, так и их смесей. В основе метода лежит воздействие высокочастотных механических колебаний (обычно в диапазоне 20–40 кГц), передаваемых в расплав, что приводит к возникновению комплекса явлений, включая кавитацию, микротурбулентность, локальные перепады давления и температуры.

С фундаментальной точки зрения одним из ключевых эффектов ультразвука является интенсификация процессов смешения. В полимерных расплавах это проявляется в разрушении агломератов и существенном уменьшении размеров дисперсной фазы в смесях несовместимых полимеров. Увеличение площади межфазного взаимодействия способствует улучшению адгезии между компонентами, что приводит к росту механических характеристик. В этом контексте ультразвуковое воздействие можно рассматривать как метод физической компатибилизации без введения специальных добавок. В настоящей работе было показано, что смеси полиэтилена низкой плотности и сополимера этилена с полярными группами, обработанные ультразвуком, характеризуются повышенной прочностью при растяжении и модулем упругости.

Ультразвуковая обработка также оказывает влияние на молекулярную структуру полимеров. В зависимости от условий воздействия возможно протекание процессов деструкции макромолекул, сопровождающееся снижением молекулярной массы, либо, напротив, инициирование реакций сшивки и рекомбинации цепей, что приводит к повышению вязкости расплава. Управление этими процессами достигается за счёт варьирования параметров ультразвука — мощности, длительности воздействия и температуры расплава, что открывает возможности для целенаправленной модификации свойств материала. В данной работе было выявлено значительное повышение эффективной вязкости полиолефиновых смесей, причём сополимер оказывает более значительное влияние на реологию расплава.

Особое значение ультразвук имеет при создании наполненных полимеров и нанокомпозитов. На практике показано, что при введении углеродных нанотрубок, графена или минеральных наполнителей ультразвуковая обработка обеспечивает эффективное диспергирование частиц и предотвращает их агрегацию. Это приводит к формированию более однородной структуры и значительному улучшению функциональных характеристик, включая механическую прочность, термостойкость, барьерные свойства и электрическую проводимость.

Технологически ультразвуковая обработка может быть интегрирована в стандартные процессы переработки полимеров, такие как экструзия и литьё под давлением. В экструзионных установках ультразвуковые модули устанавливаются в зоне плавления или смешения, обеспечивая дополнительную диспергирующую энергию без значительного повышения температуры. Это особенно важно для термочувствительных полимеров, склонных к деградации.

Несмотря на значительный потенциал, широкое промышленное внедрение ультразвуковой обработки связано с рядом технических ограничений. К ним относятся износ ультразвуковых излучателей при работе в агрессивных условиях расплава, сложность масштабирования технологии и необходимость точной настройки параметров для конкретных полимерных систем. Тем не менее, накопленный экспериментальный и промышленный опыт свидетельствует о высокой эффективности метода.

Таким образом, ультразвуковая обработка расплава полимеров является мощным инструментом управления структурой и свойствами материалов. Сочетание фундаментальных механизмов воздействия с уже реализованными промышленными примерами делает данную технологию перспективной для дальнейшего развития, особенно в области создания высокофункциональных композитов, переработки вторичного сырья и разработки новых полимерных систем с заданными характеристиками.

Благодарность
Исследования выполнены с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования «Новые материалы и технологии» ИБХФ им. Н. М. Эмануэля РАН и Центра коллективного пользования РЭУ им. Г. В. Плеханова.

УДК 678.6+691.175

ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИД: ОТ СИНТЕЗА МОНОМЕРА ДО ПРОИЗВОДСТВА ТЕРМОСТАБИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Антипин И.С.,[1] Ахмадуллин Р.М.,[2] Ларионов И.С.,[1] Балькаев Д.А.[1]
[1] Казанский федеральный университет
[2] ООО НТЦ «Ахмадуллины»
E-mail: iantipin54@yandex.ru

Ключевые слова: полифениленсульфид, технология получения, композиты.

Полифениленсульфид (ПФС) — полукристаллический термопласт широко используемый в промышленности особенно при изготовлении термоустойчивых изделий, работающих при высоких нагрузках и контактирующих с агрессивными средами. Объем мирового рынка полифениленсульфида составил $1.41 млрд. в 2022 году и прогнозируется $2,77 млрд. в 2030 году, а среднегодовой темп роста - 8,8%

В 2021 году впервые в России в Казанском федеральном университете в кооперации с индустриальными партнерами ИВЦ «Инжехим» и НТЦ «Ахмадуллины» была разработана некаталитическая и каталитическая технологии получения высокомолекулярного линейного полифениленсульфида с различной вязкостью расплава в условиях жидкофазной поликонденсации, а также мономера для его производства – пара-дихлорбензола и запущена опытно-промышленная, установка производительностью 5 т полимера в год (Казань, Технополис «Химград»).

В 2022 году для получения высокомаржинальных продуктов для литьевой, экструзионной и аддитивной технологий (гранулят, филамент, тонкие пленки, препреги и тд) на основе полифениленсульфида и других суперконструкционных полимеров в КФУ открыта лаборатория «Синтетические полимерные материалы и композиты». Создана испытательная база и запущена опытно-промышленная линия по экструзии филамента и пленки (до 40 см шириной) из полимерных материалов и композитов с температурой переработки до 450^{O}C и производительностью 10 кг/час.

Разработана серия композиционных стекло- и угленаполненных материалов для технологии литья под давлением, аддитивных технологий, производства тонких пленок и многослойных термопластичных материалов для технологии термопрессования.

УДК 678.048.2

ВЛИЯНИЕ АЗОМЕТИНОВЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ НА СВОЙСТВА БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

Антман Е.И., Фирсова А.В., Харитонов А.Г., Полухин Е.Л., Шехавцова Т.Н.
Воронежский филиал ФГБУ «НИИСК»
E-mail: antman.eugene@mail.ru

Ключевые слова: термоэластопласты, азометины, теплостойкость, термическое старение.

Термопластичные эластомеры на основе стирола и бутадиена являются наиболее распространенными представителями данного класса полимерных материалов. Они находят широкое применение в различных областях промышленности, например, в строительной, кабельной, а также в медицине. Однако одним из главных недостатков таких материалов является низкая теплостойкость, а известные стабилизаторы не обеспечивают должной защиты от воздействия тепла, УФ, а также озона.

В Воронежском филиале ФГБУ «НИИСК» проводятся работы по синтезу азометиновых стабилизаторов, которые обеспечивают лучшую устойчивость полимеров к воздействию повышенных температур и УФ-излучения. Ранее на примере каучука ДССК-2560 было показано, что использование азотсодержащих стабилизаторов обеспечивает лучшую теплостойкость вулканизатов. Также было отмечено, что возрастает когезионная прочность сырой резиновой смеси и прочность вулканизатов на их основе. В связи с выявленным улучшением свойств статистических сополимеров бутадиена и стирола возник интерес к влиянию азометиновых стабилизаторов на свойства их блок-сополимеров. Таким образом, целью данной работы являлось установление влияния азометиновых стабилизаторов на свойства блок-сополимеров бутадиена и стирола.

Синтез азометиновых стабилизаторов осуществлялся путем взаимодействия различных аминов с карбонильными соединениями. Применяемые амины и карбонильные соединения являются отечественными продуктами, доступными на внутреннем рынке. Для исследования влияния азометиновых стабилизаторов на свойства блок-сополимеров использовался термоэластопласт разветвленного строения марки ДСТ-30Р-01 производства Воронежского филиала ФГБУ «НИИСК». Введение стабилизатора осуществлялось в полимеризат, после чего методом водной дегазации получали крошку полимера. В качестве контрольного образца использован ДСТ-30Р-01, в котором в качестве стабилизатора использовался 2,2-метилен-бис(4-метил-6-трет-бутилфенол) (Агидол-2), широко распространенный в отечественной промышленности. Определение физико-механических свойств, стойкости к повышенным температурам и УФ-излучению термоэластопластов проводилось по гостированным методикам.

Данные, полученные в ходе испытаний, показывают, что в зависимости от природы амина и карбонильного соединения, лежащих в основе азометинов, увеличиваются следующие физико-механические показатели термоэластопластов: условная прочность при разрыве на 48-65 %, относительное удлинение при разрыве на 6-17 %, эластичность на 3-12 %. Также возрастают показатели прочности после термического старения при температуре 50 °С в течение 72 и 96 часов. Показано, что увеличивается стойкость к УФ-старению по сравнению с контрольным образцом. В некоторых случаях улучшается перерабатываемость за счет увеличения показателя текучести расплава при нагрузке 212 Н при 190 °С. При этом значительно растет температура размягчения по Вика.

Таким образом, полученные данные позволяют заключить, что применение азометинов в качестве стабилизаторов диен-винилароматических термоэластопластов является эффективным способом улучшения не только теплостойкости и стойкости к УФ-излучению, но и приводит к повышению ключевых физико-механических и технологических характеристик.

УДК 678.742.2-419:620.17

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ДЕГРАДАЦИИ КОМПОЗИТОВ ИЗ СВМПЭ ПОЛОТНА НА ИХ ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Антонов П.А.[1,2], Сивцов Е.В.[1], Новак О.С.[2]
[1]Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
[2]АО «НПО Спецматериалов»
E-mail: antonov.macro@yandex.ru

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, модуль упругости, прочность при растяжении, прочность при изгибе, термическая и механическая деградация.

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) обладает уникальным комплексом механических свойств, что делает его перспективным материалом для создания высокопрочных композитов, получающихся методом горячего прессования. Однако их эксплуатационные характеристики существенно зависят от технологических параметров изготовления, в частности температуры и давления прессования. Систематическое исследование этой зависимости необходимо для оптимизации процессов производства и расширения областей применения СВМПЭ-композитов.

Образцы изготавливались методом термопрессования полотна СВМПЭ на гидравлическом прессе. Варьируемыми параметрами были: температура (100, 115, 130, 150 °C) и давление (0.1, 12.5, 25 МПа). В качестве испытаний были выбраны испытаний на трёхточечный изгиб и одноосное растяжение.

Для каждого режима испытывалось не менее трех образцов. Определялись модуль упругости и предел прочности.

Согласно полученным результатам, влияние давления оказалось критическим для консолидации структуры. Даже при высокой температуре (150 °C) низкое давление (0.1 МПа) приводило к низкой прочности при изгибе (11.8–35.8 МПа) из-за слабой межслойной адгезии. Наиболее интенсивный рост прочности и модуля упругости наблюдался в диапазоне 0.1–12.5 МПа. Дальнейшее повышение давления до 25 МПа давало незначительный прирост свойств, указывая на насыщение.

Влияние температуры носило нелинейный характер. Для изгиба зависимость прочности от температуры имела максимум при 150 °C. Для растяжения в исследованном диапазоне наблюдался монотонный рост прочности с температурой, что объясняется более высокой термостабильностью волокон СВМПЭ по сравнению с полимерной матрицей.

По результатам исследования определены оптимальные параметры для десятислойных композитов:

1. Для достижения максимальных значений (предел прочности при изгибе 48.6 МПа, модуль упругости 6754 МПа) — температура 150 °C и давление 25 МПа.

2. Технологически и экономически оптимальным компромиссом, обеспечивающим > 90% от максимальных характеристик, является режим: температура 140–150 °C, давление 13–14 МПа.

Выявлена выраженная анизотропия свойств. Прочность при растяжении (235.0–450.5 МПа) на порядок превышала прочность при изгибе (11.8–48.6 МПа), что типично для волокнистых композитов и подтверждает высокую эффективность материала при нагрузках вдоль ориентации волокон.

В реальных условиях эксплуатации материал одновременно подвергается термоокислительному старению и статическим нагрузкам, однако характер совместного влияния этих факторов на кинетику деградации изучен недостаточно.

В работе исследовано комбинированное воздействие температуры (20–160 °C) и статического нагружения на образцы СВМПЭ марки РУССИЛ-160.

Показано, что при совместном действии факторов наблюдается синергетический эффект, выражающийся в ускорении окислительной деструкции по сравнению с раздельным старением. Пороговой температурой длительного использования нетканого полотна СВМПЭ при совместном механическом воздействии является температура 60 °C. При данной температуре прочность снижается не более чем на 5 %. Кристаллическая структура сохраняется, ламели лишь поворачиваются по направлению нагрузки — материал работает как упругое тело. Практически полная потеря работоспособности происходит при температуре 140 °C, при которой потеря прочности достигает 95% относительно исходной, что связано с орторомбическо-гексагональным фазовым переходом и дезориентацией макромолекул. При 160 °C образец разрушается менее чем за минуту вследствие термической деструкции, а не плавления.

Выявлено, что нагрев выше 60 °C приводит к необратимым структурным изменениям и появлению «плато» на кривых деформирования, обусловленного проскальзыванием цепей в кристаллических областях. Определены предельные рабочие температуры для неармированного СВМПЭ (не выше 50–60 °C), обеспечивающие сохранение механической стабильности. Полученные результаты позволяют прогнозировать долговечность материала в условиях термомеханического нагружения и обосновывать безопасные режимы эксплуатации изделий ответственного назначения.

УДК 667.662

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА КЕРНОГО ПИГМЕНТА НА ОСНОВЕ ФОСФАТ-МОДИЦИФИРОВАННЫХ МАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ

Ануфриева Г.Б., Корсакова А.В., Терешко А.Е.
Ярославский государственный технический университет
E-mail: anufrievagb@ystu.ru

Ключевые слова: керновый пигмент, магнетит, маггемит, ортофосфорная кислота, модификация поверхности, дисперсность, УФ-стойкость, термостойкость.

Керновые пигменты — перспективный класс материалов, сочетающих декоративные свойства традиционных пигментов с функциональными характеристиками (магнитными, каталитическими, защитными). Они находят применение не только в лакокрасочной промышленности, но и в производстве умных покрытий, биомедицинских маркеров, элементов защиты документов. Ключевая проблема при синтезе магнитных пигментов — склонность частиц к агломерации, приводящая к неравномерному распределению цвета и снижению магнитных свойств.

В работе предложен метод синтеза кернового пигмента на основе магнитных частиц (МЧ) (магнетит и маггемит) с двухстадийной модификацией поверхности 0,01 N раствором ортофосфорной кислоты (H_3PO_4). Цель исследования — разработать доступный и масштабируемый способ получения стабильного диспергируемого магнитного пигмента с улучшенными функциональными и декоративными свойствами для полимерных покрытий. Важная особенность метода — проведение синтеза в воздушной среде, что технологически проще и дешевле по сравнению с методами, требующими инертной атмосферы (аргона или азота), и приближает технологию к промышленному использованию.

Синтез осуществляли методом соосаждения солей железа ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) в воздушной среде. Процесс включал стадии нуклеации и роста частиц Fe_3O_4 при контролируемых условиях. Растворы солей помещали в трёхгорлую колбу на верхнеприводной мешалке, нагревали до (60±5) °C и перемешивали со скоростью 300 об/мин. При достижении заданной температуры скорость увеличивали до 550 об/мин и тонкой струйкой вводили 5 N раствор NaOH до pH > 11. Нагрев и перемешивание продолжали 2 часа для завершения роста кристаллов. Для осаждения частиц применяли постоянный магнит с напряжённостью поля не менее 0,5 Тл. После синтеза проводили декантацию и промывку порошков деионизованной водой до нейтрального pH для удаления побочных продуктов. Далее осуществляли модификацию поверхности частиц: к суспензии добавляли 0,01 N H_3PO_4 и перемешивали 1 час при комнатной температуре (500 об/мин). Это обеспечивало адсорбцию фосфатных групп на поверхности с образованием ковалентных связей Fe–O–P, водородных и ионных связей, формирующих защитный фосфатный слой. Затем проводили вторую стадию промывки (декантация и отмывка до pH 6–7) и сушку в вакуумном шкафу при 60 °C в течение 6 часов. Контрольный образец получали без модификации.

Анализ свойств полученных пигментов показал, что модификация уменьшает размер частиц почти в 2 раза, подавляя агломерацию за счёт электростатического отталкивания между частицами. Намагниченность повышается, вероятно, из-за защиты от окисления магнетита до маггемита, который обладает более низкими магнитными свойствами. Показатель черноты возрастает, что свидетельствует об увеличении насыщенности цвета. Время седиментации увеличивается с 1,5 мин до 10,5 мин, подтверждая повышение дисперсности. Плотность модифицированного пигмента несколько выше, чем не модифицированного из-за уплотнения структуры после адсорбции фосфатных групп, что подтверждено данными ИК-спектроскопии (интенсивные полосы поглощения в области 1095,3 и 1054,8 $см^{-1}$ свидетельствуют о наличии фосфатных групп в составе образца). Стабильность pH сохраняется, что важно для совместимости с полимерными материалами, особенно водно-дисперсионными. Испытания на свето- и термостойкость выявили, что при УФ-облучении оба образца имеют хорошую светостойкость – полное различие в цвете ΔE* образцов до и после облучения не превышает 1. К температурному воздействию (при 70 °C) чистый магнетит оказался устойчивее — цветовое различие ΔE* составило 0,19 (практически незаметно для глаза), тогда как у модифицированного образца этот показатель достиг 1,06.

Таким образом, фосфатная модификация позволяет получить стабильный диспергируемый материал с улучшенными магнитными и оптическими свойствами, но уступает чистому магнетиту по термостойкости. Выбор пигмента определяется условиями эксплуатации. Предложенный метод перспективен для производства функциональных покрытий, биомедицинских маркеров и других материалов, где требуется сочетание магнитных свойств и декоративных характеристик.

УДК 678.077:678.632

СФЕРОПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛТРИАЗИНОВЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Аншин В.С., Пузанов А.В., Дьяконов В.А., Политико А.А.
АО «Композит»
E-mail: thiazole@bk.ru

Ключевые слова: фенолтриазиновые связующие, сферопластик, полимерный композит, теплозащитный материал, радиопрозрачность.

Сферопластики (синтактные пены) представляют собой композиционные материалы на основе полых микросфер, связанные различными связующими. Наибольшее распространение получают полимерные сферопластики на основе стеклянных микросфер. Синтактные пены имеют обладают рядом характеристик, которых выделяют их на фоне других композиционных материалов – невысокая плотность (как правило менее 700 кг/м^3), низкое влагопоглощение, высокие механические характеристики и термостойкость, низкая диэлектрическая проницаемость и теплопроводность. При этом стоимость данных материалов относительно невысока. Свойства этих материалов обуславливают их применение в качестве элементов плавучести для глубоководных аппаратов, теплоизоляционных материалов (например, теплоизоляция горячих подводных трубопроводов для перекачки нефтепродуктов), абляционной теплозащиты спускаемых космических аппаратов, в составе радиопрозрачных конструкций, в том числе работающих при высоких температурах и пр.

Наибольшее распространение получают материалы на основе эпоксидных связующих. Они обладают высокими механическими характеристиками и невысокой стоимостью. Однако теплостойкость данных материалов не всегда достаточна, а склонность эпоксидных полимеров к водопоглощению может приводить к постепенному ухудшению свойств материалов. Для замены эпоксидных связующих возможно использовать фенолтриазиновые смолы, которые представляют собой цианатэфирные производные новолачных фенолформальдегидных смол. Полимеры данных связующих обладают значительно более высокими температурами стеклования (порядка 400 °С) и менее склонны к водопоглощению. Высокая термо- и теплостойкость материалов на их основе позволяют использовать их в элементах конструкций теплозащитного назначения.

На основе фенолтриазиновых связующих и стеклянных микросфер получены высокоплотные и низкоплотные сферопластики (плотностью 600 и 230 кг/м^3, соответственно), отличающиеся повышенной термической и термоокислительной стойкостью. Исследованы характеристики полученных материалов, которые не уступают свойствам уже известных сферопластиков. Высокоплотные материалы могут применяться для замены эпоксидных сферопластиков аналогичной плотности, в местах, где требуется эксплуатация при высоких температурах (100 °С и более) и минимальное водопоглощение. Также они перспективны как огнезащитные, теплозащитные материалы абляционного типа и для изделий радиотехнического назначения. Низкоплотные материалы представляют интерес для создания изделий радиотехнического назначения и в качестве легковесного заполнителя сэндвич-конструкций, работающих при высоких температурах (150 °С и более).

УДК 668.44:637.65:569.114

ЗАВИСИМОСТЬ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК САЖЕНАПОЛНЕННОГО ПЭНД ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ И ТИПА ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Аргунова А.Г., Петухова Е.С., Федоров А.Л.
ФИЦ ЯНЦ СО РАН, обособленное подразделение Институт проблем нефти и газа СО РАН
E-mail: ag_argunova@mail.ru

Ключевые слова: бивень мамонта, стабилизация, полимерные смолы, фрезерование, числовое программное управление, адгезия, лимонная кислота, лапроксид, сувенирные изделия.

Электропроводящие полимерные композиты на основе полиэтилена низкого давления (ПЭНД) и технического углерода (ТУ) востребованы для антистатической тары, топливных систем, нагревательных элементов и др. Однако введение наполнителя изменяет не только электрические, но и физико-механические, реологические свойства материала, что требует научного обоснования выбора марки и концентрации ТУ.

В связи с этим целью работы являлось исследование влияния концентрации трёх электропроводящих марок ТУ (CH85, C140, CH600, «ОмскКарбонГрупп»), различающихся текстурными характеристиками, на комплекс эксплуатационных свойств ПЭНД марки 273-83 (ПАО «Казаньоргсинтез»).

Композиты получали методом экструзии на лабораторном пластикордере PL2200 фирмы Brabender; концентрации ТУ составляли: 13–19 мас.% (CH85), 9–20 мас.% (C140), 10–17 мас.% (CH600). Определяли деформационно-прочностные характеристики (предел текучести, модуль упругости, относительное удлинение), плотность, показатель текучести расплава (ПТР), удельное поверхностное и объёмное электрическое сопротивление.

Установлено, что введение ТУ приводит к повышению прочности (предел текучести на 10–46%) и жёсткости (модуль упругости до 1600 МПа) при значительном снижении относительного удлинения, особенно для высокоструктурной марки CH600 (максимум ~120%).

Плотность композитов линейно возрастает с концентрацией наполнителя (максимальный рост ~9%), что свидетельствует об отсутствии дефектов. ПТР снижается при увеличении содержания CH85 и C140; для CH600 при 10 мас.% наблюдается аномальный рост ПТР (эффект технологической добавки), а при дальнейшем наполнении – снижение.

Удельное поверхностное сопротивление на уровне $\leq 10^6$ Ом (электропроводящие материалы) достигается при 19 мас.% CH85, 13–20 мас.% C140, 12–17 мас.% CH600; антистатические свойства (10^6–10^9 Ом) – для 15–18 мас.% CH85, 12 мас.% C140, 10–11 мас.% CH600. Удельное объёмное сопротивление снижается интенсивнее для марки CH600 (наибольшая удельная поверхность), что объясняется формированием более плотной сети токопроводящих цепочек при меньших концентрациях.

Таким образом, разработанные композиты позволяют получать материалы с заданным уровнем электропроводности (от антистатического до проводникового) без потери конструкционной прочности. Выбор марки ТУ и его концентрации следует осуществлять с учётом требуемых деформационных характеристик и технологических режимов переработки (экструзия, литьё под давлением, выдувное формование). Результаты могут быть использованы при создании антистатической тары, топливных канистр и электропроводящих деталей.

Благодарность
Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 126022417885-6 с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ ЯНЦ СО РАН.

УДК 668.44:637.65:569.114

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ПРОПИТОЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ВАКУУМНОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ ВЫСОКОДЕФЕКТНЫХ ФРАГМЕНТОВ БИВНЯ МАМОНТА

Аргунова А.Г.[1], Петухова Е.С.[1], Ботвин Г.В.[1], Петров В.В.[1], Архипцев И.С.[2]
[1] *ФИЦ «Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»*
[2] *Курский завод композитных материалов*
E-mail: ag_argunova@mail.ru

Ключевые слова: бивень мамонта, стабилизация, полимерные смолы, фрезерование, числовое программное управление, адгезия, лимонная кислота, лапроксид, сувенирные изделия.

Значительная часть доступного бивня мамонта (БМ) в Якутии относится к низким сортам (III–IV), характеризующимся высокой трещиноватостью и низкой механической прочностью, что ограничивает его использование в косторезном промысле. Для вовлечения этого сырья в производство необходима разработка эффективных методов стабилизации.

Целью работы являлось создание комплексной технологии стабилизации БМ III–IV сорта, включающей подготовку поверхности, подбор полимерных составов и режимов пропитки, обеспечивающих возможность последующей высокоточной фрезерной обработки на станках с числовым программным управлением (ЧПУ).

Образцы БМ IV сорта подвергали ультразвуковой очистке, просушиванию при 90–110 °С, травлению в растворах лимонной кислоты (10–40%) для удаления смазанного слоя. Пропитку проводили в вакуумной камере в циклическом режиме (3 цикла: вакуум 10 мин – давление 2–3 атм 10 мин). Использовали эпоксидную смолу марки Epic Art JEW (EPICART, г. Нижний Новгород) с модификаторами лапроксид 603, 301Г (ООО "НПП "Макромер" им. В. С. Лебедева"), ПЭПА (ОАО "Уралхимпласт", г. Нижний Тагил) и полиэфирную ортофталевую смолу «ПН-ЛК-10» (Курский завод композитных материалов, г. Курск) с отвердителем Butanox-M50 и ускорителем УНК-2. Оценивали прочность при изгибе, адгезионную прочность на границе БМ/полимер, проводили СЭМ-анализ поверхности. Фрезерование выполняли на пятиосевом станке с ЧПУ (коническая фреза R=0,25 мм, подача 600 мм/мин, шаг 0,05 мм).

Оптимальная концентрация лимонной кислоты для травления – 30%, что обеспечивает удаление смазанного слоя, частичную деминерализацию и формирование микрорельефа, повышающего адгезию. При 40% прочность адгезии снижается вследствие деминерализации поверхности. Для смолы Epic Art JEW (EAJ) подобран состав 4 (87,5% EAJ + 10% лапроксид 603 + 2,5% лапроксид 301Г), обладающий оптимальной пластичностью. Смола «ПН-ЛК-10» с 5 мас.% отвердителя показала на 20% более высокую адгезионную прочность (≈18 МПа) и большее относительное удлинение при разрушении по сравнению с составом на основе EAJ. При фрезеровании изделия из БМ, стабилизированного «ПН-ЛК-10», не имели дефектов; на фигурке из EAJ отмечены сколы мелких выступающих деталей.

Таким образом, разработанная технология (травление 30% лимонной кислотой, вакуумно-циклическая пропитка полиэфирной смолой «ПН-ЛК-10» с 5% Butanox-M50 и последующее отверждение при 100–110 °С) позволяет эффективно стабилизировать низкосортный БМ. Полученные заготовки пригодны для высокоточной фрезерной обработки любых изделий, включая тонкостенные и с мелкими элементами. Технология обеспечивает вовлечение ранее невостребованного сырья в серийное производство сувенирной продукции.

Благодарность
Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ НИОКТР № 125030403135–5 с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Якутского научного центра СО РАН»

УДК 678

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЗИД-АЛКИНОВОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ГИБРИДНЫХ ДЕНДРИМЕРОВ С КАРБОСИЛАНОВЫМ ЯДРОМ

Ардабьевская С.Н. [1,4], **Чамкина Е.С.**[2], **Краснова И.Ю.** [2], **Сухова Е.А.** [2,3], **Миленин С.А.** [1,4], **Ханин Д.А.**[2], **Бакиров А.В.** [1,3], **Серенко О.А.** [2], **Шифрина З.Б.** [2], **Чвалун С.Н.** [1,3], **Музафаров А.М.** [1]

[1] *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН*
[2] *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН*
[3] *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»*
[4] *Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого*
E-mail: ardabevskaya@ispm.ru

Ключевые слова: азид-алкиновое циклоприсоединение, гибридные дендримеры, карбосилановые дендримеры.

Синтез классических карбосилановых дендримеров основан на двух последовательных реакциях – реакции Гриньяра и гидросилилировании. Введение новых различных групп в карбосилановые дендримеры ограничено из-за использования реакции гидросилилирования в качестве основного способа роста генераций, поскольку реакция гидросилилирования не толерантна к различным полярным группам, гетероатомам, лигандам в присутствии наиболее доступных катализаторов. Этих недостатков лишена реакция азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAЦ). Поэтому переход к реакции CuAAЦ на финальной стадии создания любой функциональной оболочки является эффективным и синтетически обоснованным подходом для создания гибридных молекул сложного строения.

На первом этапе данной работы были получены карбосилановые дендримеры с азидной оболочкой двумя различными методами. Затем по CuAAЦ синтезированы карбосилановые дендримеры с а) полифениленовой оболочкой, состоящей из гексафенилбензола б) хелатирующими группами в оболочке в) полиэтиленгликолевой оболочкой. Использование Cu-катализируемой реакции азид-алкинового циклоприсоединения для синтеза различных оболочек у карбосилановых дендримеров позволило избежать множества побочных процессов, а также добиться полноты протекания реакции.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Тульской области (Постановление № 899 от 30 декабря 2021 г.) в рамках Соглашения № 899. 11, 7 сентября 2022 г.

УДК 631.8

АГРОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МАКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПРОЛОНГИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОЙ МОДИФИКАЦИИ

Арсанов М.М.
ВНИИМЗ – филиал ФГБНУ ФИЦ Почвенный институт им В.В. Докучаева
E-mail: magomed.arsanov@mail.ru

Ключевые слова: карбонатные почвы, пролонгированное высвобождение удобрений, биоразлогаемые полимеры, метод главных компонент.

Современные проблемы в сельском хозяйстве связаны с тем, что нужно более эффективнее использовать минеральные удобрения, особенно когда ресурсы ограничены, а старые способы применения уже не так эффективны. Одним из более приоритетных путей может быть создание удобрений, которые действуют и сохраняются в почве дольше. В этом исследовании, которое проводилось в 2025 году, предложили добавить поливиниловый спирт, к комплексному удобрению диаммофосе, чтобы питательные вещества высвобождались медленнее и растения могли их лучше усваивать.

Опыт был заложен в Курском районе, Ставропольского края, на южном карбонатном черноземе. Было пять вариантов: контроль (без ничего), диаммофоса (удобрение) и удобрение с ПВС в различных дозах 3, 5 и 7 кг на тонну. Цель была определить, как разные дозы полимера влияют на то, сколько фосфора и калия будет использовать озимая пшеница для роста и развития, и как изменится почва от такого модифицированного удобрения.

Для проведения агрохимических анализов почвы применяли стандартные ГОСТированные методы. Трилонометрический для кальция и магния, кондуктометрический для натрия и хлора, а по ГОСТ 26423-85 измеряли pH и электропроводимость. Еще использовали метод главных компонент, чтобы сгруппировать данные по изменениям в почве от разных вариантов. Результаты показали, что доза ПВС сильно влияет на пролонгированность высвобождения элементов питания в почве.

Увеличение урожая была сопряжено с ростом дозы полимера. Самый урожайный показатель на пшеницу 3980 кг/га был зафиксирован на гектар при 7 кг ПВС на тонну, это на 21 процент больше контроля и на 15-20 выше других доз соответственно. В почве тоже сохранялось больше фосфора и калия с увеличением концентрации ПВС. После вегетации P_2O_5 было 13,5 мг на кг при 7 кг, против 11,5 без полимера, а K_2O 293 и 282 соответственно. Получается, высвобождение замедляется, и идет минимизация потерь элементов питания.

Авторы продемонстрировали показатель добавочной эффективности E и это прибавка урожая, деленная на снижение концентрации элемента в почве с полимером. Расчеты показали, что ПВС в действительности повышает усвоение фосфора и калия, особенно при 7 кг на тонну, и по Стьюденту различия значимы с p меньше 0,05.

Внесение модифицированных удобрений не влияло на кислотно-щелочной баланс, соответственно можно констатировать, что технология является экологически безопасной. В заключении можно констатировать тот факт, что полимерная модификация помогает лучше использовать питательные вещества, уменьшает потери фосфора и калия и повышает урожай. Доза 7 кг на тонну оказалась самой эффективной, и это соответствует идеям устойчивого земледелия.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФГБНУ ФИЦ «Почвенный институт им. В. В. Докучаева» по теме: «Принципы и методология организации систем обеспечения растений элементами питания с использованием полимер модифицированных NPK-удобрений на различных сельскохозяйственных культурах в условиях Центрального Нечерноземья» (FGUR-2025-0012).

УДК 678

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИАНГИДРИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО, МОДИФИЦИРОВАННОГО КАРДОВЫМ ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОМ

Атамас К.А.[1], Полунин С.В.[1], Шутов В.В.[1], Горбунова И.Ю.[1], Алешина В. Х.[1], Шапошникова В.В.[2]
[1]РХТУ им. Д.И. Менделеева
[2]ИНЭОС РАН
E-mail: atamas.kirillandreich@yandex.ru

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, кардовый полимер, калориметрия, энергия активации

Эпоксидные смолы получили широкое распространение во многих отраслях промышленности в качестве клеев, заливочных компаундов, матриц армированных пластиков. К их преимуществам следует отнести высокую химическую стойкость, хорошую адгезию, диэлектрические свойства и низкую усадку при отверждении. Тем не менее, относительно низкие показатели трещиностойкости и ударной вязкости эпоксидных полимеров и композиционных материалов на их основе могут ограничивать их применение в ответственных узлах и изделиях. Эффективным методом повышения этих свойств является модификация эпоксидных композиций термопластами. Идея данного метода заключается в создании в материале второй фазы, обогащенной модификатором, что повышает энергию, необходимую для распространения трещин при разрушении. Формирование такой структуры происходит в процессе отверждения эпоксидной смолы. Молекулярная масса олигомера растет, в результате чего, в определенный момент, ветки бинодали пересекают изотерму отверждения, и в системе происходит фазовый распад. В свою очередь, термопластичные модификаторы могут оказывать влияние на процесс отверждения, поскольку меняется состав реакционноспособной смеси и ее вязкость. Также изучение закономерностей кинетики отверждения позволяет спрогнозировать оптимальный температурно-временной режим переработки, оказывающий существенное влияние на свойства изделий на основе эпоксидных композиций. Наиболее информативным методом изучения кинетики отверждения термореактивных связующих является дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), позволяющая проводить эксперименты в изотермическом и динамическом режимах. Полученные данные описывают с помощью модельных и безмодельных методов. В отличие от модельных, безмодельные изоконверсионные методы позволяют увидеть изменение механизма реакции. Наиболее распространенным является изоконверсионный усовершенствованный метод Вязовкина, так как он позволяет рассчитать энергию активации процесса отверждения с высокой точностью. Перспективным модификатором эпоксидных смол является кардовый полиариленэфиркетон с фталидной группой (ПАЭК), обладающий высокими физико-механическими свойствами и хорошей растворимостью в эпоксидной смоле. В связи с этим, представляет интерес исследование влияния ПАЭК на кинетику процесса отверждения эпоксиангидридной системы.

Связующие получали на основе эпоксидианового олигомера, отвердителя ангидридного типа и термопластичного модификатора – кардового полиариленэфиркетона. Термопласт добавляли в связующие в количестве 5–20 массовых частей (м.ч.) на 100 м.ч. эпоксидной смолы. Кинетику процесса отверждения изучали методом ДСК. Опыты в сканирующем режиме проводили при трех скоростях нагрева: 2,5, 5,0 и 10,0 К/мин, а в изотермическом - при трех температурах: 90, 100 и 110 ºС. Вязкоупругие свойства эпоксидных полимеров изучали методом динамического механического анализа (ДМА) по трехточечной схеме нагружения при скорости нагрева 2 ºС/мин и частоте знакопеременной нагрузки 1 Гц. Морфологию и структуру эпоксидных полимеров изучали на сколах образцов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), предварительно напылив поверхность углеродом для улучшения электропроводимости.

Энергия активации процесса отверждения связующих, рассчитанная различными методами, лежит в диапазоне 73–82 кДж/моль и практически не зависит от содержания ПАЭК. Однако, введение термопласта снижает предельную степень отверждения в изотермическом режиме. При значении $\alpha > 0,7$ реакция переходит в стадию диффузионного контроля из-за стеклования системы. Методом ДМА показано, что при добавлении 5–20 м.ч. ПАЭК температура стеклования эпоксидного полимера повышается на 4–11 ºС, несмотря на некоторое снижение плотности сшивки. На зависимостях тангенса угла механических потерь от температуры обнаружено два пика, что свидетельствует о гетерогенности. Это также подтверждают полученные СЭМ-снимки, где было зафиксировано, что система, содержащая 5–10 м.ч. ПАЭК, характеризуется типом структуры “матрица-дисперсия”. При повышении содержания термопласта до 15–20 м.ч. наблюдается более совершенный тип структуры, называемый “взаимопроникающими фазами”. На основании анализа СЭМ-снимков можно предположить, что эпоксидные полимеры, модифицированные ПАЭК, будут обладать повышенной ударной вязкостью и трещиностойкостью.

Благодарность
Синтез кардового ПАЭК выполнен в рамках Государственного задания № 075-03-2026-024 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

УДК 541.64

ФОТОИНИЦИИРУЕМАЯ КАТИОННАЯ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Бабанова Т.А.[1], Гульник М.И.[1,2], Костюк С.В.[3]
[1] *Первый МГМУ им. И. М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский Университет)*
[2] *НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета*
[3] *Sorbonne Universite*
E-mail: ivanova_t_a_2@staff.sechenov.ru

Ключевые слова: катионная полимеризация, фотополимеризация, стирол, α-метилстирол, пара-метилстирол, анетол.

Традиционные методы катионной полимеризации виниловых мономеров основаны на использовании каталитических систем с подходящей комбинацией металлосодержащей кислоты Льюиса и органического инициатора. Основными недостатками такого подхода являются использование высоких концентраций кислот Льюиса и необходимость очистки синтезированного полимера от соединений металлов. Фотокатализ – альтернативный и весьма перспективный подход к проведению катионной полимеризации с рядом своих преимуществ, среди которых доступность органических фотокатализаторов и их высокой эффективностью. Кроме того, фотоинициируемые процессы полимеризации предлагают уникальные возможности пространственно-временного контроля, обладают высокой энергоэффективностью и могут проводиться под действием безопасного видимого света с использованием легкодоступных и дешевых светодиодных источников излучения.

В данной работе была предложена высокоэффективная каталитическая система фотоинициируемой катионной (со)полимеризации ряда стирольных мономеров на основе декакарбониладимарганца ($Mn_2(CO)_{10}$) и солей дифенилйодония ($Ph_2I^+PF_6^-$; $Ph_2I^+B(C_6F_5)_4^-$) под действием видимого света (λ_{max} = 435 нм). При низких загрузках каталитической системы (< 7 мМ) успешно синтезирована серия полистиролов (M_n до 54000 г/моль, $M_w/M_n < 3.0$), поли(α-метилстиролов) (M_n до 16000 г/моль, $M_w/M_n < 3.0$) и поли(пара-метилстиролов) (M_n до 321000 г/моль, $M_w/M_n < 11.5$) в среде CH_2Cl_2 при -30°C. В этих же условиях была получена серия сополимеров стирола с анетолом (M_n до 13000 г/моль, $M_w/M_n < 3.0$) и серия сополимеров пара-метилстирола с анетолом (M_n до 36000 г/моль, $M_w/M_n < 6.1$) с различным содержанием сомономеров. Установлено влияние концентраций компонентов каталитической системы и природы аниона в составе соли дифенилйодония на кинетику (со)полимеризации и молекулярно-массовые характеристики синтезируемых (со)полимеров.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках гранта соглашение № 075-15-2025-015 (Сеченовский Университет).

УДК 678.745.842

ВЛИЯНИЕ АМФИФИЛЬНОГО ЭМУЛЬГАТОРА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕЛЕОБРАЗУЮЩЕГО ПОЛИАКРИЛАМИДА

Базлов Н.А., Ладилова Н.Ю., Корниенко П.В.
НИИ химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом
E-mail: nikitabazlov@mail.ru

Ключевые слова: гелеобразователь, полиакриламид, эмульгатор, вязкоупругие свойства.

Полиакриламид (ПАА) — один из широко распространённых полимеров, применяемых в составе буровых растворов, в качестве флокулянта при очистке сточных вод, как суперабсорбент, а также как гелеобразователь в процессах гидравлического разрыва пласта (ГРП). Ключевым требованием к ПАА, как гелеобразователю, является поддержание оптимальных вязкоупругих свойств рабочих сред на водной основе (динамической вязкости 1% раствора полимера в интервале 1000–16000 мПа·с).

Традиционно ПАА, в том числе частично гидролизованный, синтезируют методом растворной полимеризации. Ввиду технологических сложностей, связанных с необходимостью контроля нужной степени гидролиза, сушки полимера (плотного геля с полностью абсорбированной водой в количестве до 80%) и его дальнейшего дробления, перспективной альтернативой этому методу является обратно-эмульсионная (инверсионная) полимеризация. Данный метод исключает стадии, присущие растворной полимеризации, обеспечивает интенсивный отвод тепла, и позволяет работать с концентрированными растворами мономеров, что даёт возможность синтезировать гелеобразователь в порошкообразной форме с модернизацией его реологических свойств. В инверсионном методе синтеза полиакриламидных гелеобразователей наряду с липофильными эмульгаторами потенциально могут использоваться и амфифильные. Проведённые нами исследования подтверждают возможность применения амфифильного эмульгатора - сорбитана монолаурата с целью разработки гелеобразователя, обладающего улучшенными эксплуатационными характеристиками (отсутствие агломерированных частиц, стабильность геля в заданный временной интервал). Таким образом, апробация метода обратно-эмульсионной полимеризации с введением сорбитана монолаурата для разработки полимерных жидкостей является актуальной научно-практической задачей.

Инверсионным методом сополимеризации акриламида с акрилатом натрия в массовом соотношении 60 : 40 и $T_{синтеза}$ = 70 ºС проведено исследование концентрации эмульгатора в водно-толуольной смеси на реологические свойства полимера.

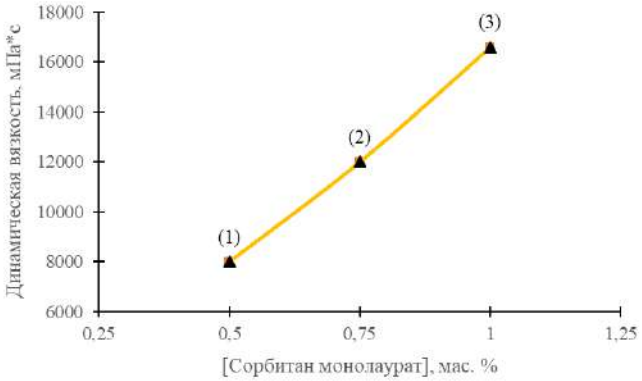


Рисунок 1. Влияние концентрации сорбитана монолаурата на динамическую вязкость рабочего раствора гелеобразователя; (1) – агломерированные частицы, (2) – смесь, (3) – порошок.

Показано, что концентрация эмульгатора при синтезе гелеобразователя влияет на процесс формирования частиц и определяет гранулометрический состав полимера, что напрямую сказывается на его эксплуатационных свойствах. Оптимальные вязкоупругие свойства достигаются при использовании сорбитана монолаурата в концентрации 1,0 мас.%.

УДК 667.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ДИСПЕРГАТОРОВ НА ПРОЦЕСС ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫХ ЛКМ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Бакунин Д.О., Ильин А.А.
Ярославский государственный технический университет
E-mail: bakunindo@ystu.ru

Ключевые слова: Диспергаторы, противокоррозионные свойства, водно-дисперсионная грунтовка.

В последние десятилетия в лакокрасочной отрасли прослеживается тенденция усиления экологических норм, в частности снижения выбросов органических растворителей. Одним из ведущих решений в данной области являются водно-дисперсионные лакокрасочные материалы. После 2022 года приобретение европейских добавок для ЛКМ, в том числе диспергаторов для водно-дисперсионных составов, в Российскую Федерацию стало затруднительно, что существенно повлияло на производство экологичных лакокрасочных материалов.

Целью данной работы является сравнительное исследование влияния различных диспергаторов, произведенных в РФ, и их европейского аналога на процесс диспергирования и на свойства конечного покрытия.

В работе были использованы 4 диспергатора. Диспергатор №1 (европейского производства) - раствор высокомолекулярного блок-сополимера с пигмент-афинными группами, обеспечивает дефлоккуляцию пигментов за счёт стерической стабилизации. Диспергатор №2 — аммониевая соль полимерной кислоты, дефлоккуляция достигается электростатическим расклиниванием. Диспергатор №3 — модифицированный акриловый сополимер в водном растворе, дефлоккуляция обоснованна комбинированным механизмом (электростатический и стерический). Диспергатор №4 — синтетический неионогенный полимер с пигмент-афинными группами, рекомендуется для стабилизации наполнителей, органических и неорганических пигментов, а также сажи, обеспечивает стерическую стабилизацию. Диспергаторы №2, №3, №4 производятся в РФ.

В ходе испытаний на эффективность процесса диспергирования водной акрил-стирольной дисперсии, наполненной красным железооксидным пигментом, тальком и фосфатом цинка, с наполнением 13-15 объемных процентов, было определено время необходимое для достижения перетира 30 микрон и составило для диспергатор №1 – 40 минут, для диспергатора №2 и №3 – 30 минут, для диспергатора №4 – 24 минуты. Массовая доля диспергаторов в материале подбиралась по минимуму вязкости раствора, для диспергатора №1 – 5,0 масс. %, диспергатора №2 – 1,0 масс. %, №3 – 2,0 масс. %, №4 – 3,0 масс, %.

На основе полученных паст были подготовлены покрытия и испытаны на коррозионную стойкость и физико-механические свойства. В камере влажности покрытие с диспергатором №4 продержалось 288 часов без видимых разрушений. С диспергатором №1 — 222 часа, с диспергатором №2 — 202 часа, с диспергатором №3 — 288 часов. В соляном тумане разница оказалась заметнее: покрытие с диспергатором №4 выдержало 448 часов, тогда как с диспергатором №1 — 201 час, с №2 — 244 часа, с №3 — 288 часов.

Физико-механические свойства покрытий не показали существенных различий. Адгезия методом решетчатого надреза составила 1 балл для всех покрытий, эластичность при изгибе – менее 1 мм, ударная прочность для покрытий с диспергаторами №1, №3, №4 – 50 см, а для покрытия сдиспергатором №2 – 40 см.

В результате работы было установлено, что диспергатор №4 - синтетический неионогенный полимер с пигмент-афинными группами является более эффективным в процессе диспергирования, а также улучшает противокоррозионные свойства покрытий, превосходя европейский аналог диспергатор №1 - раствор высокомолекулярного блок-сополимера с пигмент-афинными группами.

УДК 678.01:541.11

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ТИТАНА ДЛЯ СИНТЕЗА ПЭТФ

Балагова М.З., Байказиев А.Э., Мамхегов Р.М., Мурзаканова М.М., Курданова Ж.И., Шахмурзова К.Т., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
E-mail: xadaeva.marina@mail.ru

Ключевые слова: ПЭТФ, комплексные титансодержащие катализаторы, азотсодержащие лиганды, поликонденсация полиэтилентерефталата.

В последнее время в качестве перспективной альтернативы традиционным сурьмасодержащим катализаторам синтеза полиэтилентерефталата (ПЭТФ) все чаще рассматриваются тетраалкилоксититаны. Их внедрение обусловлено высокой каталитической активностью, доступностью и экологической безопасностью самого металла. Однако практическое использование титановых систем ограничивается их высокой оксофильностью и выраженной кислотностью по Льюису, что снижает гидролитическую стабильность катализатора в реакционной среде. Кроме того, избыточная активность титана инициирует побочные процессы термоокислительной деструкции, вызывая нежелательное изменение цветности полимера. В связи с этим особое значение приобретает разработка новых металлоорганических комплексных соединений, способных устранить указанные недостатки.

Целью работы является исследование синтеза полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с применением комплексных титансодержащих катализаторов. В работе представлены результаты получения ПЭТФ с использованием титансодержащих соединений — тетраизопропоксититана (ТИПТ) и тетрабутоксититана (ТБТ) — в сочетании с карбамидными соединениями (гуанидин карбонатом и мочевиной) и монтмориллонита. Введение новых каталитических систем приводит к улучшению молекулярно-массовых характеристик и оптических показателей. Для комплексного исследования синтезированных образцов использовались методы ИК-спектроскопии, термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), а также определение содержания концевых карбоксильных групп, характеристической вязкости и показатели прозрачности L и цветности b.

Полученные результаты показали, что разработанные титансодержащие комплексные катализаторы обеспечивают высокую активность и селективность в синтезе ПЭТФ при одновременном снижении степени пожелтения полимера. Таким образом, данные каталитические комплексы могут рассматриваться как перспективной альтернативой промышленным сурьмяным соединениям.

УДК 547.147

ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Балаева С.М.[1], Шустов Г. Б.[1], Темираев К.Б.[2], Беева Д.А.[1], Шетов Р.А.[1]
[1] Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
[2] Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)
E-mail: safiyat.balaeva@mail.ru

Ключевые слова: хлорсодержащие эпоксидные полимеры, химическая устойчивость.

Нами были синтезированы эпоксидные олигомеры на основе 2,2-ди(4-оксифенил)сульфона (ДОДФС), резорцина (РЗЦ)и гексахлорэтана (ГХЭ). Полимеры получали путем отверждения эпоксидных смол диаминами и ангидридами фталевых кислот: диаминодифенилметана (ДАДФМ), диэтилентриамина (ДЭТА), диаминодифенилсульфона (ДАДФС), изо-метилтетрагидрофталевого ангидрида (ИМТГФА). Оптимальная температура для отверждения хлорсодержащего олигомеров – 393 К, а требуемое время отверждения – 4 часа.

Для выяснения химической стойкости эпоксидных полимеров нами проведены испытания полученных хлорсодержащих полимеров в 1%-ной и 30%-ой NaOH, 10%-ной и концентрированной HCl (36,5 %), 3%-ной и концентрированной H_2SO_4 и 10%-ной NaCl. Общее в зависимостях потери массы от времени образцов эпоксиполимеров в указанных агрессивных средах (кроме конц. H_2SO_4) состоит в том, что после начального роста ее величины стабилизируются, и диаграммы выходят на «плато».

Различие в химической стойкости образцов 2ДОДФС + ГХЭ в зависимости от использованного отвердителя существенно во всех случаях, для всех агрессивных сред. В случае растворов NaOH оно достигает 25-50%, HCl и NaCl – разброс почти 100%, для 10% NaCl – 30-35%. Во всех указанных случаях самая высокая химическая стойкость наблюдалась у образцов полимера, синтезированных с использованием в качестве отвердителя ДАДФС, далее по химстойкости – вариант с ИМТГФА, затем ДЭТА и ДАДФМ. Повышение концентрации NaOH приводит к ухудшению химической стойкости полимера в 2 раза, в случае с HCl – в 3-4 раза. Влияние H_2SO_4 (ее 3%-го раствора) оказалось по агрессивности такого же порядка, как NaOH и HCl и NaCl таком же оптимальном варианте выбора отвердителя – ДАДФС.

У полимера 2РЗЦ+ГХЭ максимальную устойчивость к воздействию 1% раствора NaOH обнаруживает состав с отвердителем ИМТГФА, в среде 30% раствора NaOH – ДАДФС. Значения выхода на «плато» – 1,5 % и 4,5 % потери массы, ~ 8-10 часов экспозиции соответственно. Для сравнения, в случае 2ДОДФС + ГХЭ соответствующие цифры – 3,5 % и 6,5 % при тех же значениях времени экспозиции. Во всех остальных случаях оптимальным вариантом является полимер 2РЗЦ+ГХЭ с отвердителем ДАДФС. Химическая стойкость такого полимера по отношению к 10% и концентрированному раствору HCl, 3% раствору H_2SO_4 у обоих полимеров сравнима. В 10 % растворе NaCl вариант состава 2ДОДФС+ГХЭ в 1,5 раза более эффективен, чем 2РЗЦ+ГХЭ с отвердителем ДАДФС.

В целом, в большинстве случаев полимеры на основе РЗЦ + ГХЭ по сравнению с эпоксидными полимерами на основе ДОДФС + ГХЭ менее устойчивы во всех средах, что можно объяснить менее жесткой структурой полимеров на основе резорцина, а химическая стойкость галогенсодержащих эпоксидных полимеров в зависимости от отвердителя повышается в ряду ДЭТА < ДАДФМ < ИМТГФА < ДАДФС.

Самая низкая устойчивость полимеров проявляется по отношению к конц. H_2SO_4. Падение массы образцов, связанное с деструктивными процессами, длится 1-1,5 часа, затем – пик и снижение, свидетельствующие об адсорбционном процессе и окончательной деструкции образца. В случае эпоксидного полимера на основе диоксидифенилсульфона и гексахлорэтана (отвердитель диаминодифенилсульфон) потеря массы длится около 2 часов, что, по-видимому, связано с более высокой химической стойкостью сульфоновых групп.

Полученные полимеры больше всего теряют массу в концентрированной соляной кислоте. Соляная кислота относится к электролитам с высоким давлением пара, она проникает в полимер с коэффициентом диффузии, близким к коэффициенту диффузии воды. Повышенное содержание эпоксидных групп приводит к увеличению количества сшивок в единице объема полимера, логическим следствием этого является повышение химической устойчивости. Данные результаты подтверждаются сравнением диаграмм динамического термогравиметрического анализа образцов эпоксидных полимеров на основе 2РЗЦ + ГХЭ (отвердитель ДАДФС) – исходных и после экспозиции в 3% растворе H_2SO_4 в течение 6,2 часа.

Вероятно, более высокая химическая стойкость полимеров при применении ДАДФС и изометилтетрагидрофталевого ангидрида связана со стабильностью SO_2-групп, а также эфирных связей, образующихся при отверждении ангидридом.

Нами была исследована также устойчивость хлорсодержащих эпоксидных полимеров к различным маслам: растительному, дизельному, смазочному, для чего подготовленные образцы погружались в эти масла и выдерживались в течение 48 ч. Указанные масла практически не оказывают влияния на хлорсодержащие эпоксидные смолы, так как не наблюдались изменения ни в массе, ни в цвете образцов.

УДК 547.564+691.175+662.998-4

РАЗРАБОТКА ГИБРИДНОЙ СМОЛЫ СИЛИКАТА МОЧЕВИНЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ АРОМАТИЧЕСКИМ АМИНОПОЛИОЛОМ

Балтачева С.А., Бакирова И.Н.
Казанский национальный исследовательский технологический университет
E-mail: baltacheva.sofya@yandex.ru

Ключевые слова: ароматический аминополиол, реакция Манниха, нонилфенол, формальдегид, диэтаноламин, жидкое стекло.

Современное материаловедение активно развивает направление органо-неорганических гибридов, способных сочетать технологическую гибкость органических полимеров с эксплуатационной стойкостью неорганических фаз. В данном контексте особый научно-практический интерес представляют полимеры на основе силиката мочевины. Несмотря на высокие показатели термостабильности и прочности, такие системы характеризуются чрезмерно высокой хрупкостью, что ограничивает их широкое применение.

В работе для нивелирования данного недостатка предложено использование ароматического аминополиола в качестве модификатора водных щелочных растворов силикатов. Выбор данного компонента обусловлен его мульти функциональностью:

1. ароматические фрагменты повышают термическую устойчивость готового продукта;
2. гидроксильные группы обеспечивают увеличение густоты пространственной сшивки;
3. третичные атомы азота выступают в роли встроенного катализатора при взаимодействии с изоцианатными группами.

Синтез модифицирующего агента осуществлялся по реакции Манниха с применением нонилфенола, формальдегида и диэтаноламина. Полученный продукт вводился в состав полиольного компонента на основе натриевого жидкого стекла, дополненного каталитическими и пеногасящими добавками. Итоговое формирование материала происходило при смешении приготовленной смеси с полиизоцианатом.

Структурообразование смолы протекает по пути формирования взаимопроникающих сеток. Органическая матрица синтезируется в результате полиприсоединения изоцианата к ОН-группам аминополиола и его реакции с водой, содержащейся в силикатном растворе. Параллельно формируется неорганический каркас: выделяющийся при образовании мочевинных связей диоксид углерода инициирует карбонизацию силиката щелочного металла. Данный процесс можно разделить на две параллельные стадии:

1. Зарождение органической матрицы.
   Основой органического каркаса является реакция полиприсоединения: полиизоцианат вступает во взаимодействие с двумя активными компонентами, а именно:
   - с ароматическим аминополиолом: изоцианатные группы (NCO) реагируют со свободными гидроксильными группами (ОН) аминополиола, формируя полиуретановые фрагменты. Благодаря наличию ароматических колец в структуре модификатора, эта сетка приобретает повышенную жесткость и термостойкость;
   - с водой: поскольку жидкое стекло — это водный раствор, изоцианат неизбежно реагирует с водой. Промежуточным продуктом здесь является неустойчивая карбаминовая кислота, которая распадается с выделением диоксида углерода (CO_2) и образованием замещенных мочевин.
2. Формирование неорганического каркаса.
   Здесь происходит самоотверждение силикатной фазы, инициированное «изнутри»:
   - выделяющийся при образовании мочевинных групп CO_2 начинает активно взаимодействовать со щелочным раствором силиката натрия. Происходит локальное снижение pH (карбонизация), что вызывает поликонденсацию силикатных групп;
   - в результате образуется жесткий трехмерный скелет из диоксида кремния (SiO_2), который равномерно распределен внутри объема полимера.

Таким образом, сложный гибрид, где органическая сетка (полиуретан-мочевина) и неорганическая сетка (силикагель) переплетены физически и химически.

Проведенные исследования подтвердили, что разработанный метод позволяет получить гибридный продукт с существенно сниженной хрупкостью и улучшенным комплексом физико-механических свойств.

УДК 678

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА В ПРИСУТСТВИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НУКЛЕИРУЮЩИХ ДОБАВОК

Балькаев Д.А.[1], Ахметова Д.И.[1], Ларионов И.С.[1,2], Амирова Л.М.[2], Амиров Р.Р.[1], Антипин И.С.[1]
[1] Химический институт им. А.М. Бутлерова, КФУ
[2] Институт авиации, наземного транспорта и энергетики, КНИТУ-КАИ им. А.Н. Туполева
E-mail: balkaev.dinar@yandex.ru

Благодаря своим физико-механическим свойствам полимеры находят применение практически во всех областях техники и зачастую вытесняют традиционные материалы. Несмотря на то, что в РФ уже применяются композиты на основе полифениленсульфида (ПФС) и существуют объективные перспективы расширения областей их применения для развития промышленности, промышленное производство самого полифениленсульфида и функциональных добавок для суперконструкционных полимеров до сих пор не развито. Это критически важно для обеспечения технологической независимости и развития высокотехнологичных производств.

Данный полимер является важным для стратегических областей промышленности, его синтез был налажен в г. Казань 2021 г., в представленной работе использованы образцы порошка ПФС, полученные на опытно-промышленной установке в содружестве ООО «Инжехим» и ООО «НТЦ «Ахмадуллины». Одного лишь синтеза полимера недостаточно для освоения технологии и внедрения в промышленность изделий из него. Для исследования использованы новые марки ПФС с ПТР 200 и 500 г/10 мин при 316 гр.С нагрузка 5 кг синтезированные ООО «НТЦ «Ахмадуллины».

В отличие от полимеров общего назначения (полипропилен, полиэтилен, полиамид, полиэтилентерефталат), для спецпластиков (включая ПФС и другие суперконструкционные полимеры) отсутствуют промышленно выпускаемые нуклеирующие добавки. В научной литературе недостаточно данных о механизме нуклеации ПФС, а также отсутствует систематическое описание ключевых факторов, влияющих на эффективность структурообразующих добавок.

В данной работе проведен поиск новых нуклеаторов, получаемых с использованием коммерчески доступных соединений, с целью установления механизма зародышеобразования в ПФС и исследование влияния нуклеирующих добавок на степень кристалличности и кинетику кристаллизации ПФС в неизотермических условиях.

В результате подготовлены композиции ПФС, содержащие нуклеаторы на основе нитридов и карбидов и подобран технологический режим переработки. Апробированы в качестве нуклеаторов образцы нитридов и карбидов бора и кремния, установлены закономерности влияния на структуру и морфологию кристаллической структуры ПФС. Определены зависимости степени кристалличности от природы нуклеатора (нитрид/карбид), его химического состава и концентрации в композиции.

УДК 678

ПРИНЦИПЫ И МЕТОДОЛОГИЯ ОРГАНИЗАЦИИ СИСТЕМ ОБЕСПЕЧЕНИЯ РАСТЕНИЙ ЭЛЕМЕНТАМИ ПИТАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕРМОДИФИЦИРОВАННЫХ NPK-УДОБРЕНИЙ НА РАЗЛИЧНЫХ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУРАХ В УСЛОВИЯХ ЦЕНТРАЛЬНОГО НЕЧЕРНОЗЕМЬЯ

Баматов И. М.
ВНИИМЗ – филиал ФГБНУ ФИЦ «Почвенный институт им. В. В. Докучаева»
E-mail: ibragim-1991@mail.ru

Ключевые слова: питание растений, удобрения.

Организация систем обеспечения растений элементами питания с использованием полимермодифицированных NPK-удобрений в условиях Центрального Нечерноземья должна основываться на принципах адаптивности, ресурсосбережения и экологической безопасности. Специфика Тверской области —в основном дерново-подзолистые почвы, повышенная кислотность, недостаточная обеспеченность доступными формами для растений фосфора и калия, а также неустойчивый водно-тепловой режим, который требует применения удобрений с регулируемым высвобождением питательных веществ.

Матричное соединение полимера и NPK-удобрения (азофоска 16:16:16) позволяет повысить коэффициент использования азота, фосфора и калия растениями, минимизировать потери элементов питания вследствие вымывания или денитрификации азота в атмосферу. Полимер в системе питания растений обеспечивает более равномерное поступление питательных веществ в критические фазы роста и развития сельскохозяйственных культур. Их применение особенно перспективно при возделывании зерновых, картофеля, овощных и кормовых культур, где сбалансированное минеральное питание напрямую влияет на урожайность, качество продукции и устойчивость агроценозов.

Методология построения таких систем включает в себя агрохимическую диагностику почв, учет биологических особенностей культуры, планируемого уровня урожайности, предшественника, погодных условий и формы используемого удобрения на основе реагирующих и действующих веществ. На этой основе определяется оптимальная доза, срок и способ внесения полимерных NPK-композиций. Наиболее эффективным является сочетание основного внесения с локальным размещением удобрений в зоне активного развития корневой системы, что обеспечивает адресное питание растений и снижает непроизводительные потери элементов, также минимизирует потенциальную возможность ожога корневой части растений из-за равномерного высвобождения элементов питания в почве.

Таким образом, использование полимермодифицированных NPK-удобрений в Центральном Нечерноземье является важным направлением совершенствования систем минерального питания сельскохозяйственных культур. Данный подход способствует повышению продуктивности растений, улучшению агрохимического состояния почв, снижению экологической нагрузки на агроландшафты и формированию устойчивых ресурсосберегающих технологий земледелия не только в условиях Центрального Нечерноземья, но и в других агроклиматических зонах нашей страны.

УДК 546.04

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКОГО ПОЛИСИЛАЗАНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА МОНОМЕРНОЙ СМЕСИ

Барышева А.В., Суворов С.С., Воротынцев А.В., Титова Е.М.
Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
E-mail: alex.barysheva@yandex.ru

Ключевые слова: неорганический полисилазан, трихлорсилан, дихлорсилан,

Неорганический полисилазан является перспективным прекурсором для получения тонких пленок из оксида, нитрида или оксинитрида кремния, которые используются для получения защитных покрытий и диэлектрических слоёв в микроэлектронике. Свойства тонких керамических пленок определяются молекулярной структурой, включая соотношение связей Si–H, N–H и Si–N, а также степенью разветвления полимерной цепи прекурсора. Изменение состава исходной мономерной смеси, в частности введение трихлорсилана в реакционную систему с дихлорсиланом, позволяет регулировать молекулярно-массовое распределение, вязкость и термическое поведение получаемого полисилазана. В связи с этим исследование влияния условий синтеза на структуру и термические свойства неорганического полисилазана представляет значительный интерес для разработки материалов с заданными характеристиками.

Введение трихлорсилана реакционную систему с дихлорсиланом приводит к увеличению функциональности мономерной смеси, что способствует формированию более разветвлённой структуры и, как следствие, к изменению свойств получаемого продукта.

Была синтезирована серия пергидрополислазанов с различной молекулярной массой путем задания молярного соотношения хлорсиланов в исходной смеси. Полученные образцы были охарактеризованы с помощью гель-проникающей хроматографии, инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR) и спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Потерю массы в процессе преобразования в керамику изучали с помощью термогравиметрического анализа. Результаты ГПХ показывают, что полисилазаны с добавлением трихлорсилана имеют широкое более широкое молекулярно-массовое распределение, что может быть связано с разветвлением полимерных цепей благодаря $HSiCl_3$. Выход керамики увеличивается с ростом степени разветвления полисилазана.

Благодарность
При поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

УДК 678.622

УТИЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА «В-ПЛАСТ» ВТОРИЧНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ

Беева Д.А.[1], Борисов В.А.[2], Беев А.А.[1], Хаширова С.Ю.[1], Мукожева Р.А.[1], Карданова Р.А.[1], Кодзокова М.Х.[3]
[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
[2]НИИ Химической Технологии Госкорпорации «Росатом»
[3]Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова
E-mail: d.beeva@mail.ru

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, твердофазная поликонденсация, характеристическая вязкость.

Чтобы получить из вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТ) полимеры с улучшенными свойствами – более прочных, с лучшими диэлектрическими показателями, устойчивыми к влаге и с низким содержанием концевых карбоксильных групп, был выбран метод твердофазной поликонденсации (ТФПК). Был использован вторичный полиэтилентерефталат марки «В-ПЛАСТ» в виде гранулята. Двухстадийный процесс вторичной поликонденсации начинается с получения олигомеров (предварительных соединений) в расплаве или растворе. Затем, уже в твердом состоянии, эти олигомеры подвергаются дальнейшей поликонденсации. Важно отметить, что ТФПК осуществляется при температуре, которая выше точки плавления исходных веществ, но ниже точки плавления конечного полимера.

Как и в других методах поликонденсации, глубина процесса твердофазной поликонденсации напрямую определяет конечную молекулярную массу. Важнейшим фактором, влияющим на глубину процесса, является температура. Особое значение имеет как сама температура, так и ее соотношение с температурой плавления полимера. Исследования показали, что оптимальный температурный режим находится в узком диапазоне, примерно на 15-30°C ниже температуры плавления, поскольку при более низких температурах реакция практически не идет. Высокие температуры необходимы для обеспечения достаточной кинетической энергии молекул, позволяющей им сближаться и вступать в химические реакции.

С целью оптимизации условий для максимального роста степени полимеризации и улучшения характеристик вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТ), были осуществлены синтезы в твердой фазе. Твердофазная поликонденсация проводилась в различных температурных и временных режимах.

Результаты этих синтезов и выбранные параметры твердофазной поликонденсации приведены на рис. 1.

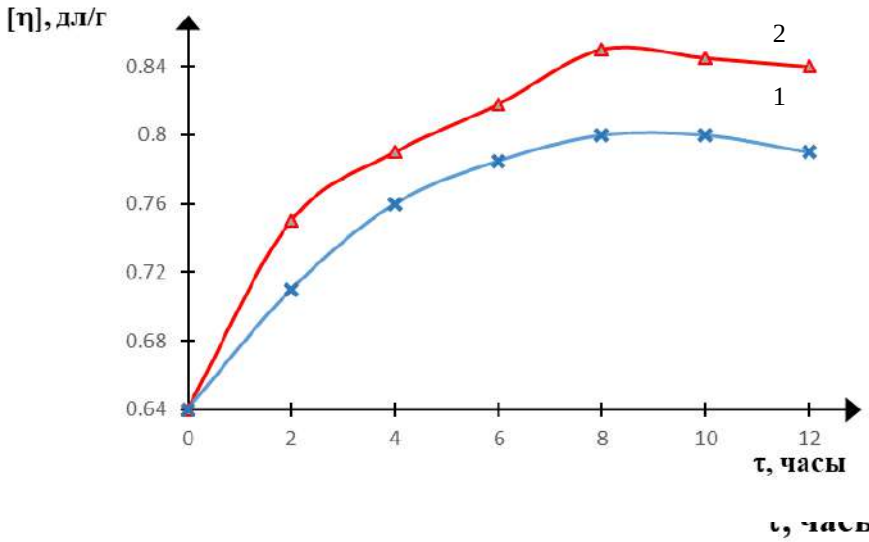


Рисунок 1. Зависимость характеристической вязкости вторичного ПЭТФ (В-ПЛАСТ) от времени при твердофазной поликонденсации, 1 – 220 °C, 2 - 230 °C

Исходя из данных рисунка, можно определить, что оптимальными условиями для твердофазной поликонденсации вторичного ПЭТ являются температура 230 °C и время реакции 8 часов Полученные данные свидетельствуют о том, что вязкость вторичного ПЭТ после твердофазной поликонденсации возрастает в 1,35 раз по сравнению с исходным состоянием (с 0,63 до 0,84 дл./г) (рис. 1).

УДК 678.622

УТИЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ВТОРИЧНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ

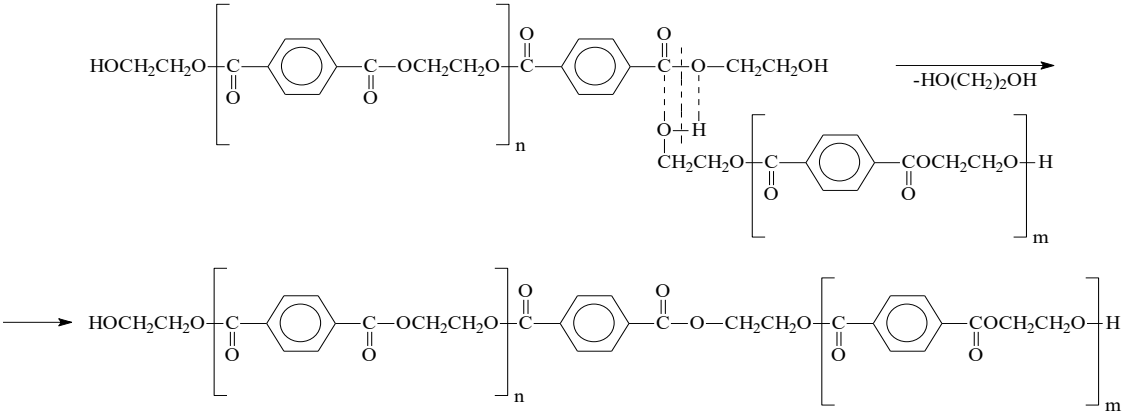
Беева Д.А.[1], Борисов В.А.[2], Беев А.А.[1], Хаширова С.Ю.[1], Шокумова М.У.[1], Кодзокова М.Х.[3]
[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
[2]НИИ Химической Технологии Госкорпорации «Росатом»
[3]Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова
E-mail: d.beeva@mail.ru

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, твердофазная поликонденсация, молекулярная масса.

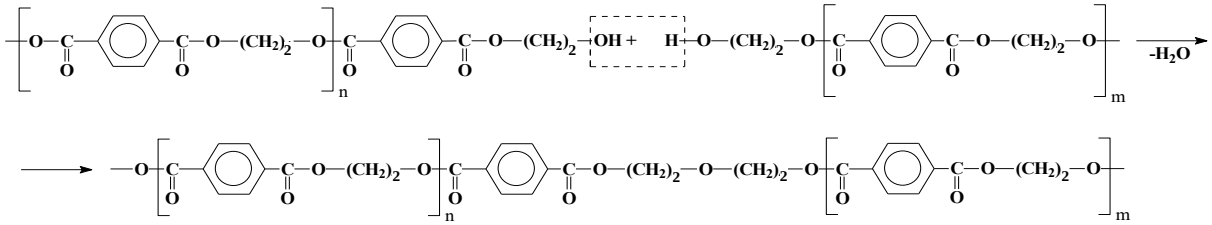
Утилизация полиэтилентерефталата (ПЭТ) вторичной поликонденсацией позволяет получать высокомолекулярные полимеры из переработанного, с улучшенными физико-химическими, диэлектрическими характеристиками, повышенной стойкостью к гидролизу и малым количеством концевых карбоксильных групп. Для этой цели, применяют метод твердофазной поликонденсации (ТФПК). Этот метод обычно включает две стадии: сначала в расплаве или растворе получают олигомеры (преполимеры), а затем их доводят до высокой молекулярности в твердом состоянии. Процесс ТФПК проводится при температуре, превышающей температуру плавления исходных мономеров, но ниже температуры плавления конечного полимера.

В нашем исследовании мы использовали метод термической обработки предварительно высушенного вторичного ПЭТ в инертной атмосфере или вакууме. Этот процесс, называемый твердофазной поликонденсацией, способствует увеличению молекулярной массы полимера за счет реакций между его функциональными группами. Повышение молекулярной массы приводит к улучшению физико-химических и диэлектрических свойств, а также повышает устойчивость к гидролизу и снижает содержание карбоксильных групп.

Рост молекулярной массы происходит путем образования сложноэфирных связей (между карбоксильными и гидроксильными группами) с выделением этиленгликоля:



или простых эфирных связей (между гидроксильными группами) с выделением воды:



Глубина процесса твердофазной поликонденсации напрямую влияет на конечную молекулярную массу. Ключевым фактором является температура, причем важны как ее абсолютное значение, так и соотношение с температурой плавления полимера. Оптимальный температурный диапазон составляет примерно 15-30°C ниже температуры плавления, при более низких температурах реакция не идет. Высокие температуры обеспечивают достаточную подвижность молекул для протекания химических реакций.

Исходя из этого, мы провели синтезы образцов вторичного ПЭТ в твердой фазе, подбирая условия для максимального увеличения степени полимеризации и, соответственно, улучшения свойств. Определены оптимальны температурно-временные условия для твердофазной поликонденсации вторичного ПЭТ.

УДК 678.622

УТИЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА «ЭКОРЕСУРС» ВТОРИЧНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ

Беева Д.А.[1], Борисов В.А.[2], Беев А.А.[1], Хаширова С.Ю.[1], Мукожева Р.А.[1], Шокумова М.У.[1], Гучинов В.А.[1]
[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
[2]НИИ Химической Технологии Госкорпорации «Росатом»
[3]Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова
E-mail: d.beeva@mail.ru

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, твердофазная поликонденсация, характеристическая вязкость.

Использовали реакцию твердофазной поликонденсации (ТФПК) для получения высокомолекулярных продуктов из вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТ). Целью было достичь улучшенных физико-химических и диэлектрических свойств, а также повысить гидролитическую стойкость и понизить содержание карбоксильных групп на концах макромолекул. Был использован вторичный полиэтилентерефталат марки «ЭКОРЕСУРС» в виде хлопьев. Типичный процесс поликонденсации олигомеров состоит из двух этапов. На первом этапе, в условиях расплава или раствора, формируются низкомолекулярные соединения, известные как олигомеры (или преполимеры/форполимеры). На втором этапе, эти олигомеры подвергаются дальнейшей поликонденсации уже в твердой фазе. Таким образом, этот метод реализуется при температуре, которая находится между температурой плавления исходных мономеров и температурой плавления конечного полимера.

В процессах твердофазной поликонденсации, как и в иных методах поликонденсации, степень достижения максимальной конверсии реакционных центров, напрямую определяет итоговую молекулярную массу продукта. Ключевым параметром, влияющим на глубину процесса, выступает температурный режим. При этом критически важно не только абсолютное значение температуры, но и ее соотношение с точкой плавления полимера. Экспериментальные данные свидетельствуют, что наиболее эффективный диапазон находится на 15–30°C ниже температуры плавления, так как при более низких показателях реакция практически останавливается. Повышение температуры необходимо для обеспечения молекул достаточной кинетической энергией, что позволяет им сближаться и вступать во взаимодействие.

Чтобы добиться максимальной степени полимеризации и, соответственно, улучшить свойства вторичного полиэтилентерефталата, были проведены эксперименты по синтезу в твердой фазе. Рисунок 1 дает информацию о полученных результатах и условиях, при которых проводилась твердофазная поликонденсация. Анализ данных из рисунка 1 позволяет сделать вывод, что оптимальными условиями для твердофазной поликонденсации образцов вторичного ПЭТ являются температура 230 °C и продолжительность реакции 9 часов. В рамках исследования твердофазная поликонденсация осуществлялась при варьировании температуры и времени.

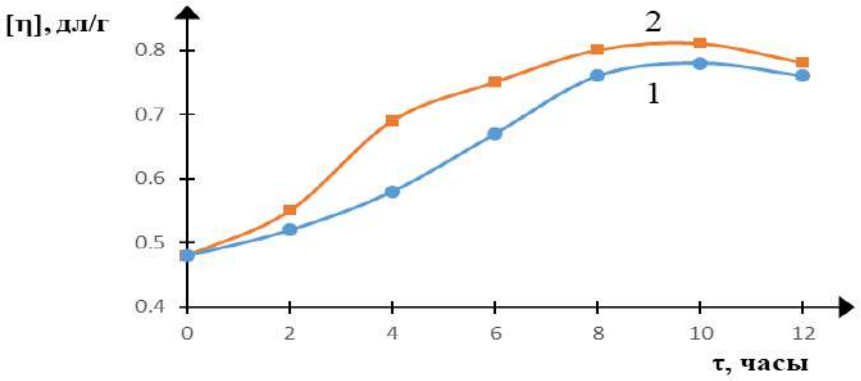


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости вторичного ПЭТФ (АКВАЭКОРЕСУРС) от времени при твердофазной поликонденсации

Полученные результаты демонстрируют, что характеристическая вязкость вторичного ПЭТ после твердофазной поликонденсации увеличивается в 1,67 раз по сравнению с вязкостью исходных образцов до проведения процесса (с 0,48 дл/г до 0,8 дл/г) (Рис. 1).

УДК 678.622

РЕЦИКЛИНГ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА «ГЕЛИОС-БАЙКАЛ»

Беева Д.А.[1], Борисов В.А.[2], Беев А.А.[1], Хаширова С.Ю.[1], Мукожева Р.А.[1], Макоева М.В.[1], Кодзокова М.Х.[3]
[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
[2]НИИ Химической Технологии Госкорпорации «Росатом»
[3]Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова
E-mail: d.beeva@mail.ru

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, твердофазная поликонденсация, характеристическая вязкость.

Исследование было направлено на улучшение свойств вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТ) путем рециклинга методом твердофазной поликонденсации (ТФПК). Целью являлось получение высокомолекулярных продуктов с улучшенными физико-химическими и диэлектрическими характеристиками, а также повышение их устойчивости к гидролизу и снижение количества карбоксильных групп на концах макромолекул. В качестве исходного материала использовался вторичный ПЭТ марки «Гелиос-Байкал» в форме гранулята.

Процесс ТФПК, проводят, в два этапа. На первом этапе формируются олигомеры (преполимеры) путем поликонденсации в расплаве или растворе. На следующем этапе, эти олигомеры подвергаются дальнейшей поликонденсации уже в твердом состоянии, при температуре, находящейся между температурами плавления исходных компонентов и конечного полимера.

Глубина процесса ТФПК, как и в других методах поликонденсации, напрямую влияет на конечную молекулярную массу продукта. Важнейшим фактором, определяющим степень конверсии, является температурный режим. Оптимальная температура для эффективной реакции находится между пятнадцатью и двадцатью градусами ниже температуры плавления полимера, так как при более низких температурах реакция практически прекращается. Повышенная температура обеспечивает молекулам необходимую энергию активации для взаимодействия между собой.

Для достижения максимальной степени полимеризации и, как следствие, улучшения свойств вторичного ПЭТ, были проведены эксперименты по синтезу в твердой фазе. Анализ данных, представленных на рисунке 1, показал, что оптимальными условиями для твердофазной поликонденсации вторичного ПЭТ являются температура 230 °C и продолжительность восемь-девять часов.

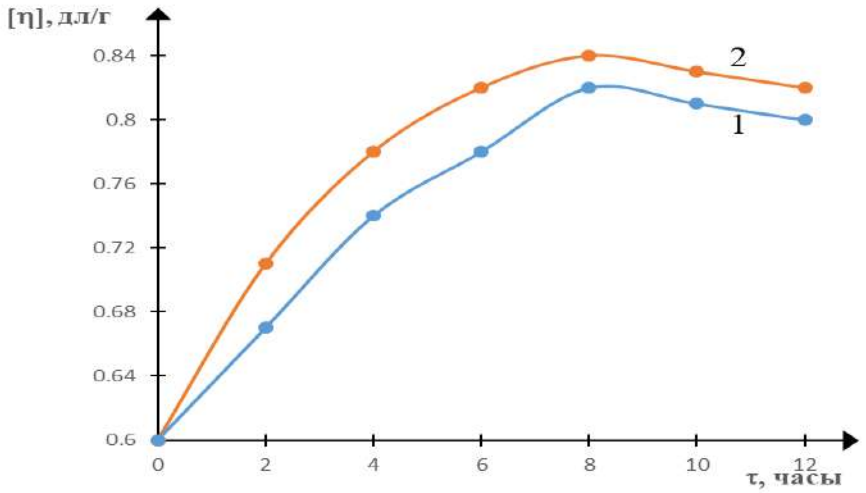


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости вторичного ПЭТФ (ГЕЛИОС-БАЙКАЛ) от времени при твердофазной поликонденсации, 1 – 220 °C, 2 - 230 °C

Полученные результаты демонстрируют, что характеристическая вязкость вторичного ПЭТ после твердофазной поликонденсации увеличивается в 1,38 раз по сравнению с вязкостью исходных образцов до проведения процесса (с 0,61 дл/г до 0,84 дл/г) (Рис. 1).

УДК 541.64

МЕДНАЯ ПЕНА КАК КАТАЛИЗАТОР АЗИД-АЛКИНОВОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Безлепкина К.А.[1,2], Беликова И.И.[1,3], Аристова В.А. [1,3], Ардабьевская С.Н.[1, 2], Клокова К.С. [1], Шкинев П.Д. [1], Франк И. В.[3,4], Андропова У.С.[1], Дроздов Ф.В.[1], Миленин С.А.[1,2]
[1] Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
[2] Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого
[3] Московский физико-технический институт
[4] Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
E-mail: Bezlepkina_ka@ispm.ru

Ключевые слова: полидиметилсилоксаны, функциональные полидиметилсилоксаны, азид-алкиновое циклоприсоединение, медная пена, триазолсилоксаны.

Кремнийорганические соединения объединяют в себе уникальную комбинацию из неорганической и органической составляющей, что определяет их особые свойства и области применения. Для введения органических заместителей и функциональных групп различной природы в структуру полиорганосилоксанов представляет особый интерес катализируемая медью реакция азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC), позволяющая проводить взаимодействия с количественными выходами, с широким рядом субстратов, а также в присутствии гетерогенных катализаторов.

В ходе данной работы установлено, что медная пена в немодифицированном виде является эффективным катализатором реакции CuAAC. Подобраны условия проведения процесса, показана возможность повторного использования катализатора, проведено сравнительное микроскопическое исследование поверхности вспененной меди до и после рециклов. Разработан простой синтетический подход получения полидиметилсилоксанов (ПДМС) с концевыми ацетиленовыми группами по механизму раскрытия силоксанового цикла, включающий синтез широкого спектра кремнийорганических молекул и полимеров с использованием нового катализатора CuAAC. Показана высокая каталитическая активность этой формы меди по сравнению с другими опубликованными типами катализаторов на основе чистой меди.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Правительства Тульской области (постановление от 30.12.2021 № 899; соглашение № 11 от 07.09.2022).

УДК 66.081.6

ПРИМЕНЕНИЕ ГРАДИЕНТНЫХ ЭПОКСИУРЕТАНОВ БЕЗИЗОЦИАНАТНОГО СИНТЕЗА В ГЕРМЕТИЗАЦИИ МЕМБРАННЫХ МОДУЛЕЙ

Безруков Н.П.[1], Матвеев Д.Н.[1], Василевский В.П.[1], Полунина К.С.[1,2], Власова А.В. [1], Матвеева Ю.И.[1], Анохина Т.С.[1], Борисов И.Л.[1], Антонов С.В.[1]
[1] Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН
[2] Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
E-mail: bezrukov@ips.ac.ru

Ключевые слова: половолоконные мембраны, мембранный модуль, герметизация, полисульфон, эпоксидные составы, селективность, газоразделение.

Одной из основных сложностей при изготовлении мембранных модулей на основе полых волокон является возникновение менисков смачивания. В процессе формирования мембранного модуля происходит смачивание поверхности волокна жидким герметизирующим составом, а последующая усадка этого материала при отверждении ведет к образованию вогнутых менисков. В условиях эксплуатации под влиянием рабочего давления, вибрации или механических воздействий затвердевшие мениски могут травмировать волокна вплоть до их разрушения, что приводит к потере работоспособности модуля. В настоящей работе предложены градиентные герметизирующие составы, позволяющие избежать указанных негативных эффектов.

Для получения эпоксиуретановых материалов использовали эпоксидный олигомер ЭД-22 (Химэкс Лимитед, Россия), эфирциклокарбонат (ООО «НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева», Россия) и полиэфирамин в качестве отвердителя (Химэкс Лимитед, Россия). Реологические свойства составов изучали на ротационном реометре DHR-2 (США) при 25 °С. Определение адгезионной прочности при сдвиге, прочность при трехточечном изгибе и растяжении проводили на универсальной машине И1140М (Россия), ударную вязкость измеряли на копре КМО-2 (Россия). Температуру стеклования определяли методами ДСК (2920 MDSC, США) и динамического механического анализа (DHR-2, США). Газотранспортные характеристики модулей оценивали волюметрическим методом с использованием газов N_2 и He при 25 и 50 °С.

Применение эпоксиуретановых композиций взамен традиционных эпоксидных обеспечивает более высокие показатели прочности на изгиб, ударной вязкости, адгезии к металлу и относительного удлинения, однако сопровождается некоторым снижением прочности при растяжении и температуры стеклования. Путем подбора составов с различающимися механическими свойствами были созданы газоразделительные модули, эффективно функционирующие до 50 °С и обладающие селективностью по гелию (He/N_2) более 40. Данный уровень селективности свидетельствует об отсутствии дефектов на межфазной границе «герметик–волокно».

Благодарность
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-29-00708, https://rscf.ru/project/25-29-00708/.

УДК 678.4:539.4

ВЛИЯНИЕ ШУНГИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ БАКЫРЧИК НА СВОЙСТВА РЕЗИН РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Бекназаров К.И.[1], Накып А.М.,[1,2], Токпаев Р.Р.[1], Карасева Ю.С.[2], Черезова Е.Н.[2], Наурызбаев М.К.[1]
[1] Казахский национальный университет имени аль-Фараби
[2] Казанский национальный исследовательский технологический университет
E-mail: kanat.beknazarov@kaznu.edu.kz

Ключевые слова: шунгит, бутадиен-нитрильный каучук, технический углерод, резиновые смеси, наполнители, физико-механические свойства, вулканизация.

Разработка новых экологически безопасных и экономически эффективных наполнителей для эластомерных материалов является актуальной задачей современной резинотехнической промышленности. Перспективными альтернативными наполнителями являются шунгитовые породы – природные углеродсодержащие композиты, включающие аморфный углерод и силикатную матрицу. В данной работе исследована возможность частичной и полной замены технического углерода П 324 шунгитовой рудой Бакырчикского месторождения и полученным на ее основе шунгитовым концентратом в резинах на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-28 АМН.

Установлено, что в результате флотационного обогащения содержание углерода в шунгитовом концентрате увеличивается с 11,0 до 39,0 % масс., при одновременном снижении содержания диоксида кремния с 49,4 до 13,6 % масс. Удельная поверхность наполнителя возрастает с 9 до 17 $м^2/г$, что способствует изменению его взаимодействия с эластомерной матрицей.

Результаты реологических исследований показали, что введение шунгитовых наполнителей способствует снижению вязкости по Муни до 29% по сравнению с контрольным образцом, что свидетельствует об улучшении перерабатываемости резиновых смесей. Одновременно наблюдается увеличение времени подвулканизации и оптимального времени вулканизации, что связано с адсорбцией компонентов вулканизующей системы на поверхности минеральной составляющей наполнителя.

Физико-механические испытания показали, что замена 5–10 % масс. технического углерода шунгитовыми наполнителями позволяет сохранить прочность при растяжении на уровне контрольных образцов (20,8–21,5 МПа). При дальнейшем увеличении содержания шунгита наблюдается снижение прочности вулканизатов, сопровождающееся ростом относительного удлинения при разрыве. Установлено также, что введение шунгитовых наполнителей не ухудшает стойкость резин к воздействию углеводородных сред: изменение массы образцов после выдержки в стандартной жидкости СЖР-1 не превышает 0,5%.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения шунгитовых материалов Бакырчикского месторождения в качестве гибридных наполнителей для эластомерных композитов. Частичная замена технического углерода шунгитовым концентратом обеспечивает оптимальное сочетание технологических и эксплуатационных свойств маслобензостойких резиновых изделий.

УДК 675.92.026.2

ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ СИНТЕТИЧЕСКИХ КОЖ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ДИСПЕРСИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИДРОЛИЗАТОМ КОЛЛАГЕНА

Бельский А.С., Коваленко Г.М.
РГУ им. А.Н. Косыгина
E-mail: anton.belsky2000@mail.ru

Ключевые слова: гидролизат коллагена, ПЭУ-дисперсии, плёночные материалы, синтетические кожи.

В последние годы одним из приоритетных направлений развития производства синтетических кож является переход от растворных технологий на основе полиэфируретанов к бессольвентным системам. Использование диметилформамида сопровождается высокой экологической нагрузкой и технологическими ограничениями, что обусловливает актуальность разработки материалов на основе водных полиуретановых дисперсий. Такие системы позволяют формировать пленочные покрытия с регулируемой микропористой структурой, обеспечивающей сочетание прочности, эластичности и гигиенических свойств.

Одним из перспективных направлений модификации полиуретановых дисперсий является введение белковых компонентов, в частности гидролизата коллагена. Взаимодействие функциональных групп полиуретана и пептидных цепей коллагена приводит к формированию сетки водородных связей, выполняющих роль обратимых физических сшивок. Это способствует повышению прочности пленочных материалов, их износостойкости и сопротивления распространению микродефектов.

Целью работы является получение пленочных материалов на основе полиуретановых дисперсий, модифицированных гидролизатом коллагена, для создания износостойких лицевых покрытий синтетических кож.

В качестве объектов исследования использовали полиуретановую дисперсию Аквапол-11 (ООО «МПП «Макромер» им. В. С. Лебедева», Россия), триэтаноламин (ГК «Синтез ОКА», Россия) в качестве поверхностно-активного вещества и гидролизат коллагена (ООО «Лаона ЛАБ», Россия) как модифицирующую добавку. На основе классических рецептур были разработаны композиции с различным содержанием гидролизата коллагена (3-7 мас. ч.) и казеината натрия (ГК «СОЮЗСНАБ», Россия) как регулятора вязкости.

Установлено, что увеличение содержания гидролизата коллагена приводит к снижению вязкости композиции, что требует повышения концентрации казеината натрия для достижения оптимальных реологических характеристик, необходимых для нанесения покрытий.

Показано, что прочность при разрыве пленочных материалов существенно зависит от содержания модификатора и достигает максимума при концентрации 4 мас. ч. гидролизата коллагена. При дальнейшем увеличении содержания до 5 и 7 мас. ч. наблюдается снижение прочности, что связано с избытком гидрофильного модификатора, приводящим к разрыхлению структуры материала.

Установлено, что при содержании гидролизата коллагена от 3 до 7 мас. ч. происходит значительное снижение относительного удлинения пленок – с 620 % до 130 %, что свидетельствует о повышении жесткости и степени структурирования материала.

Выявлено, что при модификации полиуретановых дисперсий гидролизатом коллагена наблюдается рост гигроскопичности и влагоотдачи пленочных материалов, что обусловлено высокой гидрофильностью белкового модификатора. При этом увеличение паропроницаемости носит незначительный характер, однако её значения составляют не менее 1,5 мг/(см^2·ч), что соответствует требованиям, предъявляемым к лицевым покрытиям синтетических кож.

Таким образом, разработаны рецептуры композиций, содержащие казеинат натрия как регулятор вязкости и триэтаноламин в качестве ПАВ при различной концентрации продукта растворения коллагена. Установлено, что оптимальное содержание гидролизата коллагена в композиции составляет около 4 мас. ч., при котором достигается наилучшее сочетание прочности и деформационных характеристик. Повышение содержания модификатора приводит к увеличению гигиенических показателей, но сопровождается снижением эластичности плёночных материалов.

УДК 678.742:544.723.2

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ПОЛИНОРБОРНЕНЫ КАК ПОЛИМЕРНАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ ПРОЦЕССОВ МЕМБРАННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ

Лежнин П.П.[1], Борисов И.Л.[1], Волков А.В.[1], Бермешев М.В.[1,2]
[1] Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
[2] ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН
E-mail: bmv@ips.ac.ru

Ключевые слова: полинорборнен, кремнийорганические соединения, разделение CO_2/N_2, газотранспортные свойства.

Полимеры на основе производных норборнена относятся к числу перспективных мембранных материалов благодаря сочетанию высокой газопроницаемости, термической и химической стабильности, а также широких возможностей структурной модификации. Особый интерес представляют системы, содержащие объёмные кремний- и германийорганические заместители, поскольку такие фрагменты способствуют формированию повышенного свободного объёма и позволяют целенаправленно регулировать газотранспортные характеристики полимерной матрицы.

В то же время практическое развитие этого направления во многом сдерживается сложностью синтеза соответствующих мономеров. Для ряда функционализированных норборненов характерны многостадийные схемы с использованием чувствительных металлоорганических реагентов, что ограничивает доступность целевых полимеров. Поэтому важной задачей является разработка более простых и селективных подходов к синтезу мономеров и полимеров норборненового ряда.

Перспективной стратегией является использование стереоселективных реакций гидросилилирования и бис-силилирования, позволяющих вводить в структуру мономеров функциональные элементоорганические фрагменты и тем самым тонко настраивать свойства образующихся полимеров. Развитие доступных синтетических подходов к таким производным норборнена следует рассматривать как важную основу для создания новых высокоэффективных мембранных материалов и для установления закономерностей «структура-свойства» в ряду функционализированных полинорборненов.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 25-13-00478.

УДК 678

ДИЗАЙН Ni и Pd КОМПЛЕКСОВ С КАРБЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ АДДИТИВНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛООЛЕФИНОВ

Бермешева Е.В.[1], Антонова П.Е.[1], Хрычикова А.П.[1], Топчий М.А.[1], Асаченко А.Ф.[1], Бермешев М.В.[1,2]
[1] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*
[2] *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН*
E-mail: Janebp@ips.ac.ru

Ключевые слова: аддитивная полимеризация, (NHC)Pd-комплексы, карбеновые лиганды, производные норборнена.

Разработка новых полимерных материалов и упрощение синтетических путей к уже существующим полимерам является актуальной задачей современной полимерной химии. В этом контексте особенно привлекательны в качестве мономеров напряжённые циклические олефины с *эндо*-циклической двойной связью C=C. Полимеризация таких мономеров обычно протекает посредством двух основных механизмов: аддитивной полимеризации (АП) и полимеризации с раскрытием цикла (метатезисной полимеризации). В то время как механизм метатезисной полимеризации хорошо изучен и для него разработаны высокоэффективные катализаторы, такие как катализаторы Граббса и Шрока, область аддитивной полимеризации циклоолефинов остается недостаточно исследованной. Для данного процесса аналогичные высокоэффективные катализаторы долгое время не удавалось разработать.

В числе напряжённых циклоолефинов особое значение занимают производные норборнена, которые представляют собой одини из наиболее доступных и перспективных мономеров для аддитивной полимеризации. Эти соединения характеризуются высокой напряжённостью циклической системы, что способствует их высокой реакционной способности. Помимо этого, норборненовые производные обладают широким синтетическим разнообразием и значительной структурной вариативностью. В свою очередь, аддитивные полимеры на основе норборненов представляют особый интерес благодаря своей высокой термической и химической стабильности, что делает их перспективными материалами для высокопроизводительных мембран, диэлектриков/изоляционных элементов и специальных покрытий. В докладе будут представлены результаты дизайна и разработки однокомпонентных катализаторов на основе комплексов Ni и Pd с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами для АП циклоолефинов, а также установленные корреляции структура-активность комплекса в АП.

Так, например, в результате проведенных серий исследований успешно разработаны стабильные на воздухе однокомпонентные катализаторы, сохраняющие активность во влажных растворителях, обладающие высокой толерантностью к различным функциональным группам (например, галогенам, –SiOR/–SiR_3, эфирным и имидным группам) и позволяющие осуществлять живую АП циклоолефинов. Благодаря способности вести живую полимеризацию, эти катализаторы также позволяют синтезировать блок-сополимеры. Особенно следует отметить, что комплексы Ni/Pd с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами демонстрируют чрезвычайно высокую каталитическую активность, обеспечивая протекание АП быстро и эффективно без применения инертной атмосферы и абсолютированых растворителей.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Российскогонаучного фонда (грант № 21-73-20246-П).

УДК 678.031.8

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ВОДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРСИЙ

Гринфельд Е.А., Боголепова О. В., Осадчий Д. П.
Воронежский филиал НИИ синтетического каучука» имени академика С.В. Лебедева
E-mail: latexes@mail.ru

Ключевые слова: эмульсионная полимеризация, синтетические дисперсии, искусственные дисперсии, модифицированные латексы, коллоидная стабильность дисперсий.

На протяжении десятилетий лаборатория синтетических латексов Воронежского филиала ФГБУ «НИИСК» успешно проводит комплексные исследования и разработки в области получения водных полимерных дисперсий высокого качества. Основной задачей этих работ является создание отечественных продуктов для различных отраслей промышленности – от производства резинотехнических изделий и строительных материалов до легкой промышленности и дорожного строительства.

В настоящее время в условиях сложной геополитической обстановки и острой необходимости обеспечения технологического суверенитета страны направления научных исследований лаборатории сосредоточены на импортозамещении, повышении независимости отечественной промышленности от иностранных поставок и наращивании собственного научно-технического потенциала. Особое внимание уделяется разработке технологий, позволяющих не только воспроизвести свойства импортных дисперсий, но и предложить решения с улучшенными эксплуатационными характеристиками, более адаптированные к российским условиям производства и применения.

Одним из значимых достижений лаборатории стало создание высококонцентрированных водных полимерных дисперсий с содержанием сухого вещества 65-68% при удовлетворительной вязкости, не превышающей 750 мПа·с. Такие латексы находят широкое применение, прежде всего, в производстве пенорезины, а также в других технологических процессах, где важны высокая концентрация полимера, экономичность транспортировки и переработки. Важно отметить, что линейка разработанных продуктов не ограничивается традиционными высококонцентрированными бутадиен-стирольными латексами. В качестве перспективной альтернативы импортному хлоропреновому латексу разработана оригинальная технология получения хлорсодержащего латекса на основе винилиденхлорида. Данный продукт успешно прошел лабораторные испытания в составе композиций для гидроизоляционных материалов, что может позволить частично или полностью заменить хлоропреновый латекс в ряде гидроизоляционных покрытий без существенной потери ключевых эксплуатационных свойств.

Важным направлением работы лаборатории является разработка унифицированной технологии получения карбоксилсодержащих водных полимерных дисперсий, предназначенных для изготовления тонкопленочных резиновых изделий с повышенными прочностными характеристиками. Варьируя состав сополимеров (соотношение и тип мономеров, количество карбоксильных групп), специалисты лаборатории получают латексы с широким спектром физико-механических свойств, что позволяет адаптировать их под конкретные требования заказчиков: от повышенной прочности до улучшения адгезии или маслобензостойкости.

Отдельное и активно развивающееся направление – получение искусственных латексов различного назначения. Лабораторией разработаны эффективные технологии диспергирования готовых каучуков и термоэластопластов в водной фазе. В настоящее время разработаны условия получения искусственных латексов на основе полиизопренового, полибутадиенового и бутилкаучуков, а также бутадиен-стирольных и изопрен-стирольных термоэластопластов. Особое внимание уделяется созданию безэмульгаторных искусственных латексов, обладающих повышенной экологичностью и стабильностью. Кроме того, с положительным результатом проведены исследования по получению подвулканизованных латексов, которые позволяют значительно сократить время вулканизации изделий и улучшить их конечные физико-механические показатели.

Наиболее интересным и практически значимым результатом последних лет стала разработка технологии получения катионных искусственных латексов на основе бутадиен-стирольных и бутадиен-α-метилстирольных термоэластопластов. Данные продукты прошли успешную апробацию в составе битумно-полимерных композиций для дорожного строительства. Использование катионного латекса позволяет существенно улучшить адгезию битумного вяжущего к минеральным материалам, повысить водостойкость и долговечность дорожных покрытий в сложных климатических условиях России.

Таким образом, накопленный опыт и полученные результаты свидетельствуют о существенном прогрессе в области создания отечественных водных полимерных дисперсий. Разработанные технологии открывают новые возможности для импортозамещения и укрепления технологической независимости ключевых отраслей российской промышленности.

УДК 67.02:773.92:004.852

ФОТОПОЛИМЕРНАЯ 3D-ПЕЧАТЬ. ПРОБЛЕМЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ НЕЙРОСЕТЕВЫХ АЛГОРИТМОВ

Боев В.В.
ФГУП «ВНИИА»
E-mail: mailbox75@vniia.ru

Ключевые слова: аддитивные технологии, фотополимерная 3D-печать, прогнозное моделирование, нейронные сети, оптимизация, машинное обучение

Современное промышленное производство всё шире использует методы аддитивных технологий (АТ), в частности, фотополимерную 3D-печать (SLA, DLP, LCD), обеспечивающую высокое разрешение и качество поверхности. Ключевым барьером, сдерживающим её применение для ответственных деталей, является сложность прогнозирования физико-механических свойств конечного изделия. Свойства материала являются результатом сложного взаимодействия множества факторов: химического состава олигомеров и фотоинициаторов, оптических параметров, режимов отверждения (длина волны, мощность, время экспозиции, температура) и условий постобработки. Незначительные изменения этих параметров приводят к нелинейным изменениям прочности, усадки и выраженной анизотропии свойств, что делает традиционный эмпирический подбор режимов длительным и ресурсоёмким. Таким образом, актуальной задачей является разработка новых методов, позволяющих на этапе подготовки технологического процесса прогнозировать характеристики синтезированного материала.

Целью настоящей работы является разработка методологического подхода к созданию интеллектуальной системы для прогнозного моделирования и оптимизации свойств материалов,получаемых методом фотополимерной 3D-печати, на основе применения нейросетевых алгоритмов.

Предлагаемое решение заключается в комплексном исследовании,объединяющем материаловедческий анализ, изучение кинетики отверждения и методы искусственного интеллекта. План работ включает:

1. Всестороннюю экспериментальную характеристику исходных фотополимерных композиций (химический состав, спектральные, реологические и оптические свойства).
2. Исследование процесса полимеризации в зависимости от технологических параметров для установления корреляционных зависимостей.
3. Определение комплекса физико-механических свойств (прочность, твердость, ударная вязкость, теплостойкость) полученных образцов.
4. Формирование единой базы данных результатов испытаний для обучения нейронной сети.
5. Обучение и валидация нейросетевой модели, включающей различные архитектуры сетей, для установления скрытых зависимостей «состав – параметры процесса – свойства изделия».

В результате реализации данного подхода планируется создать комплексную систему, позволяющую прогнозировать свойства конечного материала на основе данных о сырье и планируемых режимах печати. Это позволит существенно сократить затраты материала и времени на технологическую отладку, а также откроет возможность направленного управления анизотропией свойств детали. Разрабатываемый подход соответствует поставленной цели и направлен на преодоление ключевой проблемы неопределённости в фотополимерном аддитивном производстве. Полученные решения могут быть масштабированы на другие методы АТ.

УДК 691.175.3

ВЛИЯНИЕ ТИПА ВОЛОКОН И АРМИРУЮЩИХ ТКАНЕЙ НА КАЧЕСТВО МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Болотников И.С., Косенко Е.А.
Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)
E-mail: igor_bolotnikov@rambler.ru

Ключевые слова: базальтопластик, стеклопластик, углепластик, фрезерование, эпоксидная матрица

Для обеспечения качества механической обработки волокнисто-армированных полимерных композиционных материалов (ПКМ) необходимо учитывать комплекс факторов, которые можно разделить на внешние (режимы обработки, геометрия и материал режущей кромки инструмента, наличие или отсутствие системы охлаждения зоны резания и пр.) и внутренние (физико-механические и теплофизические свойства полимерных матриц, тип волокон и структурные свойства армирующих тканей, направление армирования, толщина обрабатываемого ПКМ и пр.). Таким образом качество обрабатываемой поверхности ПКМ формируется посредством установления баланса между внутренними и внешними факторами, сопровождающими процесс механической обработки.

Сравнивая качество фрезерования (рашпильной фрезой из твердосплавного материала диаметром 4 мм при скорость подачи s=200 мм/мин и частоте вращения n = 10 тыс. об/мин) стекло-угле- и базальтопоастиков, изготовленных на основе эпоксидного связующего (EPR 320 + EPH 943) и отличающихся типом плетения и плотностью армирующих тканей, можно отметить, что фрезерование стеклопластиков является более сложной задачей по сравнению с обработкой базальтопластиков и углепластиков. Это связано с рядом физико-механических и структурных различий между этими материалами: микроструктурой волокон и характером их разрушения под воздействием режущего инструмента. Стеклянные волокна обладают изотропной аморфной структурой. При механическом воздействии такое волокно ведет себя как монолитное твердое стекло: оно не имеет внутренних плоскостей сдвига. Когда режущая кромка инструмента проходит через стеклопластик, волокна часто не перерезаются чисто, а вырываются из полимерной матрицы или дробятся на длинные игольчатые фрагменты. Так как стекло обладает низкой теплопроводностью, зона резания перегревается, что приводит к размягчению матрицы, и волокна вместо того, чтобы срезаться, начинают гнуться и тянуться. Именно эти фрагменты создают эффект «ворсистости».

Углеродные волокна имеют выраженную анизотропную слоистую структуру (гексагональные решетки углерода). Прочность этих волокон очень высока вдоль оси, но между слоями связи значительно слабее. При контакте с фрезой углеродное волокно ведет себя как хрупкий материал, склонный к поперечному скалыванию. Поэтому углеродные волокна разрушаются, не деформируясь так сильно, как стеклянные волокна. Кроме этого, более высокая теплопроводность углеродных волокон эффективно отводит избыточное тепло от зоны резания, предотвращая чрезмерное размягчение матрицы, что позволяет получить более гладкий срез без образования ворсистости на обрабатываемой поверхности.

Базальтовые волокна по своей физико-химической природе близки к аморфным силикатам, но по сравнению со стеклянными волокнами имеют более сложный химический состав с высоким содержанием оксидов железа и других металлов. Это придает им большую вязкость при разрушении. Базальтовые волокна меньше склонны к образованию длинных игольчатых сколов, а их термическая стойкость и модульные характеристики позволяют достичь более высокого качества обрабатываемой поверхности ПКМ на их основе. При обработке базальтопластика волокна разрушаются легче, чем в стеклопластике, что значительно снижает количество остаточного ворса на поверхности детали.

Большое значение в формировании качества обрабатываемой поверхности имеет структура армирующих тканей.

Проведённый анализ позволяет сделать вывод, что снижение плотности и толщины ткани негативно сказывается на качестве механической обработки стеклопластиков. Увеличение плотности стеклоткани способствует повышению теплопроводности стеклопластика, снижая риск перегрева матрицы и образования ворсистости. При этом, наблюдается снижение микротвердости, что повышает риск образования таких дефектов как царапины, выкрашивание матрицы и пр.

Полотняное плетение углеткани обеспечивает наибольшую жёсткость и микротвердость ПКМ, что способствует получению более высокого качества обрабатываемой поверхности по сравнению с ПКМ на основе тканей саржевого плетения.

Таким образом, для достижения высокого качества механической обработки ПКМ при назначении режимов фрезерования необходимо учитывать химическую природу и структуру волокон, плотность, толщину и тип плетения армирующих тканей.

Благодарность
Финансирование: материал подготовлен в рамках научных исследований по проекту №FSFM-2026-0009.

УДК 66.081

ПОРИСТЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА, ПОЛУЧЕННЫЕ ПУТЕМ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭКСТРАКЦИИ НАПОЛНИТЕЛЯ ИЗ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА

Цой А.В.[1], Борисов И.Л.[1], Матвеев Д.Н.[1], Анохина Т.С.[1], Волков А.В.[1], Балькаев Д.А.[2], Ахмадуллин Р.М.[2,3], Антипин И.С.[2], Волков В.В.[1]
[1] Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН
[2] Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН
[3] ООО НТЦ «Ахмадуллины»
E-mail: Boril@ips.ac.ru

Ключевые слова: пористые мембраны, баромембранные процессы, полифениленсульфид, полифениленсульфон.

Нефть и природный газ - основные источники углеводородов для производства нефтепродуктов, пластмасс и полимеров. Ежедневно перерабатывается около 100 млн баррелей нефти, при этом большинство заводов используют энергоемкую атмосферную и вакуумную дистилляцию. Потенциальной альтернативой этим методам являются баромембранные процессы, которые значительно энергоэффективнее благодаря отсутствию фазового перехода. Для разделения углеводородных сред перспективны мембраны на основе полифениленсульфида (ПФС), обладающего высокой термо- и химической стабильностью. В работе такие пористые мембраны были получены путем температурной экстракции наполнителя полифениленсульфона (ПФСФ) из пленок с ПФС.

Для получения пленочных материалов смесь ПФС с наполнителем ПФСФ гранулировали на двухшнековом экструдере при температурах от 290 до 325 °С. Содержание наполнителя в грануляте варьировали от 40 до 50 масс.% с шагом 2%. Из гранулята методом горячего прессования на ротационном реометре при 330 °С и давлении 50 Н получали пленки.

Экстракцию наполнителя проводили в двух растворителях – диметилсульфоксид (ДМСО) и (N-метил-2-пирролидон (НМП) - при разных температурах (90 °С, что соответствует области температуры стеклования ПФС (~95 °С), а также при температуре кипения растворителей: 189 °С для ДМСО и 202 °С для НМП. Процесс экстракции проводили в атмосфере аргона в течение 12 часов с последующей промывкой 12 часов в воде и сушкой 4 часа при 100 °С.

В результате варьирования режимов экстракции, по степени вымывания наполнителя наилучшими оказались следующие условия: ДМСО при температуре кипения и НМП при 90°С. Анализ газотранспортных характеристик объемным методом по индивидуальным газам (He, N_2) показал, что образцы с содержанием наполнителя ПФСФ 40% и 42% характеризовались проницаемостями на порядок ниже, чем у остальных мембран. Содержание ПФСФ 50% в свою очередь, способствовало образованию мембран с низкой селективностью. Сравнение образцов ПФС, содержащих ПФСФ 44%, 46% и 48% демонстрирует отличие в проницаемости в зависимости от режима экстракции. При экстракции в ДМСО при температуре кипения полученные мембраны имеют лучшие показатели проницаемости, чем в НМП при 90°С. Таким образом, для дальнейшего получения мембран был выбран данный режим экстракции. Размер пор определяли с использованием жидкостного порометра POROLIQ 1000 ML. Результаты измерения показали, что мембраны полученные из пленок с содержанием наполнителя 44%, 46% и 48% относятся к микрофильтрационным, так как их средний размер пор составил 202, 177 и 322 нм, соответственно.

Исследование фильтрационных свойств по воде и раствору калибранта Blue Dextran 500 kDa (BD 500, концентрация в растворе - 100 г/л) проводились в тупиковом режиме. Активная площадь мембраны составляла 3,1 $см^2$. В результате наибольшую проницаемость по воде показал образец ПФС с содержанием наполнителя 48% - 21,1 $кг/м^2 \cdot ч \cdot атм$, образцы с содержанием наполнителя 44 и 46% имели близкие значения проницаемости 3,0 и 2,3 $кг/м^2 \cdot ч \cdot атм$, соответственно. Наибольшее значение коэффициента задерживания калибранта Blue Dextran 500 kDa (97%) продемонстрировал образец ПФС с содержанием наполнителя 46%.

Таким образом, по совокупности характеристик наибольший интерес представляет мембрана, полученная из пленки ПФС с содержанием наполнителя ПФСФ 46%. Следующим этапом исследований является фильтрация отработанного моторного масла при повышенных температурах с использование наиболее селективной разработанной мембраны из ПФС.

Благодарность
Исследование было профинансировано грантом Российского научного фонда. № 24-63-00026, https://rscf.ru/project/24-63-00026 .

УДК 66.081

УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫЕ ПОЛОВОЛОКОННЫЕ МЕМБРАНЫ ИЗ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ БАКТЕРИЙ ИЗ ВОДЫ С УНИКАЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТЬ К ПЕРЕГРЕТОМУ ПАРУ ПРИ СТЕРИЛИЗАЦИИ

Борисов И.Л.[1], Раева А.Ю.[1], Матвеев Д.Н.[2], Анохина Т.С.[2], Жанситов А.А.[1], Хаширова С.Ю.[1]
[1] Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
[2] Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН
E-mail: Boril@ips.ac.ru

Ключевые слова: пористые мембраны, стерилизация, ультрафильтрация, полифениленсульфон.

В биотехнологических процессах мембраны применяются как для удержания микроорганизмов в мембранных биореакторах, так и для осветления питательных сред, а также для разделения белков, пептидов, сахаров и других биопродуктов. Наличие в сырьевом потоке биологических компонентов является причиной биообрастания мембран. Формирующиеся таким образом биопленки значительно снижают производительность мембран, увеличивают перепад давления (увеличение энергозатрат на реализацию процесса), приводят к сокращению срока службы и увеличению стоимости их очистки. По этой причине все технологии, применяющие фильтрацию биологических сред, предполагают наличие стерилизации.

Перспективным методом стерилизации является автоклавирование, так как данная операция предполагает в качестве очищающего и стерилизующего агента только перегретый водяной пар. Это обстоятельство обусловлено такими преимуществами, как высокая эффективность уничтожения микроорганизмов за счет высокой скорости проникновения паров воды в материал в сочетании с отсутствием токсичных продуктов, легкостью и быстротой организации процесса.

В представленной работе впервые исследовано влияние перегретого водяного пара в условиях автоклавирования на свойства половолоконных мембран из полиариленсульфонов – полифениленсульфона (ПФСФ) и полисульфона (ПСФ), полученных методом НИПС. Мембраны циклически экспонировали в автоклаве при температуре 121°С и давлении ~1,3 атм в течение 270 ч. Исследовано влияние длительной циклической обработки перегретым водяным паром в условиях автоклавирования на химическую структуру, морфологию, механические и транспортные характеристики половолоконных мембран из термически и гидролитически стойких конструкционных полимеров ПСФ и ПФСФ.

По данным ГПХ ПФСФ сохраняет молекулярно-массовые характеристики во всем интервале экспонирования, тогда как для ПСФ было выявлено снижение средневесовой и среднечисловой молекулярных масс на 10 и 8 %. При этом результаты ИК и ЯМР спектроскопии не демонстрировали появления новых сигналов, что указывает на отсутствие выраженных химических превращений основных функциональных групп полиариленсульфонов в исследованных условиях. Полученные результаты подтверждаются данными ДСК.

Установлено, что мембраны из такого химстойкого полимера, как ПСФ, после длительной обработки паром демонстрируют резкое возрастание модуля и снижение относительного удлинения, охрупчивание и схлопывание пористой структуры, что подтверждается изменением их морфологии. В интервале времен экспозиции 150 - 200 ч происходит исчезновение пор нанометрового размера и образование крупных единичных дефектов на ее поверхности. При этом показано, что при времени обработки паром более 120 ч проницаемость мембран из ПСФ по воде измерить не удалось по причине разрушения мембран под давлением. Это говорит о критической роли изменения ММ полимера на релаксацию пористой структуры и свойства половолоконных мембран.

Половолоконные мембраны из ПФСФ демонстрировали стабильные показатели морфологии и геометрических параметров волокна. Механические свойства мембран из ПФСФ изменяются незначительно. Результаты исследования газотранспортных, фильтрационных свойств и порометрии подтверждают устойчивость пористой структуры ПФСФ при длительном циклическом воздействии перенретого водяного пара.

Представленный результат является уникальным для мембран, сформованным НИПС методом. Кроме того, ПФСФ мембраны изготовлены из коммерчески доступного конструкционного пластика, что открывает возможности для их быстрой коммерциализации. Высокие фильтрационные характеристики в сочетании с доказанной устойчивостью ПФСФ как мембранного материала в среде перегретого водяного пара под давлением позволяют предположить, что такие мембраны обладают большим потенциалом в процессах выделения микроорганизмов и биологических компонентов, сопряженных с периодической стерилизацией автоклавированием.

Благодарность
Исследование было профинансировано грантом Российского научного фонда. № 22-19-00711, https://rscf.ru/project/22-19-00711 .

УДК 541.64:544.77:532.77:620.186

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРА - РАДАХЛОРИНА МЕТОДОМ МОЛЯРНЫХ ОТНОШЕНИЙ

Боровикова Л.Н., Валуева С.В.
Филиал НИЦ «Курчатовский институт»- ПИЯФ-ИВС
E-mail: diadora3@mail/ru

Ключевые слова: метод молярных отношений, комплексообразование, Радахлорин, наночастицы селена.

Модификация фотосенсибилизаторов (ФС), которые используются в настоящее время в фотодинамической терапии, являются в настоящее время интересным объектом исследования в свете формирования самоорганизующихся, высокоупорядоченных супрамолекулярных структур. Самоорганизация в растворах может проходить с образованием комплексов за счет различных межмолекулярных нековалентных взаимодействий, таких как водородные связи, гидрофобные или гидрофильные взаимодействия, π-π-укладки, координации лигандов, электростатических взаимодействий и взаимодействий Ван-дер-Ваальса. Большой интерес представляет создание комплексов ФС с селенсодержащими наносистемами, стабилизированными в водных растворах полимерами различной природы.

Цель данного исследования - разработка метода определения стехиометрии сложного тройного комплекса, состоящего из наночастиц (НЧ) селена Se^0, стабилизированных в водном растворе молекулярной щеткой с гидрофобной основной полиимидной цепью и гидрофильными боковыми цепями полиметакриловой кислоты (ПИ-ПМАК) и фотосенсибилизатором - Радахлорином (Rd). Исследование было проведено методом молярных отношений, суть которого состоит в установлении зависимости изменения величины оптической плотности от концентрации одного из компонентов при постоянной концентрации другого, что позволяет определить состав комплекса. Для реализации метода было принято, что двойная система ПИ-ПМАК/Se^0 представляет собой единое соединение, которое добавляли к раствору Rd известной концентрации и регистрировали изменения спектра поглощения после каждого добавления в диапазоне от 230 до 800 нм. На спектрах поглощения исследуемых тройных систем видно, что по мере добавления двойной системы спектр поглощения Rd претерпевает сильные изменения: наблюдается как гипохромный, так и гиперхромный эффект в характерных полосах Rd.

В серии ранних наших работ было показано, что образование комплекса осуществляется за счет стерической стабилизации НЧ селена макромолекулами стабилизатора преимущественно за счет гидрофобных взаимодействий с метильными группами полиметакриловой кислоты, с последующим встраиванием НЧ Se^0 по типу металл-порфириновых комплексов внутрь порфиринового кольца Rd. В предложенном нами анализе, мы оперировали значениями оптической плотности, которые согласно закону Бугера-Ламберта-Бера, пропорциональны концентрациям. Использование такого подхода позволило с помощью метода молярных отношений получить данные о составе комплекса. Графические зависимости значений оптической плотности от объема вводимой в раствор Rd двойной системы ПИ-ПМАК/Se^0 показали одну точку эквивалентности для всех 4 выделенных максимумов на спектрах поглощения. Концентрация Rd в пробе в точке эквивалентности составила $C_{Rd} = 0.35\times10^{-3}$ масс. %, концентрация $C_{ПИ-ПМАК} = 8.7\times10^{-3}$ масс. %, и $C_{Se} = 0.87\times10^{-3}$ масс. %. Исходя из соотношения $K_{уст}$ =[ПИ-ПМАК/Se^0/Rd]/[ПИ-ПМАК/Se^0] [Rd] была рассчитана константа устойчивости.

Благодарность
Исследование выполнено в рамках Государственного задания (Тема № 2. № 1023031700043-2-1.4.4 «Методы синтеза и структура полимеров сложного строения и архитектуры для оптоэлектроники и здоровье сбережения”).

УДК 546.185-385

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИФОСФАТА АММОНИЯ АМИНОФУНКЦИОНАЛЬНЫМ АППРЕТОМ

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

Ключевые слова: полифосфат аммония, модификация, 3-аминопропил-три-этоксисилан, свойства.

Для снижения пожароопасности различных материалов, например, полимерных, широко используются добавки-антипирены различного происхождения. При этом введение различных антипиренов в полимерные материалы является наиболее распространенным и несложным методом снижения горючести полимерных материалов.

Одним из эффективных добавок-антипиренов, которая широко используется в полимерной промышленности – полифосфат аммония (ПФА) $(NH_4PO_3)n$ со степенью полимеризации $n \geq 1000$. Это обусловлено тем, что ПФА содержит большое количество фосфора и азота, необходимое для образования негорючих продуктов, а также характеризуется высокой термостабильностью, нетоксичностью и неспособностью к выделению заметного количества дыма. Однако ПФА в силу своего молекулярного строения имеет недостатки. Так, ПФА подвержен гидролизу, а также, в силу неорганического характера, плохо совмещается и диспергируется в полимерных материалах. Для решения данной проблемы, поверхность частиц ПФА подвергают модификации. Одним из таких способов модификации гидрофобизация поверхности частиц ПФА различными соединениями. В качестве таких модификаторов могут выступать, например, кремнийорганиеческие соединения. В связи с этим, в настоящей работе проведено исследование по модификации поверхности частиц ПФА аминофункциональным аппретом.

В работе для модификации использовали промышленный ПФА Exolit 422 $(NH_4PO_3)n$, где $n \sim 1000$ с массовым содержанием фосфора 28-32%. Для модификации ПФА в качестве амино-функционального аппрета использовали 3-аминопропилтриэтоксисилан (аналог А-1100) производство Китай (CAS 919-30-2), которая представляет собой прозрачную жидкость с $T_{кип} = 217$ °С.

Модификацию ПФА проводили следующим образом. В трех-горлую колбу загружали расчетные количества ПФА и абсолютизированного этилового спирта. Затем мешалкой диспергировали ПФА в спирте. Параллельно в абсолютизированном этанола растворили необходимое для модификации ПФА 3-аминопропилтриэтоксисилан. При перемешивании дисперсии в колбе добавили спиртовой раствор силана, и поднимали температуру смеси до 60 °С. При такой температуре смесь перемешивали в течение 3 ч. После, смесь охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали осадок. Продукт представлял собой белый порошок, который затем сушили в вакуумном шкафу при температуре 40 °С. Количество модификатора составляло 10 или 20 масс. % по отношению к массе ПФА.

Термический анализ проводили методом ТГА с помощью прибора PerkinElmer TGA 400 на воздухе Навески образцов составляли 1±0,1 мг, использовали керамический тигель, скорость нагревания 2,5 °С/мин. Анализ проводили при температуре от 20 до 800 °С.

Термический анализ исходного ПФА показал незначительную потерю массы до температуры 230 °С, которая, видимо, обусловлено испарением адсорбированной влаги. Соответственно сам процесс термического разложения ПФА начинается при температуре 290 °С. При этом, процесс разложения ПФА происходит в три стадии, где максимальные значения скорости достигаются при температурах 340, 368 и 662 °С, соответственно. Причем на всем интервале температуры разложения ПФА, происходит выделение летучих продуктов деструкции, которые в основном, являются аммиак, вода, а также различные полифосфорные кислоты.

Следует отметить, что начала температуры разложения ПФА, модифицированных 10 и 20 % силана составляли 276 и 273 °С, соответственно. Эти значения заметно ниже, чем у исходного ПФА. Кроме того, сравнение термограмм (ТГА и ДТГ) исходного и модифицированных ПФА показало, что скорости потери массы данных образцов отличаются. В частности, скорость разложения, модифицированного ниже, чем у исходного ПФА. Так, интенсивный процесс разложения ПФА начинается при температуре 368 °С и выше, где максимальная скорость (-9,5 %/мин) наблюдали при температуре 655 °С. В случае модифицированных силаном образцов, ускоренный процесс разложения происходит при температуре 368 °С и выше. Однако максимальная скорость разложения образцов (ПФА+10%Силан, ПФА+20%Силан, -6 и -4,5 %/мин, соответственно) наблюдали при температурах 667 и 682 °С, соответственно. Это показывает, что процесс разложения модифицированных образцов ПФА происходит в замедленном режиме.

Таким образом, модификация ПФА 3-аминопропилтриэтоксисиланом приводит к незначительному снижению температуры начала разложения, что компенсируется заметным замедлением процесса разложения. Кроме того, модифицированный ПФА проявлял выраженный гидрофобный характер. Это придает ПФА новые возможности, например, эффективнее совмещаться с полимерной матрицей и диспергироваться равномерно в ней, что позволит создавать перспективные пожаробезопасные материалы различного назначения.

УДК 536.2.022/541.11

ТГА АНАЛИЗ СМЕСЕЙ ПОЛИФОСФАТ АММОНИЯ/МЕЛАМИН/ДИПЕНТАЭРИТРИТ

Борукаев Т.А.,[1] Саламов А.Х.,[2] Тохова Л.М.[1]
[1]*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*
[2] *Ингушский государственный универсиет*
E-mail: boruk-chemical@mail.ru

Ключевые слова: полифосфат аммония, меламин, дипентаэритрит, смеси, термические свойства.

Разработка эффективных огнезащитных систем на основе интумесцентных (вспучивающихся) добавок — перспективное направление в создании пожаробезопасных полимерных материалов. Такие добавки обычно являются многокомпонентными системами, состоящие из источников: кислоты (полифосфат аммония (ПФА)); азота/газообразователь (меламин (МА)) и углерода (пентаэритрит (ПЭР)). Эффективность системы зависит не только от свойств индивидуальных веществ, но и от их взаимного влияния друг на друга в условиях высоких температур. Для оценки поведения антипиренов в условиях высоких температур, часто используют метод термогравиметрического анализа (ТГА). Метод позволяет определить термическую стабильность добавок по отдельности, а также определить поведение смесей на их основе при высоких температурах и выявить возможное проявление синергетического эффекта.

Настоящая работа посвящена проведение сравнительного анализа термических свойств смесей на основе ПФА, МА и дипентаэритрита (ди-ПЭР)при различных их соотношениях для выявления синергетического эффекта и оптимизации состава интумесцентных добавок, которые могли бы обеспечить сформирование устойчивого теплоизолирующего слоя при горении полимерных материалов.

Для приготовления смесей антипиренов, в работе использовали: ПФА $(NH_4PO_3)n$, $n\geq1000$ производства ООО «НОВОХИМ» с массовым содержанием P=28-32%; МА ($C_3H_6N_6\cdot C_3H_3N_3O_3$) производства ООО «НОВОХИМ», с $T_{разл.} \geq 420$ °С и ди-ПЭР ($C_5H_{12}O_4$) с производства (Китай), $T_{пл}$=222 °С, массовое содержание углерода 50%.

В работе для термического анализа были приготовлены ряд смесей на основе ПФ, МА и ди-ПЭР смешением и перетиранием расчетных их количеств. При этом соотношение компонентов в смеси ПФА/МА/ди-ПЭР варьировали в пределах 1:1:1 – 3:3:3, соответственно.

Термический анализ проводили методом ТГА с помощью прибора PerkinElmer TGA 400 на воздухе Навески образцов составляли 1±0,1 мг, использовали керамический тигель, скорость нагревания 2,5 °С/мин. Анализ проводили при температуре от 20 до 800 °С.

Термический анализ смесей ПФА/МА/ди-ПЭР показал, что все смеси независимо от состава по значениям температур 2, 5 и 10% потери массы уступают исходным компонентам. В частности, как показывают термограммы (например, до 400 °С), исходные антипирены ПФА, МА и ди-ПЭР обладают более высокой термической стабильностью (температура потери 2% массы для ПФА составляет 290 °С, для меламина - 330 °С, для ди-ПЭР - 256 °С). В случае исследования термических свойств смесей – ПФА/МА/ди-ПЭР, все составы, независимо от соотношения компонентов в смеси, начала деструктивных процессов наблюдали при температурах 220÷240 °С. Это заметно ниже, чем у исходных антипиренов. Причем термическое поведение смесей зависит от состава системы – ПФА/МА/ди-ПЭР. Так, среди приготовленных и исследованных систем - ПФ/МА/ди-ПЭР (исследованы 17 составов), по значениям температуры 2% потери массы незначительно выделялись смеси: 1ПФА/1МА/2ди-ПЭР ($T_{2\%}$=239 °С), 1ПФА/1МА/3ди-ПЭР (($T_{2\%}$=237 °С) (цифры означают массовые части). Остальные составы – ПФА/МА/ди-ПЭР в зависимости от соотношения компонентов незначительно уступали по термостойкости вышеуказанным составам. В частности, смеси 2ПФА/1МА/1ди-ПЭР, 3ПФА/2МА/1ди-ПЭР, 3ПФА/1МА/3ди-ПЭР имели значение $T_{2\%}$=235 °С, а остальные системы 2% потери массы наблюдали еще при менее низких значениях температуры. Такие низкие значения температур 2% потери массы смесей ПФА/МА/ди-ПЭР в отличие от исходных соединений, связаны с взаимным влиянием компонентов в системе. Можно предположить, что ПФА как источник фосфорной кислоты, способен инициировать процесс дегидратации ди-ПЭ при менее низких температурах, чем это происходит в отсутствии ее. Такая ранняя дегидратация ди-ПЭР может привести к ускоренному формированию углеродистых образований, которые в конечном итоге будут способствовать изменению огнестойкости материала.

Следует отметить, что состав системы ПФА/МА/ди-ПЭР влияет и на коксовый остаток смеси. Так, фактический остаток при температуре 834 °С, коксовый остаток смесей составлял 15 % и выше. Причем, остаток смесей сопоставим с остатком чистого ПФА (16 %), несмотря на наличие в составе смесей меламина и ди-ПЭР, которые при данных температурах разлагаются практически полностью, коксовый остаток смесей – ПФА/МА/ди-ПЭР сопоставимы с остатком чистого ПФА (16 %). Однако некоторое увеличение количества ди-ПЭР в смесях приводят все-таки к незначительному снижению коксового остатка, что показывает превалирование процессов газовыделения и деструкции над карбонизацией.

Таким образом, ТГА смесей – ПФА/МА/ди-ПЭР показал, что данные системы имеют температуры начала разложения ниже, чем у исходных. Определено оптимальное соотношение компонентов в системе, которая составляет 2ПФА/3МА/2ди-ПЭР, которое обладает максимальным коксовым остатком и рекомендуется в качестве антипирена для полимеров.

УДК 678.743.3

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СКЭФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ТРИФТОРЭТИЛЕНА И ГЛИЦИНА

Ботвин В.В.[1], Фетисова А.А.[2], Сурменева М.А.[2], Сурменев Р.А.[2]
[1] Национальный исследовательский Томский государственный университет
[2] Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: v.v.botvin@gmail.com

Ключевые слова: сополимер винилиденфторида и трифторэтилена, глицин, электроформование, композиты, пьезоактивные материалы.

Пьезоэлектрические материалы вызывают интерес благодаря своим уникальным свойствам, например, способности поляризоваться под механическим воздействием, что приводит к их широкому применению в биомедицине, сенсорике, микроэлектронике, «умном» текстиле и других не менее важных областях. Традиционные неорганические пьезоэлектрические материалы (титанат бария, цирконат-титанат свинца, ниобат калия-натрия и др), обладая высокими пьезоэлектрическими коэффициентами, вместе тем содержат токсичные элементы, имеют низкие физические и механические характеристики. Отличной альтернативой могут стать пьезоактивные полимеры, не обладающие центросимметричной кристаллической структурой. Наиболее известным представителем данного класса является поли(винилиденфторид), способный кристаллизоваться в одной из пяти кристаллических форм, среди которых β-фаза проявляет наилучшие пьезоэлектрические свойства. Однако, β-фаза требует применения определенных способов стабилизации. Использование вместо гомополимера винилиденфторида его сополимера с трифторэтиленом (P(VDF-TrFE)) позволяет стабилизировать β-фазу за счет объемных трифторэтиленовых повторяющихся звеньев. Следует отметить, что для улучшения пьезоэлектрических свойств требуется использование дополнительных компонентов, способных вступать в специфические взаимодействия с полимерной матрицей. Таким компонентом нами был выбран глицин, обладающий пьезоактивными свойствами и функциональными группами, способными взаимодействовать с группами P(VDF-TrFE).

В данной работе нами были получены методом электроформования скэффолды на основе P(VDF-TrFE) с различным содержанием глицина и исследована их структура, фазовый состав, физико-химические и механические свойства с учетом характера взаимодействия обоих компонентов.

Образцы получали методов электроформования растворов P(VDF-TrFE) в смеси диметилформамида и ацетона с 5, 10 и 15 мас.% глицина при напряжении 15 кВ, скорости подачи раствора 0,2 мл/ч и расстоянии от иглы до коллектора 13 см.

При получении скэффолдов методом электроформования морфология образцов имеет немаловажное значение, поскольку она может влиять на их физико-химические, механические, биологические и другие свойства. Полученные скэффолды не содержат существенных дефектов и имеют средний диаметр волокон 0,90, 0,85, 0,81 и 0,68 мкм для немодифицированных скэффолдов P(VDF-TrFE) и их композитов с 5, 10 и 15 мас.% глицина соответственно. Уменьшение диаметра волокон при неизменных условиях получения скэффолдов обусловлено химической природой глицина, который проявляет свойства электролита и повышает электропроводность рабочего раствора сополимера.

Зарегистрированные методом рентгенофазового анализа (РФА) дифрактограммы композитных скэффолдов содержат преимущественно рефлексы β-фазы P(VDF-TrFE) при 19,5°, 35,3° и 41°, соответствующие кристаллографическим плоскостям (110)/(200), (001) и (201), а также наиболее интенсивные рефлексы глицина при 14,8, 23,9° и 29.9°, характерные для его α-фазы. На дифрактограммах рядом с наиболее интенсивным рефлексом β-фазы P(VDF-TrFE) присутствует рефлекс в виде плеча при 18,3°, относящийся к кристаллографической плоскости (020) моноклинной γ-фазы сополимера, проявляющей менее выраженные пьезоэлектрические свойства. Результаты ИК-спектроскопии хорошо согласуются с результатами РФА, что проявляется в наличии в спектрах характеристических полос поглощения, относящихся как к β- и γ-фазам P(VDF-TrFE), так и глицину. При введении глицина в скэффолды P(VDF-TrFE) в ИК спектрах появляются полосы поглощения при 1595 и 1510 $см^{-1}$, смещенные относительно аналогичных полос поглощения исходного глицина на 10-15 $см^{-1}$, соответствующие асимметричным и симметричным колебаниям групп COO^-. Наряду со смещением полос с увеличением концентрации глицина в спектрах появляется новая низкоинтенсивная полоса при 1670 $см^{-1}$. В совокупности это указывает на межмолекулярные взаимодействия функциональных групп глицина с функциональными группами макромолекул P(VDF-TrFE), что должно способствовать улучшению его пьезоэлектрических свойств. Предложенные подходы позволяют получать полимерные материалы с улучшенными пьезосвойствами, которые могут найти применение в медицине, микроэлектронике и других значимых областях.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного задания (проект FSWM-2025-0013).

УДК 678

АЛГОРИТМ СОЗДАНИЯ СТОЙКИХ К ГОРЕНИЮ ДНПКМ С ЗАДАННЫМИ ТИПАМИ РЕШЕТОК И ДИСПЕРСНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ-АНТИПИРЕНОВ

Брехова К. А.[1,2], Симонов-Емельянов И. Д.[2]
[1] *Акционерное общество Институт пластмасс имению Г. С. Петрова*
[2] *МИРЭА – Российский технологический университет*
E-mail: kabrehova@instplast.ru

Ключевые слова: стойкость к горению, полимерные композиты, структура, наполнители, антипирены.

При термодеструкции полимера выделяются горючие газы, концентрация которых в пламени определяет интенсивность горения. Пары воды, выделяющиеся при разложении антипирена (например, $Al(OH)_3$ или $Mg(OH)_2$), снижают температуру пламени, разбавляют концентрацию горючих газов и препятствуют доступу кислорода к зоне горения. Варьируя содержание компонентов в ДНПКМ, можно направленно управлять как количеством, так и соотношением горючих газов, и паров воды.

В настоящее время предложена классификация и обобщенная модель структуры ДНПКМ, с помощью которой можно рассчитывать составы с заданными параметрами и типами дисперсных структур, позволяющая связать количественные соотношения выделяющихся горючих газов и паров воды при деструкции материала, а также упаковку частиц наполнителя-антипирена, параметров и типа гетерогенной структуры с кислородным индексом (КИ), категорией стойкости к горению, и прочими свойствами.

Для этого необходимо установить какое минимальное количество паров воды достаточно для разбавления объема горючих газов и подавления процесса горения ДНПКМ и создания материала с высокой стойкостью к горению (категория ПВ-0).

Нами в качестве нового количественного показателя для оценки стойкости к горению ДНПКМ предлагается коэффициент стойкости к горению - $К_{сг}$, который является отношением объема паров воды к объему горючих газов, рассчитанных на 1 г полимера и наполнителя, которые определяли на основании ТГА.

На основании проведенных ТГА наполнителей-антипиренов были рассчитаны объемы паров воды, выделяющиеся при разложении 1 г каждого гидроксида при нормальных условиях (н.у.): $Al(OH)_3$ – 423 $см^3/г$; $Mg(OH)_2$ – 386 $см^3/г$; $Ca(OH)_2$ – 312 $см^3/г$. Объем горючих газов СЭВА составил 702 $см^3/г$.

Составы ДНПКМ с заданной категорией стойкости к горению рассчитывали на основании классификации по структурному принципу. Максимальное содержание наполнителей-антипиренов определяли по кривой уплотнения и маслоемкости по ГОСТ 21119.8–75.

Заданные составы ДНПКМ на основе СЭВА и наполнителей-антипиренов получали на лабораторном двухшнековом экструдере, из полученных композиций изготавливали стандартные образцы для проведения испытаний на кислородный индекс, категорию стойкости к горению, и физико-механические характеристики. Стандартные образцы из ДНПКМ с кубической решеткой (Z_i = 7, Z_i=8) и дисперсной структурой ВНС ($\Theta \leq 0{,}25$ об. д.) получали прессованием.

В итоге были построены зависимости коэффициента стойкости к горению от содержания наполнителей-антипиренов, координационного числа Z_i и обобщенного параметра Θ, что позволило связать новый коэффициент $К_{сг}$ с типами решеток (КР, ТР, БК и ГР) и дисперсных структур (ВНВ, СНС-2, СНС-1, ННС и РС).

В результате проведенных экспериментов была получена единая зависимость кислородного индекса для всех ДНПКМ с разными наполнителями-антипиренами от коэффициента стойкости к горению, были экспериментально найдены пороговые значения, обеспечивающие определенную категорию стойкости к горению:

0 $\leq$ Ксг < 0,30 и 20,5 $\leq$ КИ < 23% – категория стойкости к горению ВН;
0,3 $\leq$ Ксг < 0,47 и 23 $\leq$ КИ < 31% – категория стойкости к горению ПВ-2;
0,47 $\leq$ Ксг < 0,69 и 31 $\leq$ КИ < 39% – категория стойкости к горению ПВ-1;
Ксг $\geq$ 0,69 и 39 $\leq$ КИ $\leq$ 41% – категория стойкости к горению ПВ-0.

Таким образом, проектирование составов и дисперсной структуры ДНПКМ на основе полимеров и наполнителей-антипиренов (Al, Mg и Ca) можно проводить по Ксг . Для получения категории стойкости к горению ПВ-0 в ДНПКМ на основе наполнителей-антипиренов необходимо соблюдать условие - $К_{сг} \geq 0{,}69$.

УДК 546.772, 546.719, 541.49

ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛОКЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАК СТРОИТЕЛЬНЫЕ БЛОКИ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Брылев К.А.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
E-mail: brylev@niic.nsc.ru

Ключевые слова: металлокластерный комплекс, люминесценция, координационный полимер, полимерный материал.

Металлам VI и VII группы периодической системы присуща склонность к образованию шестиядерных кластерных комплексов с общей формулой $[\{M_6(\mu_3\text{-}L^i_8)\}L^a_6]^n$, где L^i и L^a – внутренние и внешние (апикальные) лиганды соответственно. Наибольшее развитие к настоящему моменту получила химия октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения. Комплексы на основе кластерных ядер $\{Mo_6L^i_8\}^{4+}$ (L^i = Cl, Br или I) и $\{Re_6L^i_8\}^{2+}$ (L^i = S или Se) люминесцируют в красной и ближней инфракрасной областях спектра с микросекундными временами жизни эмиссии. Четырнадцать ковалентно связанных тяжелых атомов в кластерных ядрах обусловливают их высокую рентгеновскую контрастность. Такие комплексы могут представлять практический интерес дли биомедицинских и технологических приложений (фотодинамическая терапия и биовизуализация, кластерные комплексы как рентгеновские контрастеры и компоненты люминесцентных материалов, фотокатализ, сенсорика…).

Связанные с кластерным ядром неорганические и/или органические апикальные лиганды L^a могут быть замещены либо модифицированы, что сказывается на физико-химических свойствах комплексов. Анионные кластеры с амбидентатными апикальными лигандами, координируясь к катионам переходных металлов, могут выступать в качестве строительных блоков координационных полимеров. Растворимые кластерные комплексы могут выступать в качестве функциональных наполнителей (например, в качестве люминофоров) неорганических и органических полимерных матриц.

Некоторые подробности о синтезе, строении и свойствах различных октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения, а также содержащих их координационных полимеров и полимерных материалов будут представлены в докладе.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 26-13-00415.

УДК 691.175.5/.8

РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ СУПЕРКОНСТРУКЦИОННЫХ ПЛАСТИКОВ. СОЗДАНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ

Будеева А.В., Сунгатуллин И.А.
ООО «СИБУР-Инновации»
E-mail: budeevaav@innovation.sibur.ru

Ключевые слова: Полиарилэфиркетон, полиарилсульфон, суперконструкционные пластики.

Суперконструкционные пластики — это высокоэффективные материалы, обладающие уникальными механическими, физическими и химическими свойствами, которые позволяют их использовать в условиях, требующих повышенной прочности, легкости, термостойкости, коррозионной стойкости и других характеристик. Эти материалы находят применение в различных отраслях: аэрокосмичесой, автомобильной, строительной, военной, медицинской и т.л. В качестве примера, таких пластиков можно привести: полиэфиркетонкетон, полисульфоны, полифталамид, полифениленсульфид и т.д.

Комплекс ценных свойств, а именно, сочетание высоких термо-, тепло- и химической стойкости с уникальными механическими и электрофизическими свойствами обеспечивают рост спроса и заинтересованность потребителей и производителей данной категорией. Эта группа термопластов в отличие от стандартных (базовых) и инженерных пластиков также характеризуется значительно более высокой температурой длительной эксплуатации, обычно более 150 °C с температурой их переработки до 420 °C образуют вершину так называемой пирамиды термопластов.

С целью выхода в лидирующие позиции на рынке суперконструкционных пластиков в средне- и долгосрочной перспективе существует необходимость в разработке собственных конкурентоспособных технологий. Несмотря на большое количество патентной информации, получение продуктов с требуемыми свойствами всё ещё достаточно сложно. Поэтому актуальность выполнения работ, направленных на отработку условий синтеза/разработку методики и масштабирование процесса, не вызывает сомнений.

При переходе к строительству промышленных мощностей ключевой стадией в разработке является проведение пилотирования. Основными задачами которого является: снижение рисков, оптимизация затрат, повышение качества продукта, тестирование новых марок, проверка работоспособности технологии; подбор основного технологического оборудования и его режимов работы; изучение эффектов масштабирования, снятие материально-тепловых балансов с учетом потери сырья и продукции; омологация промышленного сырья, разработка и опробования способов подготовки сырья и полупродуктов, уточнение методов нейтрализации сдувок и утилизации стоков, изучение вопросов влияния рецикловых примесей, разработка упрощенных методов аналитического контроля, включая контроль промежуточных стадий.

В работе представлены особенности масштабирования и промышленного внедрения спецпластиков, основные этапы жизненного цикла технологии. Рассмотрены фокусы внимания при масштабировании на этапе пилотирования и разработки основных технологических решений в части влияния особенностей технологии, порядка проведения работ и применяемых методик.

УДК 678.674

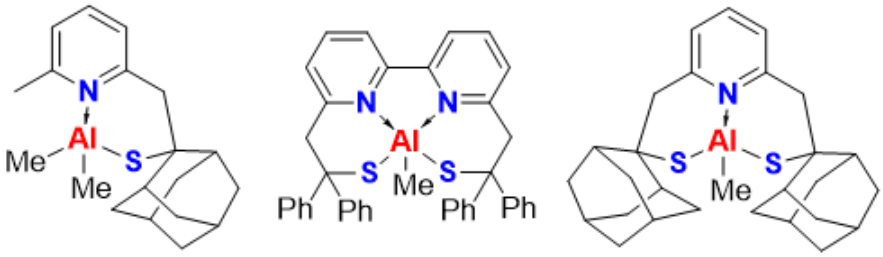
КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ АЛЮМИНИЯ С S,N-ЛИГАНДАМИ

Бузлаков А.С., Трубачев А.Д., Куприкова Е.М., Гузек-Новиков И.К., Зайцев К.В.
МГУ имени М. В. Ломоносова
E-mail: buzlakovas@gmail.com

Ключевые слова: Циклические сложные эфиры, ε-капролактон, ROP, металлокомплексный катализ

Полимеры на основе циклических сложных эфиров (ε-капролактон, лактиды) являются перспективными материалами, используемыми в различных областях промышленности и в повседневной жизни. Их достоинствами являются биосовместимость, смешиваемость с другими полимерами и контролируемая биоразлагаемость, обуславливающие их применение в технологии, быту и медицине. Получение полимеров с заданными характеристиками обуславливает интерес к оптимизации процесса полимеризации. Таким образом, разработка новых инициаторов полимеризации циклических сложных эфиров (ROP, ring-opening polymerization) представляет собой актуальную научную задачу.

Ранее нами были исследованы катализаторы на основе комплексов алюминия с O,N—лигандами, однако они требуют при полимеризации высокой загрузки дорогостоящего катализатора. В данной работе описано исследование комплексов алюминия с би, три- и тетрадентатными S,N-лигандами, проявляющих контролируемую каталитическую активность в полимеризации циклических сложных эфиров (ε-капролактона, M_w 26700—37200 Да, PDI<1.7), при этом, по данным спектроскопии ЯМР полная конверсия достигается за несколько минут. Полимеризация проводилась в массе с использованием одного эквивалента бензилового спирта в качестве внешнего нуклеофила, мономер и катализатор были взяты в отношении 300:1. Комплексы алюминия, использованные в качестве катализаторов полимеризации ε-капролактона приведены на схеме ниже.



УДК 675.043.84

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ОСНОВ ДЛЯ ТОЛСТОСЛОЙНЫХ НЕГАТИВНЫХ РЕЗИСТОВ

Букреева К.С., Курбатов В.Г.
ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии
E-mail: bukreevaks@icp.ac.ru

Ключевые слова: Микроэлектроника, толстослойные резисты, негативные резисты, 3D-структуры, полимерная основа.

Современная микроэлектроника активно движется в направлении встроенных и монолитных 3D-структур. Это требует материалов, способных формировать сложные поверхности и объёмы высотой от десятков до сотен микрометров с контролируемым профилем и геометрией. Толстослойные фоторезисты – прежде всего эпоксидные негативные резисты типа SU-8 и позитивные резисты семейства AZ и их аналогов — заняли заметное место в арсенале материалов для 3D корпусирования благодаря своей высокой сопротивляемости химическим средам, хорошей термостойкости, большой высоте слоя и возможности реализации многоуровневых или градуированных структур через литографию и постэкзпозиционную обработку. Однако применение толстослойных резистов сопряжено с рядом технологических вызовов. Среди наиболее существенных — линейность экспозиции и повторяемость высот, трещины и усадка (при высотах, достигающих сотен микрометров), адгезия к различным подложкам (Si/SiO_2, стекло, керамика), термическая и химическая стойкость, а также некоторые другие.

В работе были синтезированы новые (мет)акриловые сополимеры, которые потенциально могут быть использованы в качестве полимерной основы для толстослойных негативных резистов. Показано влияние условий (температура, природа растворителя, количество и тип инициатора) на молекулярно-массовые характеристики полученных сополимеров. Подобраны оптимальные условия синтеза для получения полимерной основы с заданными молекулярно-массовыми характеристиками. Произведён выбор условий синтеза, позволяющие в широком интервале регулировать молекулярно-массовые характеристики полимерной основы. Изучены реологические характеристики растворов пленкообразующей основы и готовых композиций. Оценено влияние природы растворителя, а также ряда компонентов композиции (в частности ди- и триакрилатов различного строения) на реологические характеристики композиции. Показано влияние состава композиции на толщину формируемых пленок негативных резистов.

Изучен процесс отверждения покрытий, сформированных на основе полученных композиций. Показано влияние состава композиции (типа и количества инициирующей системы, ингибитора) на скорость и глубину протекания отверждения. Подобраны оптимальные количества инициирующей системы, позволяющие получать покрытия с максимальной глубиной отверждения и необходимой скоростью, что позволяет избегать растрескивания покрытий, вследствие высоких внутренний напряжений при быстром их формировании. С помощью осцилляционной реометрии установлено влияние дозы экспонирования на процесс отверждения резистивных композиций.

Благодарность
Работа выполнена по теме № FFSG-2024-0017 Государственного задания с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

УДК 678.6:620.22

ПРИМЕНЕНИЕ ОЛИГОМЕРНОГО ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНА В КАЧЕСТВЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПЛАСТИФИКАТОРА

Булкатов Д.П., Сторожук И.П., Хина А.Г., Буряков В.С., Кулезнев А.С.
МГТУ им. Н.Э. Баумана
E-mail: bulkatov@bmstu.ru

Ключевые слова: кардовый полиэфирсульфон, олигомерный полиэфирсульфон, высокотемпературный пластификатор, показатель текучести расплава, углепластик, порошковая технология, полимерные композиционные материалы.

Кардовый полиэфирсульфон (К-ПЭС) на основе фенолфталеина является перспективной матрицей для высокотемпературных полимерных композиционных материалов благодаря высокой температуре стеклования, прочности и термоокислительной стабильности. Практическое применение К-ПЭС как связующего ограничено высокой вязкостью расплава, затрудняющей переработку и получение препрегов порошковыми методами. Для повышения технологичности предложено использовать термостойкие олигомерные полиэфирсульфоны, близкие по химической природе к матрице. Цель работы состояла в оценке влияния молекулярной массы олигомерного ПЭС на реологические, термические и механические свойства К-ПЭС-связующих и углепластиков на их основе.

В качестве объектов исследования использовали К-ПЭС и олигомерные полиэфирсульфоны ПЭС-10 и ПЭС-30, отличающиеся степенью поликонденсации 10 и 30 соответственно. Композиции К-ПЭС/ПЭС-10 и К-ПЭС/ПЭС-30 с содержанием модификатора 0-40 % масс. получали смешением в растворе диметилформамида, с последующим осаждением в воду, сушкой и измельчением до порошка размером менее 150 мкм. Свойства связующих оценивали методами гель-проникающей хроматографии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа, по показателю текучести расплава и при растяжении. Углепластики получали электростатическим напылением порошка на однонаправленную углеродную ткань с последующим формованием препрегов и прессованием пластин; образцы испытывали на сжатие, трехточечный изгиб и методом динамического механического анализа.

Установлено, что введение ПЭС-10 и ПЭС-30 существенно повышает текучесть расплава К-ПЭС: показатель текучести увеличивается с 1,6 до 21,0 и 20,7 г/10 мин соответственно при 40 % масс. модификатора. При этом рост содержания олигомера сопровождается снижением температуры стеклования. ПЭС-10 оказывает более выраженное пластифицирующее действие, но уже при 20-30 % масс. приводит к заметному снижению прочности при растяжении. ПЭС-30 обеспечивает более благоприятный баланс свойств: при 10-20 % масс. сохраняются высокая термостойкость (T5% 484-485 °C), температура стеклования 238-246 °C и прочность связующего на уровне 72,8-73,5 МПа, близком к исходному К-ПЭС.

Исследование углепластиков подтвердило преимущество ПЭС-30. Композиты на основе связующих с 10-20 % масс. ПЭС-30 характеризуются повышенными прочностными показателями при сжатии и трехточечном изгибе по сравнению с исходной матрицей и системами, модифицированными ПЭС-10. Данные динамического механического анализа также свидетельствуют о сохранении теплостойкости при использовании ПЭС-30. Таким образом, олигомерный ПЭС-30 можно рассматривать как эффективный высокотемпературный модификатор К-ПЭС-связующего для порошковой технологии получения полимерных композиционных материалов; наиболее перспективными являются составы с 10-20 % масс. ПЭС-30.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSFN-2025-0012).

УДК 678.67’5:620.181.4

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЭФИРИМИДОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ В ЭКОЛОГИЧНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ГАММА-ВАЛЕРОЛАКТОНЕ

Бурко А.А., Рогожкина М.А., Брежнева Е.Ю., Алыкова Е.А., Савельев Е.Н., Новаков И.А.
Волгоградский государственный технический университет
E-mail: aburko34@gmail.com

Ключевые слова: полиэфиримиды, эффект памяти формы, коэффициент восстановления, термомеханический анализ, гамма-валеролактон.

Полиэфиримиды (ПЭИ) - класс высокотемпературных термопластов, обладающих уникальным сочетанием механической прочности и химической стабильности. Это делает их востребованными в авиационной, аэрокосмической и микроэлектронной промышленности. В последние годы интерес к ПЭИ резко возрос в связи с их способностью не только сохранять конструкционные свойства в экстремальных условиях, но и проявлять эффект памяти формы (ЭПФ), что позволило выделить их в новый подкласс полимеров с памятью формы - конструкционные высокотемпературные полимеры с ЭПФ.

Для использования в аэрокосмической технике полимер должен удовлетворять целому ряду критериев: высокая термическая стойкость (температура 5 % потери массы выше 300 °C), прочность на разрыв не менее 70 МПа, функциональность памяти формы (коэффициент фиксации (R_f) >90 % и коэффициент восстановления (R_r) >86 %). ПЭИ полностью отвечают комплексу этих свойств. Таким образом, исследование полиэфиримидов как нового подкласса полимеров с памятью формы открывает путь к созданию саморазвертывающихся и самовосстанавливающихся конструкций для критически важных узлов авиакосмической техники, работающих в условиях высоких нагрузок и температур.

В области синтеза и переработки полиэфиримидов стоит задача замены традиционных токсичных растворителей на безопасные и соответствующие принципам «зелёной» химии. Промышленным стандартом для растворения и формования ПЭИ долгое время служил N-метил-2-пирролидон (NMP) - вещество, которое сегодня классифицируется как репродуктивный токсикант и подлежит строгому регулированию регламентом REACH и аналогичными нормами. В качестве «зелёной» альтернативы нами предложен гамма-валеролактон (GVL) - растворитель, получаемый из возобновляемого лигноцеллюлозного сырья. GVL обладает высокой термической стабильностью, низкой токсичностью, биоразлагаемостью и, что критически важно, хорошей растворяющей способностью по отношению к ароматическим термопластам, включая ПЭИ.

В данной работе был синтезирован ряд полиэфиримидов, которые, для обладания ЭПФ, содержали в структуре «шарнирные» группы. Пленки получали в специальной форме, чтобы конечная толщина была более 100 мкм. Полученные пленки обладали высокой термостойкостью (температура 5 % потери массы 500-550 °C), температурами стеклования (T_g 216-231 °C) и эффектом памяти формы с коэффициентами (R_f = 96-100% и R_r = 85-94%).

Память формы синтезированных полиэфиримидов изучали методом циклического термомеханического анализа (ТМА) в режиме пенетрации на анализаторе ТМА 403 F2 Hyperion.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 25-13-00228.

УДК 678.8

ЭПОКСИДНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ С ПОВЫШЕННЫМИ ПРОЧНОСТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Бурмицкий М.С.[1,2], Гребенева Т.А[1,2], Панина Н.Н.[1]
[1] АО «Препрег-СКМ»
[2] Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
E-mail: burmitskymaxim@yandex.ru

Ключевые слова: полимерные связующие, композиционные материалы, эпоксидное связующее, прочностные характеристики, углеродное волокно, стеклоткань, арамидная ткань.

Композиционные материалы определяются как гетерогенные системы, состоящие из нескольких компонентов, – армирующих наполнителей и матриц. Высококачественные конструкционные КМ, как правило, армируются волокнистыми наполнителями – непрерывными или дискретными. В таких КМ именно жесткие армирующие волокна определяют высокие прочностные и упругие характеристики материала в направлении ориентации волокон. Механические характеристики КМ зависят прежде всего от свойств волокон, их размера, формы, ориентации и содержания в композите. Волокна оказывают существенное влияние на теплопроводность, теплостойкость, износостойкость, коэффициент линейного термического расширения и т.д.

Процесс выбора армирующего волокна при создании композита включает подбор наиболее подходящих волокон для обеспечения заданных свойств к создаваемой конструкции, поэтому выбор волокна часто представляет собой сложную задачу и сильно зависит от конкретного типа разрабатываемого материала.

В качестве матрицы использовали эпоксидное связующее с повышенными прочностными характеристиками. В качестве основы для химического конструирования экспериментальной полимерной матрицы была выбрана низковязкая эпоксидная смола с содержанием эпоксидных групп до 23 масс. % на основе бисфенола А и тетрафункциональная смола с содержанием эпоксидных групп до 35 масс. %. В качестве модификаторов прочностных свойств были использованы полисульфон порошкообразный и эпоксидная смола модифицированная частицами каучука. В качестве наполнителей использовали: углеродное волокно UMT49S-12K, стеклоткань Э1-30П и арамидную ткань HT-AFF-36.

Определение технологии изготовления пластика из препрегов - это один из главных этапов. Данный этап задает качество, стоимость и производительность готового изделия. Среди основных методов выкладки и формования препрегов выделяют вакуумное и автоклавное формование, прессование, автоматическую намотку, а также роботизированную выкладку лент. На основании литературных данных наибольшее преимущество имеют автоклавный и компрессионный методы за счет внешнего давления. Однако результаты испытаний образцов ПКМ на основе разработанного эпоксидного связующего с повышенными прочностными характеристиками, полученные вакуумным методом, показывают высокий уровень прочностных свойств. Кроме того, данный метод формования имеет более низкую стоимость по сравнению с автоклавным методом. В соответствии с разработанными программами и методиками, из полученных угле-, стекло- и органо препрегов по технологии вакуумного формования были получены образцы для проведения физико-механических испытаний. Были получены следующие результаты: прочность при растяжении ПКМ (углеродное волокно UMT49S-12K- 2226 МПа, стеклоткань Э1-30П - 376 МПа и арамидная ткань HT-AFF-36- 476 МПа), определение механических характеристик при комбинированной сжимающей нагрузке (углеродное волокно UMT49S-12K- 598 МПа, стеклоткань Э1-30П- 409 МПа и арамидная ткань HT-AFF-36- 130 МПа), определение предела прочности при межслойном сдвиге ламинатов методом короткой балки (углеродное волокно UMT49S-12K- 60 МПа, стеклоткань Э1-30П- 59 МПа и арамидная ткань HT-AFF-36- 28 МПа).

Полученные результаты подтверждают, что разработанное эпоксидное связующее позволяет получать ПКМ с повышенными прочностными характеристиками и доказывает, что их можно применять в авиационной и ракетно-космической промышленностях.

Благодарность
Исследование выполнено в рамках научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы, выполненной в рамках соглашения о предоставлении субсидии от 27.02.2025 г. № 075-11-2025-004 при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

УДК 620.30

СИНТЕЗ СТАБИЛЬНЫХ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ И ОЦЕНКА ИХ ФУНГИЦИДНЫХ СВОЙСТВ

Бхану Д.М., Шарапова А.А., Буринская А.А.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
E-mail: bkhanu03@bk.ru

Ключевые слова: наночастицы, оксид меди, аскорбиновая кислота, агар-агар, желатин, альгинат натрия, поливинилпирролидон (ПВП), полиэтиленгликоли(ПЭГ).

Антибактериальная активность наночастиц на основе меди намного превосходит антибактериальную активность обычной меди, в основном из-за высокой площади поверхности по сравнению с объёмом и более высокой проникающей способностью в микробную стенку.

Для получения коллоидных растворов наночастиц использовали метод химического восстановления соли меди. В работе исследовали 6 стабилизаторов: альгинат натрия, желатин, агар-агар, полиэтиленгликоль (ПЭГ-400 и ПЭГ-1500), поливинилпирролидон (ПВП) концентрации 0,1%. Синтез проводили при постоянном нагреве и перемешивании, последовательно добавляя сульфат меди ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) концентрацию которой варьировали в интервале 0,8-1,2 мМ. В качестве восстановителя использовали аскорбиновую кислоту ($C_6H_8O_6$). Щелочную среду создавали с использованием NaOH 10%-го. Исследование спектральных характеристик полученных коллоидных растворов наночастиц проводилось с использованием спектрофотометра УФ-6700 в диапазоне от 250 до 700 нм с шагом 10 нм.

Установлено, что при использовании агар-агара электронные спектры поглощения показали характерный пик экстинкции при длине волны 300-350 нм, что соответствует формированию наночастиц оксида меди (I). Наличие пиков в области длин волн 500-560 нм говорит о формировании небольшого количества наночастиц нульвалентной меди.

При использовании ПВП и альгината натрия электронные спектры поглощения показали максимум в области 300-350 нм. Наличие полосы в данном спектральном диапазоне свидетельствует о формировании наночастиц оксида меди (I).

При использовании ПЭГ-400, ПЭГ-1500 и желатина наблюдаются характерные максимумы поглощения в области 300-350 нм, что свидетельствует о формировании наночастиц Cu_2O. Дополнительная полоса поглощения наблюдается в диапазоне 370-450 нм характереная для образования наночастиц CuO. Из полученных спектральных кривых следует, что использование ПЭГ-400, ПЭГ-1500 и желатина способствует формированию смешанной оксидной системы, включающей наночастицы оксида меди (I) и оксида меди (II).

Проведена оценка фунгицидной активности полученных коллоидных систем. Установлено, что при использовании растворов наночастиц, стабилизированных агар-агаром и содержащих оксид меди (I) и нульвалентную медь, наблюдается полное (100 %) ингибирование роста плесневых грибов. В то же время для систем, содержащих исключительно оксид меди (I), либо смесь оксидов меди (I) и меди (II), стабилизированных желатином, ПЭГ-400, ПЭГ-1500, ПВП, альгинатом натрия, достижение 100 %-го ингибирования роста плесневых грибов наблюдается при ультрафиолетовом облучении, что свидетельствует о фотокаталитическом воздействие на плесневые грибы оксидных форм наночастиц.

Полученные результаты имеют практическое значение для направленного синтеза медьсодержащих наночастиц с заданным фазовым составом. Показано, что природа стабилизатора оказывает существенное влияние не только на устойчивость коллоидной системы, но и на химический состав формирующейся нанофазы. Это позволяет рассматривать выбор стабилизатора как инструмент целенаправленного управления свойствами наночастиц в зависимости от области их применения, включая фунгицидные и фотокаталитические свойства. Варьирование стабилизирующей среды может использоваться для регулирования структурно-фазовых характеристик наночастиц оксида меди.

УДК 54.057:541.64:544.165

НОВЫЕ СУЛЬФОСОДЕРЖАЩИЕ МОНОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ С ПРОТИВОВИРУСНОЙ АКТИВНОСТЬЮ НА ИХ ОСНОВЕ

Вагин А.А.[1], Шилова М.П.[1,2], Красова А.С.[1], Тарабукина Е.Б.[1], Власова Е.Н.[1], Разгуляева Д.Н.[3], Штро А.А.[3], Панарин Е.Ф.[1]

[1] Филиал ФГБУН «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт» - Институт высокомолекулярных соединений
[2] Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
[3]НИИ гриппа им. А.А. Смородинцева
E-mail: aav@hq.macro.ru

Ключевые слова: противовирусные полимеры, синтетические полианионы, радикальная полимеризация, метакриламидоарил(алкил)сульфонаты.

Поиск новых высокомолекулярных соединений, обладающих противовирусной активностью, и выявление зависимости их биологических свойств от физико-химических характеристик относится к актуальным задачам современной химии полимеров. Особое место среди противовирусных полимеров занимают синтетические полианионы, активность которых обусловлена блокированием стадии прикрепления вируса к клетке-мишени за счет электростатических взаимодействий. Неспецифичность этих взаимодействий дает возможность разработки полимерного противовирусного агента с широким спектром действия. Так, сульфосодержащие полимеры, например полистиролсульфонат натрия, поливинилсульфонат натрия и поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфонат натрия, благодаря наличию сильнокислотных сульфогрупп, ионизированных в широком диапазоне pH, обладают высокой активностью в отношении ряда вирусов. Однако полисульфонаты демонстрируют неудовлетворительную эффективность *in vivo* ввиду обратимости электростатического связывания, приводящей к возобновлению вирусной репликации со снижением концентраций полимера ниже терапевтических. Комбинирование в одной макромолекуле нескольких типов слабых взаимодействий, например, электростатических и гидрофобных, может позволить преодолеть этот ключевой недостаток полианионов, и таким образом перейти от вирусостатического механизма действия к вирулицидному, поэтому важным вопросом остается влияние структуры мономерного звена на биологические свойства полимера.

В настоящей работе был впервые синтезирован ряд новых солей метакриламидоарил(алкил)сульфонатов: 2-метакриламидоэтилсульфонат натрия, 4-метакриламидофенилсульфонат натрия, 1-метакриламидонафтионат натрия, 1-метакриламидо-2-нафтол-4-сульфонат натрия и 1-метакриламидо-8-нафтол-3,6-дисульфонат калия, а также полимеров на их основе, и оценена противовирусная активность искомых полиметакриламидоарил(алкил)сульфонатов в отношении вирусов простого герпеса 1 типа и респираторно-синцитиального вируса, а также цитотоксичность в отношении клеточных культур Vero и Hep-2.

Соли метакриламидоарил(алкил)сульфонатов синтезировали ацилированием соответствующей аминосульфокислоты хлорангидридом метакриловой кислоты по реакции Шоттена-Баумана в среде хлороформ-вода в присутствии 2-кратного избытка $NaHCO_3$ при 2–5°C в течение 3–6 ч. Полимеризацию проводили в воде в атмосфере аргона при 30–60°C в течение 24 ч. В качестве инициаторов использовали 2,2’-азобисметилпропионамидин дигидрохлорид, а также систему пероксодисульфат калия – сульфит натрия. Структуры синтезированных соединений подтверждали ЯМР-, ИК- и УФ спектроскопией. Молекулярные и гидродинамические характеристики полимеров оценивали методами статического и динамического рассеяния света в водно-солевых растворах.

Все синтезированные полимеры проявляли противовирусную активность в отношении респираторно-синцитиального вируса. Переход от алифатического фрагмента к ароматическим увеличивал уровень противовирусной активности полимера. Так, поли-2-метакриламидоэтилсульфонат натрия не был активен против вируса простого герпеса 1 типа, и обладал наименьшей активностью в отношении респираторно-синцитиального вируса, что может быть связано с малой гидрофобностью этильного фрагмента. Напротив, соли полиметакриламидоарилсульфонатов демонстрировали высокие уровни активности в отношении тестируемых вирусов, однако поли-4-метакриламидофенилсульфонат натрия обладал высокой цитотоксичностью в отношении клеточной культуры Hep-2 в отличие от остальных полимеров. Включение двух сульфогрупп в структуру мономерного звена привело к увеличению цитотоксичности в отношении клеточной культуры Vero. Оптимальные биологические свойства продемонстрировал поли-1-метакриламидонафтионат натрия, включающий 4-сульфонафталиновый фрагмент.

Благодарность
Работа выполнена в рамках госзадания №1023031700036-2-1.4.4.

УДК 544.23.022.524:547.458.88

ВЛИЯНИЯ КАТИОНОВ Ca^{2+}, Mg^{2+} Zn^{2+}
НА КОНФОРМАЦИОННОЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЕ СОСТОЯНИЕ ПЕКТИНА В РАСТВОРЕ

Вакулин И.В., Нигматзянова С.И., Кулиш Е.И., Зильберг Р.А.
Уфимский Университет Науки и Технологий
E-mail: VakulinIV@mail.ru

Ключевые слова: пектин, надмолекулярное строение, комплексообразование с металлами Ca^{2+}, Mg^{2+} Zn^{2+}.

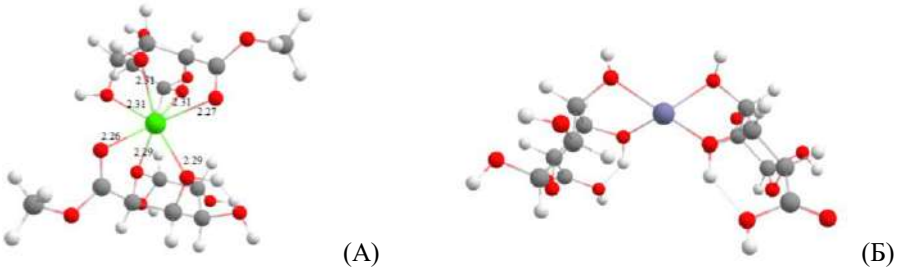
Пектин и его аналоги широко используются в медицине и пищевой промышленности благодаря своим желирующим свойствам и способностью пектина эффективно связываться с ионами тяжелых металлов. Гели на основе пектина характеризуются высокой биосовместимостью, гипоаллергенностью и могут использоваться для получения лекарственных форм пролонгированного действия.

Показано, что склонность пектина к гелеобразованию резко возрастает в присутствии ионов металлов, например Ca^{2+}. Считается, что механизм ионотропного гелеобразования характерен только низкоэтерифицированного пектина. При этом наличие в структуре звеньев донорных групп (-OH и –COOX) и достаточная конформационная подвижность цепи не исключают возможности связывания Me^{2+} с этерифицированными звеньями. Также в литературе постулируется, что ион металла связывается с двумя звеньями пектина посредством множества дативных связей с образованием сэндвичеподобных комплексов «egg box», однако строение и структурные особенности таких комплексов детально не изучались.

В данном исследовании методами квантовой химии мы рассмотрели особенности связывания ионов Ca^{2+}, Mg^{2+} Zn^{2+} с низкоэтерефицированным пектином и структуру образующихся комплексов в зависимости от взаимной ориентации цепей, например «голова к голове» или «голова к хвосту», и числа звеньев. Взаимодействие описывалось следующей схемой:

$$\mathbf{2Ln + M^{2+} = [M(Ln)_2]^{2+}}$$

В качестве лигандов рассматривались галактуроновая кислота, ее метиловый эфир, анион галактуроновой кислоты, а также олигомеры пектина с числом звеньев от 3 до 15. Моделирование проводилось в программах FireFly v8.10 и MaterialStudio v2017 в полуэмпирическом приближение PM3.



(А) (Б)

Рис.1 Наиболее устойчивые формы комплексов MLn_2

При комплексообразовании с мономерами пектина, на структуру комплекса наибольшее влияние оказывает тип металла. Только для Ca^{2+} и Mg^{2+} обнаружены как комплексы типа А (рис.1), в которых ион металла имеет КЧ=6 и находится в полости ограниченной плоскостями пиранозных циклов, так и комплексы типа Б, (КЧ=4). Дативные связи с металлом всегда формируются с участием 2х –COOH групп, а участие –OH и –O– групп варьируется в зависимости от пространственной ориентации пиранозных циклов («голова к голове» или «голова к хвосту»). В случае Zn^{2+} реализуются только комплексы $[ZnLn_2]^{2+}$ типа Б (КЧ=4) с разным пространственным расположением мономеров, при этом участие –OH и –O– фрагментов в образовании дативной связи вместо карбоксильной группы снижает прочность комплексов.

В случае комплексообразования с тримером ни один из металлов не дает комплексов с параллельным расположением цепей, угол между цепями составляет от 15° до 60°. При этом плоскости пиранозных циклов в цепях могут располагаться как параллельно, так под углом до 90°.

Найденные предпочтительные формы комплексов на примере взаимодействия галактуроновой кислоты и тримера пектина с ионами металлов были использованы для определения зависимости энтальпии реакции образования комплексов от числа звеньев в цепи. На примере олигомеров с числом звеньев от 3 до 15 нами показано, что для всех рассмотренных металлов изменением в энтальпии реакции можно пренебречь начиная с числа звеньев в цепи >7. Таким образом олигомер пектина с n=7 является достаточным для моделирования надмолекулярных структур и расчета термохимических параметров.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке РНФ грант № 23-73-00119.

УДК 667.662

НЕТОКСИЧНЫЙ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫЙ ПИГМЕНТ ИОНООБМЕННОГО ДЕЙСТВИЯ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Варгасова С.В., Терешко А.Е.
Ярославский государственный технический университет
E-mail: vargasovasv@ystu.ru

Ключевые слова: пигмент «ядро-оболочка», диоксид кремния, гидроксид кальция.

На сегодняшний день перед лакокрасочной промышленностью стоит актуальная задача – повышение противокоррозионных свойств лакокрасочных материалов, которая может быть решена за счет разработки новых противокоррозионных пигментов, обладающих пониженной токсичностью, себестоимостью и повышенной эффективностью. Российское и европейское законодательство требует снижения содержания или исключения содержания в составе противокоррозионных полимерных покрытий свинца, хрома, цинка, стронция, меди и других токсичных компонентов.

Одним из подходов к решению данного вопроса служит разработка эффективных, без содержания тяжелых металлов, противокоррозионных пигментов из возобновляемого сырья.

Поэтому целью исследования является синтез и исследование свойств нетоксичного пигмента ионообменного действия.

Объектами исследования являются аморфный диоксид кремния и гидроксид кальция.

Для решения экологических проблем и замены противокоррозионных пигментов, которые имеют в своем составе токсичные компоненты, были разработаны ионообменные противокоррозионные пигменты торговых марок Shieldex™, Dowex™ и Activox™, которые замедляют скорость коррозионных процессов в покрытиях, не нанося ущерб окружающей среде. Это одни из первых противокоррозионных пигментов, полученных из диоксида кремния, механизм действия которых заключался в ионном обмене.

Процесс ионного обмена представляет собой перераспределение ионов между основным активным компонентом и контактирующим раствором электролита или окружающей средой.

Механизм действия ионообменных пигментов заключается в том, что вода и агрессивные ионы различных газов, проникающие в покрытие, активируют высвобождение ионов металла и основного вещества - диоксида кремния, которые мигрируют к поверхности раздела покрытие/подложка, а на поверхности металла (из-за того, что на металле имеются микронеоднородности) начинают развиваться анодные и катодные области. В результате такого проникновения коррозионноактивных ионов на анодном участке металл переходит в степень окисления 2+, а иногда 3+. На катодном участке происходит реакция взаимодействия воды с образованием гидроксил ионов. Вследствие чего гидроксил ионы взаимодействуют с ядром диоксида кремния, образуя воду и анион SiO_3^{2-}. Далее ионы кальция взаимодействуют с анионами SiO_3^{2-}. В результате этих реакций образуется силикат кальция и силикат железа - вещества, замедляющие процесс коррозии, которые образуют микропленку, обеспечивая анодную и катодную защиту.

Некоторые исследования показывают, что защитное действие от проникновения в покрытие коррозионноактивных компонентов может быть связано не только с ионным обменном, но и с процессом пассивации стали, который возникает из-за высокого pH под покрытием в присутствии противокоррозионного пигмента (pH ~ 9).

С целью улучшения качества пигментированных лакокрасочных материалов и снижения энергозатрат на диспергирование пигменты модифицируют, микрокапсулируют или получают в виде выпускных форм. При модифицировании повышается устойчивость пигментной дисперсии к флокуляции в процессе диспергирования и при дальнейших стадиях обработки.

Синтез противокоррозионного пигмента ионообменного действия осуществляли сначала в дисольвере, а затем в бисерной мельнице. Диоксид кремния, сухой порошок гидроксида кальция и воду загружали в дисольвер и выстраивали нужную частоту вращения дискофрезной мешалки. Затем перемещали пигментную пасту в бисерную мельницу для дальнейшего проведения синтеза. Полученный образец пигмента подвергался сушке.

Противокоррозионную активность пигмента определяли потенциодинамическим методом путем сопоставления поляризационных кривых, а также рассчитываемых на их основе токов коррозии. Введение в 3%-ный водный раствор хлорида натрия модифицированного диоксида кремния приводит к существенному уменьшению плотности тока коррозии (примерно в 2,5 раза). Это говорит об ингибирующем действии синтезированного пигмента на поверхности стали.

Таким образом, потенциодинамическими исследованиями установлено, что пигмент, полученный на основе диоксида кремния, может использоваться в качестве ингибитора коррозии в составе лакокрасочных покрытий.

УДК 54.03; 542.97; 666.9-1

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИЗОБОРНИЛФЕНОЛОВ И ИХ АМИНОМЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ В ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Васенева И.Н., Белых А.Г., Ситников П.А., Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Федорова И.В.
Институт химии ФИЦ Коми научного центра Уральского отделения РАН
E-mail: irina-vaseneva@rambler.ru

Ключевые слова: изоборнилфенол, эпоксидный полимер, катализатор, стабилизатор, прочность, термодеструкция.

В процессе эксплуатации эпоксидные композиты подвергаются воздействию многочисленных факторов: тепла, солнечного света, кислорода, влаги и агрессивных сред. При этом в материале происходит ряд процессов, которые приводят к растрескиванию полимера и ухудшению физико-механических свойств композиционного материала. Для замедления процессов термической и окислительной деградации в состав эпоксидного полимера добавляют небольшие количества стабилизаторов, например, стерически затрудненные фенолы, амины или органофосфорные соединения. Новые классы модифицирующих добавок для полимеров основаны на комбинации терпенового фрагмента и фенольного или анилинового фрагмента с той же химической структурой, что и поглотитель свободных радикалов. Благодаря способности эффективно ингибировать радикальные цепные процессы окисления углеводородных субстратов и благодаря их низкой токсичности, алкилированные фенолы широко используются в качестве стабилизаторов в нефтехимической, полимерной и пищевой промышленности. В данной работе проведено сравнительное исследование влияния 2-изоборнил-4-метилфенола (оТ), 2-изоборнил-4-диметиламинометил-6-метилфенола (оТпА), 2-диметиламинометил-6-изоборнил-4-метилфенол (оТоА), 2-дибутиламинометил-6-изоборнил-4-метилфенол (оТоАб), 2,6-диизоборнил-4-метилфенола (Д), 2,6-диизоборнил-4-диметиламино-метилфенола (ДпА) на формирование эпоксиангидридного и эпоксиаминного полимеров и их физико-механические характеристики. При введении модификаторов с аминными фрагментами (оТпА, ДпА, оТоА, оТоАб) механическая прочность при изгибе увеличивается на 7-11 %, а изоборнильные модификаторы (оТ, Д) повышают прочность эпоксидного полимера на 19-21 %. Оценка стабилизирующего действия проводилась по изменению физико-механических свойств полимеров в процессе термического старения. Определено, что при выдержке образцов 30 суток при температуре 130 °С наблюдается снижение прочности от 9 до 15 %, в то время как у немодифицированных эпоксиангидридного и эпоксиаминного полимеров прочность при изгибе снижается соответственно на 30 и 38 %.

Анализ ДСК-кривых методом Киссинджера-Акахиры-Сануза показал, что значения энергии активации на стадии выделения легколетучих соединений термоокислительной деструкции полимеров, полученных при введении модификаторов, выше на 10-25 %, а на стадии разрушения углеродного скелета – на 46-164 % с уменьшением скорости реакции до 56 % в сравнении с немодифицированными полимерами. При облучении эпоксиаминного полимера после 48 часов на ИК-спектрах появляются пики деструкции. Установлено, что при добавлении модификаторов в полимер устойчивость к воздействию УФ-облучения при длине волны 254 нм повышается; это связано с тем, что изоборнилфенольные соединения сохраняют эфирные связи полимера.

УДК 544.431.7

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОДУКТОВ ПОБОЧНЫХ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ 1,4-ДИАЗАБИЦИКЛО[2.2.2]ОКТАНА И ЭТИЛЕНОКСИДА

Вечкутова А.В., Тарасов А.Е., Грищук А.А., Бадамшина Э.Р.
ФИЦпроблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук
E-mail: vechkutova.av@icp.ac.ru

Ключевые слова: полиакрилонитрил, анионная полимеризация, литий-ионные аккумуляторы, полимерные электролиты, безметалльные инициаторы.

В условиях стремительного роста рынка электроники и электромобилей, литий-ионные аккумуляторы являются приоритетным направлением для научных исследований. Традиционные жидкие электролиты в ЛИА токсичны, легковоспламеняемы и склонны к утечкам. Альтернативой являются гель-полимерные электролиты, состоящие из полимерной матрицы, соли лития и пластификатора. Такие системы менее горючи, нетекучи и позволяют создавать гибкие аккумуляторы сложной формы. Распространенным материалом для полимерной матрицы выступает линейный полиакрилонитрил, полученный радикальной полимеризацией. Интерес представляет использование разветвленных полимеров, которые потенциально способны улучшить характеристики ЛИА. Разветвленный полиакрилонитрил может быть получен анионной полимеризацией, однако чаще всего для этого метода в качестве растворителя используется диметилсульфоксид, остатки которого необратимо ухудшают ионную проводимость. В качестве альтернативы полимеризационной среды нами предложен тетрагидрофуран, который благодаря своей летучести (Ткип.=66°С) легко удаляется из полимера. Кроме остатков растворителя, опасность представляют и побочные продукты реакции полимеризации. Их идентификация необходима, поскольку даже незначительные примеси создают структурные дефекты полимерной цепи. Эти дефекты нарушают координацию ионов лития с нитрильными группами, снижают ионную проводимость и вызывают паразитные реакции на электродах, приводящие к деградации аккумулятора. В данной работе мы впервые синтезировали полиакрилонитрил анионной полимеризацией в среде тетрагидрофурана и установили побочные реакции, сопровождающие этот процесс.

В ходе работы были получены полимеры с M_w в диапазоне от 11000 до 53000. Во влажных условиях ($\omega(H_2O)$=0,0055%) при изменении общей концентрации инициирующей системы полимеризация акрилонитрила не начиналась до тех пор, пока концентрация 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана (ДАБКО) не сравнялась с концентрацией воды. Это может свидетельствовать об ингибирующем действии воды, которая дезактивирует активные центры путем связывания с комплексом ДАБКО/этиленоксид (ЭО), образуя неактивную молекулу.

При анионной полимеризации акрилонитрила под действием инициирующей системы ДАБКО/ЭО в среде тетрагидрофурана образуются окрашенные полимеры, которые поглощают УФ-излучение, в отличие от полученного по радикальному механизму белого ПАН. Появление полос поглощения в УФ-спектрах рассматриваемых полимеров связано с образованием сопряженной системы двойных связей. Эта система может возникать при циклизации нитрильных групп или при отщеплении водорода от основной углеродной цепи.

Интенсивность полос поглощения нитрильной группы –CN (2245 $см^{-1}$) и метиленовых групп -CH_2- (в области 2900, 1400 $см^{-1}$) в ИК-спектрах снижается, в то же время увеличивается интенсивность полос, соотносимых с двойной углерод-углеродной связью >C=C< (1600 $см^{-1}$) или двойной углерод-азотной связью. Такие изменения могут возникать как при циклизации, так и при дегидрировании. Данные ЯМР-спектроскопии дают более четкую интерпретацию, так как при увеличении концентрации инициирующей системы происходит уменьшение интенсивности пиков метиленовых групп. В процессе циклизации полимера метиленовые группы не исчезают, поэтому их количество не должно уменьшаться, что позволяет предположить структуру полимера с двойными связями в углеродной цепи. При сравнении количественных ЯМР-спектров ^{13}C ПАН, полученного анионной и радикальной полимеризацией, соотношение нитрильных, метиленовых и метиновых групп составляет 1:0,05:0 и 1:1:0,9, соответственно. Такая картина может наблюдаться при отщеплении водорода от полимерной цепи с образованием полисопряженной системы двойных связей, что в данной работе показано впервые, поскольку ранее в литературе образование подобных структур предполагали только в ходе термической стабилизации ПАН при температурах выше 250°С.

Благодарность
Исследование выполнено в рамках государственного задания № 124013000722-8 (FFSG-2024-0007) с использованием оборудования аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

УДК 541.64

ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С СУКЦИНИМИДИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ (ОБЗОР)

Виндижева А.С., Мурзаканова М.М., Мамхегов Р.М., Байказиев А.Э., Хаширова С.С., Хаширова С.Ю.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
E-mail: amina.vindizheva@mail.ru

Ключевые слова: полиэтиленгликоль, сукцинимидильные группы, функционализация полиэтиленгликоля, биосовместимые полимеры, полимерная модификация.

Получение полиэтиленгликоля (PEG), содержащего сукцинимидильные группы, является важным направлением современной органической и полимерной химии, поскольку такие производные широко используются в биоконъюгации, модификации биомолекул, создании носителей лекарств и функциональных материалов. Сукцинимидильный фрагмент придаёт PEG высокую реакционную способность по отношению к аминогруппам, обеспечивая мягкое и селективное связывание с белками, пептидами и поверхностями. В связи с этим особое значение приобретают методы синтеза, позволяющие получать продукты с заданной степенью замещения, высокой чистотой и воспроизводимыми свойствами.

Традиционные подходы к синтезу основаны на образовании активированных промежуточных соединений, чаще всего через карбодиимидную активацию в присутствии N-гидроксисукцинимида. Такие методы хорошо изучены, технологически доступны и позволяют получать целевые производные в достаточно высоких выходах. Однако они имеют ряд ограничений, связанных с чувствительностью активных эфиров к влаге, необходимостью тщательной очистки и возможным образованием побочных продуктов

Современные методы ориентированы на более точное управление числом сукцинимидильных групп в молекуле PEG. Это особенно важно для получения монофункциональных и бифункциональных производных, используемых в медико-биологических приложениях. Контроль степени замещения достигается за счёт строгого регулирования соотношения реагентов, применения защищённых интермедиатов, а также использования аналитических методов контроля — ЯМР, ГПХ/SEC, ИК-спектроскопии и титриметрии. Такой подход позволяет повысить воспроизводимость синтеза и снизить риск нежелательной сшивки полимерных цепей.

Перспективным направлением являются каталитические и безрастворные технологии, направленные на упрощение синтеза и сокращение использования органических растворителей. Реакции в расплаве, механохимическая активация и применение мягких катализаторов позволяют ускорить процесс и уменьшить количество отходов. Эти методы рассматриваются как более экономичные и экологически безопасные, хотя их промышленное внедрение требует дополнительной оптимизации условий и аппаратурного оформления.

В последние годы особое внимание уделяется принципам зелёной химии. Для синтеза PEG-сукцинимидильных производных это означает использование менее токсичных растворителей, снижение энергозатрат, сокращение стадий очистки и повышение общей эффективности процесса. Перспективными считаются также непрерывные технологии и процессы с повторным использованием реагентов и растворителей. Такие подходы особенно актуальны для фармацевтического производства, где важны не только выход и чистота продукта, но и экологическая безопасность.

Сравнение существующих методов показывает, что классические способы остаются наиболее простыми и универсальными, но уступают современным технологиям по экологичности и селективности. Каталитические, безрастворные и «зелёные» подходы обеспечивают лучшие перспективы для устойчивого и масштабируемого производства, однако требуют более сложной оптимизации. Таким образом, выбор конкретной методики зависит от требуемой степени функционализации, объёма производства, области применения и допустимых технологических ограничений.

В заключение следует отметить, что технологии получения полиэтиленгликоля с сукцинимидильными группами развиваются в направлении повышения селективности, сокращения числа стадий, уменьшения экологической нагрузки и улучшения контроля структуры продукта. Наиболее перспективными являются методы, сочетающие высокую эффективность с принципами устойчивой химии.

Благодарность
Исследование было профинансировано грантом Российского научного фонда № 26-13-00582, https://rscf.ru/project/26-13-00582

УДК 541.68:553.611.6

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ СПОСОБОВ ОРГАНОМОДИФИКАЦИИ БЕНТОНИТОВ И РАЗРАБОТКА ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Висханов С.С.[1], Сапаев Х.Х.[2]
[1]Грозненский государственный нефтяной технический университет имени академика М.Д. Миллионщикова
[2]Чеченский государственный университет имени А.А. Кадырова
E-mail: vss_095@mail.ru

Ключевые слова: органомодификация бентонита, органобентонит, силилирование, полипропилен, полимерный нанокомпозит.

Полипропилен (ПП) является одним из наиболее востребованных полимеров в промышленности. Однако его механические и термические свойства часто требуют улучшения. Эффективным способом модификации служит введение природных наполнителей, в частности бентонита — глинистого материала со слоистой наноструктурой. Разработка нанокомпозитных материалов на основе органомодифицированного бентонита позволяет значительно повысить прочность, жесткость, ударную вязкость и термостабильность полимерной матрицы. Особый интерес представляет изучение бентонита месторождения Чеченской Республики (ЧР), поскольку каждый вид глины обладает уникальными свойствами, что открывает новые возможности для создания полимерных композитов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Цель настоящего исследования — изучить влияние бентонита ЧР на структуру и свойства полипропилена, обеспечивающее улучшение механических характеристик и термостабильности материала. Для достижения цели решались следующие задачи: исследовать химический состав и основные свойства бентонита месторождения ЧР; разработать методы активации и органомодификации бентонита для обеспечения его совместимости с гидрофобным полипропиленом; изучить влияние наполнителя на физико-механические свойства композитов (прочность при растяжении, ударную вязкость); оценить термостабильность полученных материалов методом термогравиметрического анализа (ТГА).

В работе использован природный бентонит ЧР. Предварительно проведена натриевая активация: глину смешивали с водой, добавляли 2% Na_2CO_3, перемешивали, сушили при 105–110°C, измельчали и просеивали. Органомодификацию выполняли тремя способами: традиционным (с использованием четвертичного аммониевого соединения «Катапав» — образец БК), методом силилирования (тетраэтоксисилан — образец БС) и комбинированным двухэтапным методом (образец БКС). Полипропилен наполняли бентонитом в концентрациях 1, 3, 5 и 7 мас.%. Композиты формировали в двухшнековом экструдере, а образцы для испытаний отливали на плунжерно-литьевой машине. Структуру изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ), термические свойства — на ТГА, размер частиц — на анализаторе субмикронных частиц. Механические испытания проводили по ГОСТ.

Исследования РЭМ показали, что бентонит ЧР состоит из частиц округлой формы размером в единицы микрон и их агрегатов. Химический состав близок к бентонитам Ростовской области. По данным ТГА, потеря массы при нагреве до 300°C составила: для БК — более 5% (деструкция органического компонента), для БС — чуть более 2%, для БКС — промежуточное значение. Набухаемость в этаноле после органомодификации возросла, что указывает на органофильность образцов; максимум — у БС и БКС. Размер частиц в суспензии: активированный бентонит быстро осаждался; БК — от 0,5 мкм (средний 1,5 мкм); БС — от 100 нм (средний 380 нм); БКС — средний 650 нм. Микрофотографии композитов показали, что силилирование (БС) создает более гладкую и однородную поверхность по сравнению с БК. Механические испытания выявили: предел прочности при растяжении у композитов выше, чем у чистого ПП; при наполнении до 5 мас.% прочность растет. Образец БС показал прирост более 20% при 3–5 мас.%. Модуль упругости повышался с ростом концентрации наполнителя, достигая максимума у БК и БКС. Ударная вязкость по Изоду (без надреза и с надрезом) максимальна при 3 мас.% наполнителя. Показатель текучести расплава у композитов близок к контрольному ПП. ТГА композитов показал повышенную термостойкость образцов с органобентонитами, особенно у БС и БКС.

Выводы. Исследован химический состав, набухаемость и структура бентонита месторождения ЧР. Разработаны методы активации и органомодификации, обеспечивающие совместимость с ПП, улучшение диспергирования и адгезии между фазами. Установлено, что введение органомодифицированного бентонита (особенно методом силилирования) повышает прочность, жесткость и ударную вязкость ПП. Показано положительное влияние наполнителя на термостабильность композитов по данным ТГА. 5. Определена оптимальная концентрация органобентонита в ПП (3–5 мас.%), превышение которой ведет к агрегированию частиц и снижению свойств.

УДК 541.64

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ВОДНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ДИСПЕРСИЙ В ПРИСУТСТВИИ ВНУТРЕННИХ ЭМУЛЬГАТОРОВ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ

Вихирева А.Д.[1,2], Лёшина М.Н.[1], Петровская Н.А.[1]
[1]ООО «Компания Хома»
[2]Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева
E-mail: vihireva2000@gmail.com

Ключевые слова: полиуретановые дисперсии, поликонденсация, внутренний эмульгатор, гидрофилизация полиуретана.

Полиуретановые дисперсии (ПУД) на водной основе отличаются экологичностью и высокими эксплуатационными характеристиками, обусловленными присутствием полярных уретановых групп в макромолекуле. Благодаря этому ПУД находят широкое применение в качестве компонентов клеев, связующих, покрытий, лаков. Макромолекулы ПУД состоят из различных структурных элементов. Путём изменения химического строения и молекулярно-массовых характеристик гидроксилсодержащего компонента, типа диизоцианата, природы внутреннего эмульгатора возможно в широких пределах регулировать свойства композиций, содержащих ПУД.

Наиболее распространенными компонентами для гидрофилизации полиуретана являются соединения анионного типа. К ним относят полиолы, содержащие сульфогруппы или карбоксильные группы. Однако, в последнее время популярность набирают неионогенные способы стабилизации, осуществляемые путём ввода в структуру полимера гидрофильных групп.

Известно, что анионные ПУД обладают мелким размером частиц, хорошей стабильностью и пленкообразующими свойствами, высокими механическими и адгезионными характеристиками. При этом дисперсии с таким типом стабилизации крайне чувствительны к изменениям концентрации ионов водорода. В то время как неионно-стабилизированные дисперсии более стойкие к механическим воздействиям и действию солей. Лучшая стабилизация системы достигается при объединении двух механизмов, при чём их комбинирование позволяет значительно расширить сферы применения ПУД.

Целью данной работы было изучение влияния природы и концентрации внутреннего эмульгатора на коллоидные характеристики и стабильность водных полиуретанов, а также исследование прочностных и термомеханических свойств свободных плёнок, полученных на их основе.

Для синтеза ПУД в качестве анионного стабилизирующего агента использовали диметилолпропионовую кислоту (ДМПК), в качестве неионогенного соединения применяли оксиэтилированные спирты различной молекулярной массы, монометиловый эфир дифункционального полиэтиленгликоля и полиэтиленгликоль. Исследованы температурно-временные и концентрационные параметры проведения реакции поликонденсации, оказывающие влияние на свойства полученных дисперсий. Контроль за протеканием реакции осуществляли по расходованию изоцианатных групп титриметрическим методом. Термические свойства полиуретанов изучали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Молекулярно-массовые характеристики полученных образцов анализировали с помощью гель-проникающей хроматографии.

Определены основные закономерности протекания процесса поликонденсации в присутствии стабилизирующих агентов разной химической природы. Показано влияние природы стабилизации водной полиуретановой системы на коллоидные характеристики дисперсии. Установлено, что для получения стабильной дисперсии при замене анионного компонента на неионогенный концентрация внутреннего эмульгатора увеличивается. Определена оптимальная концентрация комбинированной стабилизирующей системы. Отмечено, что при данной стабилизации снижение концентрации ДМПК менее 1 масс.% приводит к дестабилизации системы вне зависимости от количества вводимого неионогенного диола.

В присутствии как ДМПК, так и эфиров полиэтиленгликоля прочностные свойства плёнки зависят от концентрации стабилизирующих агентов. С помощью термического метода анализа показано увеличение температуры стеклования и температуры плавления полимера при использовании комбинированной системы стабилизации. Отмечено влияние типа стабилизации на внешний вид плёнок, так анионные дисперсии формируют прозрачную пленку с остаточной липкостью, в то время неионогенные ПУД образуют матовую шелковистую пленку с полным отсутствием липкости.

Таким образом, проведённые исследования позволили оценить влияние природы и концентрации внутреннего эмульгатора на стабильность и свойства водных полиуретанов. Полученные данные легли в основу разработанной технологии синтеза широкого спектра дисперсий для различных областей применения.

УДК 678.7

ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОКСИДА МАГНИЯ В РЕЗИНАХ НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Власов В.В.[1], Сдобнов К.С.[2]
[1] *Ярославский государственный технический университет*
[2] *ООО «Русское Горно-Химическое Общество»*
E-mail: Ganghubas@mail.ru

Ключевые слова: полихлоропрен, этилен-пропиленовый каучук, гидроксид магния, антипирен, полимерная композиция, ЭкоПирен.

В условиях повышенных температур резинотехнические изделия, за исключением специально разработанных, как правило, выходят из строя раньше заявленного срока службы. Кроме того, используемые в качестве полимерной основы карбоцепные эластомеры, подобно всем другим органическим веществам, легко воспламенимы, поэтому, в некоторых областях применения особое внимание должно быть направленно на сопротивление горению. Частичное или полное разрушение эластомерных материалов приводит к поломке и выходу из строя техники. Улучшение эксплуатационных характеристик и увеличение срока службы резинотехнических изделий осложняется рядом ограничений. В условиях импортозамещения и в целях экономии следует выбирать сырьё доступное на отечественном рынке и разрабатывать технологию изготовления резиновых смесей и изделий из них на уже имеющемся оборудовании.

Для повышения огнестойкости эластомеров, используют специальные ингибиторы горения (антипирены). Однако, данные материалы значимо влияют на режимы переработки эластомеров и их физические свойства. Использование хлор-, бромсодержащих добавок и триоксида сурьмы для повышения огнестойкости хорошо известно в технологии эластомеров.

Относительно недавно использование галогенсодержащих полимеров в определенных условиях эксплуатации, таких как, например, в проводах и кабелях в метро, признано не допустимым, так как HCl и HBr, выделяемые из полимеров при горении, являются весьма коррозионноактивными и могут разрушить дорогостоящее электронное оборудование. Таким образом, очень востребованы не содержащие галогены антипирены.

Целью исследования являлась разработка рецептурно-технологических решений повышения трудногорючести полимерных композиционных материалов на основе эластомеров, эксплуатирующихся в условиях повышенных температур и исследование возможности полной или частичной замены широко распространенных в резиновой промышленности антипиренов в резинах специального назначения на природный гидроксид магния.

В ходе работы проведено исследование влияния дозировок и типа антипиренов на свойства получаемых материалов, а также получены данные по физико-механическим и показателям горючести смесей на основе полихлоропрена и этиленпропиленового каучука.

Как показали исследования, для исследуемых резин на основе каучука СКЭПТ-50, наиболее оптимальным по комплексу физико-механических свойств, кислородному индексу и стойкости к горению можно выделить материал, содержащий в своем составе 10 мас. частей бората цинка, 5 мас. частей оксида сурьмы и 100 мас. частей природного гидроксида магния с поверхностной обработкой стеариновой кислотой ЭкоПирен®3,5CR (ООО «Русское горно-химическое общество»). Материал без оксида сурьмы и бората цинка, содержащий 150 мас. частей ЭкоПирен®3,5CR имеет наиболее высокий кислородный индекс, не воспламеняется и обладает физико-механическими характеристиками на уровня требований, предъявляемых к резинам для конвейерных лент группы Xl-1 и Xl-2 ТУ 22.19.20-111-75233153-2018 «Смеси товарные невулканизованные».

Для резин на основе полихлоропрена, содержащих опытные антипирены, которые вводились в рецептуры в качестве частичной или полной замены гидроксида алюминия, в том числе в ряде случаев при одновременной замене на этот продукт 50 % оксида сурьмы и части техуглерода N 550, проведена серия испытаний по определению физико-механических показателей. Выявлено, что все экспериментальные резины по условной прочности при растяжении и относительному удлинению при разрыве соответствуют действующим нормам на композиты подобного назначения. При всем этом следует отметить, что наименьшие значения условной прочности и наибольшие значения относительного удлинения при разрыве, как и следовало ожидать, на основании результатов анализа реометрических кривых, характерны для резин, в которых 50 % техуглерода N 550 заменено на опытный антипирен. Причина - пониженная концентрация химических и физических связей каучук - каучук и каучук - наполнитель. Выявлено, что при замене гидроксида алюминия на опытные антипирены заметно снижается кислородный индекс, причем в бóльшей мере при использовании гидроксид магния ЭкоПирен®3,5CR. Кислородный индекс остается на уровне, более близком к эталону, в случае резин с пониженным содержанием техуглерода N 550.

УДК 54.067

PET-RAFT ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ДИОКСИДА ТИТАНА И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВ

Власова А.О., Чичаров А.А., Зайцев С.Д.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
E-mail: alexx.grigoreva@gmail.com

Ключевые слова: PET-RAFT полимеризация, диоксид титана, метилметакрилат, контролируемая радикальная полимеризация.

В фотоиндуцированной полимеризации с переносом электрона/энергии с обратимой передачей цепи, протекающей по механизму присоединения-фрагментации (PET-RAFT) агент обратимой передачи цепи (RAFT-агент) выступает как в роли агента передачи цепи, так и в роли инициатора, вступая во взаимодействие с фотокатализатором. В данной работе фотокатализатором является порошкообразный диоксид титана, а также композиты на его основе. Модификация TiO_2 позволяет снизить ширину запрещенной зоны с 3.35 до 1.8 эВ.

Целью данной работы является исследование PET-RAFT полимеризации метилметакрилата в присутствии диоксида титана и полимерных композиционных материалов на его основе.

На первом этапе работы были синтезированы различные полимерные нанокомпозиты, содержащие наноструктурированный полититаноксид в полимерной матрице, и проведена оценка их эффективности в контролируемой полимеризации метилметакрилата без нагрева.

Полимеризация проводилась в УФ (315-400 нм) и в видимой области спектра (синий свет 450-470 нм и зеленый свет 500-520 нм). Зависимость конверсии в полулогарифмических координатах от времени имеет линейный характер. Скорость процесса в синем свете оказывается выше, чем в двух других областях. Однако молекулярно-массовое распределение образцов, полученных в синем свете, увеличивается с ростом конверсии.

В зеленом свете, как и в УФ-области молекулярно-массовое распределение остается постоянным в течении времени (Đ = 1.4), сохраняется линейная зависимость среднечисловой молекулярной массы от конверсии, а также совпадает скорость процессов, что позволяет не ограничиваться УФ-областью и проводить полимеризацию в более мягких условиях.

Синтезированные фотокатализаторы могут участвовать в нескольких циклах полимеризации без потери эффективности. Полученные полимеры характеризуются узким молекулярно-массовым распределением и способны продолжать процесс полимеризации при введении новой порции мономера.

УДК 66.081.6:004.942:519.876.5:544.169

ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНОЙ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА И АСФАЛЬТЕНОВ: ТЕОРИЯ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Волгин И.В.[1], Клушин Л.И.[2], Люлин С.В.[1]
[1] Санкт-Петербургский государственный университет
[2] Американский университет Бейрута
E-mail: i.v.volgin@gmail.com

Ключевые слова: полисульфон; асфальтены; газы; моделирование; теория; скорость охлаждения.

Полимерные нанокомпозиты представляют собой перспективный класс материалов, способных по своим свойствам превосходить материалы на основе ненаполненных полимеров. Среди широкого разнообразия углеродсодержащих наполнителей, используемых при создании полимерных нанокомпозитов, особое внимание в последние годы привлекают асфальтены, рассматриваемые как углеродосодержащие наполнители природного происхождения. Интерес к их использованию обусловлен рядом факторов, к основным из которых в первую очередь относится экономическая привлекательность, доступность сырья и, как следствие, возможность более полного и глубокого использования ископаемого топлива. Тем менее, влияние асфальтенов на газотранспортные свойства полимеров остаётся недостаточно изученным. В данной работе для решения данной проблемы используются методы компьютерного моделирования.

В качестве объекта исследования в работе выбран полисульфон. На начальном этапе исследований особое внимание уделено разработке и верификации его полноатомной модели. Для этого используется недавно предложенный теоретический подход (Macromolecules 2024, 57(2), 586–596), позволяющий проводить прямое сравнение результатов молекулярно-динамического моделирования с экспериментальными данными. Данный подход учитывает особенности приготовления начальных образцов полимера из расплава, в частности влияние скорости охлаждения на структуру полимерной матрицы и ее свободный объём, которые, в свою очередь, существенно влияют на рассчитываемые газотранспортные характеристики. Для оценки влияния асфальтенов на газотранспортные свойства полисульфона рассчитаны коэффициенты растворимости и диффузии газов в нанокомпозитных мембранах в зависимости от массовой доли асфальтенов. Установленные изменения указывают на перспективность использования данного типа нанонаполнителей для целенаправленного регулирования газоразделительных свойств полимеров. Кроме того, полученные результаты демонстрируют эффективность комбинированного использования компьютерного моделирования и теоретического анализа для разработки полноатомных моделей полимеров и получения экспериментально значимых результатов в компьютерном моделировании.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по крупному научному проекту по приоритетным направлениям научно-технологического развития (грант № 075-15-2024-553).

УДК 678

МЕТОДЫ ТЕРМОАКТИВАЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Волгина Е.А., Темнов Д.Э.
Институт физики Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена
E-mail: tde@herzen.spb.ru

Ключевые слова: термостимулированная деполяризация, время релаксации, энергия активации, релаксационный процесс.

Релаксация заряда в полимерах является основным фактором, определяющим их электрофизические свойства, в том числе такие важные с функциональной точки зрения как электретные и/или пьезоэлектрические. Одними из наиболее чувствительных методов для исследования процессов электрической релаксации являются методы термоактивационной спектроскопии – термостимулированная релаксация поверхностного потенциала, термостимулированная деполяризация и др. Основополагающей идеей методов термоактивационной спектроскопии является тот факт, что электрические заряды, характеризующие поляризованное состояние материала, практически неподвижны при низких температурах. Для инициирования релаксации зарядового состояния полимер должен быть нагрет, что способствует увеличению подвижности тех или иных носителей заряда. Этот процесс, называемый термической активацией (thermal stimulation), приводит к ускоренному возвращению материала в исходное, незаряженное состояние.

В случае короткозамкнутого образца термическая активация приводит к появлению слабого электрического тока – тока термостимулированной деполяризации (ТСД) – размер, форма и температурное положение пиков которого характеризует как свойства материала, так и параметры термоактивационного процесса. Анализ спектров ТСД дает информацию о дипольной релаксации или релаксации других носителей заряда. Вместе с тем существует ряд объектов (например, тонкие диэлектрические пленки, используемые в качестве элементов конструкций электретных микрофонов, или волокнистые полимеры, являющиеся рабочей средой воздушных фильтров), которые либо в принципе не могут быть исследованы в режиме короткозамкнутой электрической цепи в силу невозможности нанесения металлических контактов на поверхность, либо такое исследование нецелесообразно из-за технологических режимов дальнейшего использования этих объектов. Такие объекты обычно исследуются с помощью метода термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРПП), т. е. измерения осуществляются в режиме разомкнутой цепи.

В общем случае поляризация полимера в электрическом поле может быть связана с различными процессами: «быстрой» индуцированной поляризацией, т. е. смещением под действием поля электронов и ядер атомов и молекул; миграцией электронов, ионов и ионных вакансий с дальнейшим их захватом вблизи электродов; инжекцией зарядов из электродов в образец; дипольной поляризацией. Все процессы, кроме первого, характеризуются временем релаксации, которое зависит от температуры и в идеале каждый из них должен проявляться отдельным пиком на спектрах ТСД или модифицированных спектрах ТСРП. Однако, в действительности эти пики могут перекрываться друг с другом, что существенно затрудняет трактовку результатов термоактивационной спектроскопии полимеров.

Таким образом, традиционные методы анализа результатов ТСД и ТСРП, особенно в случае наличия распределения релаксаторов по времени релаксации или по энергии активации, зачастую не являются однозначными и требуют серьезного уточнения. В этом случае необходим двухэтапный подход, основанный на численном моделировании, или так называемый метод оптимизации. Он предполагает согласование как активационных энергий, так и частотных факторов вместе с определением точной формы двумерной функции распределения релаксаторов. На первом этапе с помощью традиционных методов обработки результатов термоактивационной спектроскопии находятся предварительные значения максимумов (ω_{max}, W_{max}) функций распределения. На втором этапе эти предварительные оценки уточняются, а параметры полуширины ($\Delta\omega$, ΔW), а также коэффициенты веса каждого процесса релаксации корректируются итеративно для достижения оптимального соответствия между экспериментально полученными и теоретически рассчитанными кривыми ТСД или ТСРП.

Отдельный интерес представляют релаксации в области температур стеклования полимера. В этом случае для корректного определения параметров релаксаторов требуется применение уравнения активированных состояний Эйринга.

Благодарность
Исследование выполнено за счет внутреннего гранта РГПУ им. А. И. Герцена (проект № 87-ВГ).

УДК 661.961.6

ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ АЗОТА ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Волков А.В. [1], **Грушевенко Е.А.**[1], **Борисов И.Л.** [1], **Алентьев А.Ю.** [1], **Шалыгин М.Г.** [1], **Сафронов П.А.** [1], **Волков В.В.** [1], **Баженов С.Д.** [1], **Емельянов П.Е.**[2], **Кисленко Н.Н.**[2], **Вагарин В.А.**[2]

[1] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*

[2] *ООО «Газпром проектирование»*

E-mail: avolkov@ips.ac.ru

Ключевые слова: природный газ, деазотизация, мембраны, мембранное разделение, половолоконные мембраны, газоразделительные модули

Повышение эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья является неотъемлемой частью современного развития химической технологии и энергетики. Применение мембранного газоразделения перспективно с точки зрения предварительной подготовки многокомпонентного природного газа на промысле к транспортировке за счет компактности, модульности и безреагентности мембранного оборудования. Ввиду того, что современные месторождения Восточной Сибири, ориентированные на экспорт природного газа, имеют многокомпонентный состав. Предварительное мембранное кондиционирование природного газа имеет стратегическое значение и позволяет сохранить ценное сырье в нашей стране (извлечение гелия из природного газа). С другой стороны, повысить качество и калорийность природного газа возможно за счет удаления из его состава азота. Потенциальным решением такой задачи также может быть мембранное газоразделение. Экономический эффект применения данного подхода в сравнении с другими разделительными технологиями заключается в снижении энергозатрат за счет отсутствия фазового перехода в процессе разделения. Основные энергозатраты в мембранном газоразделении идут на компримирование исходного потока, что не требуется при кондиционировании природного газа. С точки зрения преимущественно проникающего через мембрану компонента, мембраны могут быть метан-селективными и азот-селективными.

В данной работе проведено сравнение метан- и азотселективного мембранных материалов при разделении модельной многокомпонентной смеси, содержащей N_2 – 4,2 мол. %, CH_4 – 90,6 мол. %, C_2H_6 – 4,1 мол. %, C_3H_8 – 0,9 мол. %, C_4H_{10} – 0,2 мол. %. Метан-селективная пленка на основе полиорганосилоксана характеризуется коэффициентами газопроницаемости метана и азота равными 269 и 78 Баррер, фактор разделения CH_4/N_2 для модельной газовой смеси составляет 3,4. Азот-селективная пленка Cytop характеризуется коэффициентами газопроницаемости метана и азота равными 1,9 и 5,6 Баррер, фактор разделения N_2/CH_4 для модельной газовой смеси составляет 2,9.

На основе отечественного метан-селективного полимера разработки ИНХС РАН разработана половолоконная композиционная мембрана с селективным слоем из метан-селективного полиорганосилоксана с использованием стандартной высокопроницаемой пористой подложки из полисульфона ИНХС РАН, обеспечивающей механическую стабильность (давление схлопывания мембраны до 85 атм). Толщина селективного слоя разработанной мембраны составила 3±1 мкм. Полученная композиционная мембрана была также протестирована при разделении модельной газовой смеси. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с результатами, полученными для полимерных пленок.

Изготовлен малоразмерный мембранный модуль и проведено его испытание в условиях ОПМУ Ковыктинского ГКМ для снижения содержания азота в природном газе.

УДК 544.344.015.22

ГИДРОФОБИЗИРУЮЩИЙ СОСТАВ С «ЭФФЕКТОМ ЛОТОСА» ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ ОТ УВЛАЖНЕНИЯ

Волчкова А.В., Матвеева Л.Ю.
НИИСК
E-mail: av.volchkova@fgupniisk.ru

Ключевые слова: гидрофобизирующий компонент, низкомолекулярный каучук, эпоксидная смола.

Абсорбированная вода часто бывает причиной явных и скрытых повреждений, не только внешних, но и внутренних, в результате образования трещин и пустот в конструкционных материалах. Наличие влаги в структуре материала создает благоприятную среду для протекания химических, физических и биологических процессов, которые снижают функциональные свойства конструкций, разрушают структуру и ухудшают их внешний вид. На сегодняшний день разработаны и применяются множество различных инновационных гидрофобизирующих составов, благодаря которым в десятки раз увеличивается срок службы строительных изделий и конструкций.

Основной целью проведенной работы являлась разработка и определение основных технических характеристик, а также оценка эффективности защитных гидрофобизирующих покрытий на основе композиций эпоксидной смолы, низкомолекулярных каучуков и других органических продуктов.

Разработаны составы, имеющие высокий потенциал в качестве защитных гидрофобных покрытий на основе эпоксидной смолы с гидрофобизирующими мо дификаторами различной природы: карбоксилсодержащим низкомолекулярным диеновым каучуком, гидроксилсодержащим полидиметилсилоксановым каучуком СКТН-Г, фторированным теломерным спиртом.

Получили и оценили идентификационные характеристики полимерных смесей – основ гидрофобизирующих лакокрасочных материалов на базе эпоксидн ой смолы (модельный состав: эпоксидная смола и отвердитель) и низкомолекулярных продуктов различной природы в следующем соотношении:
- Низкомолекулярный диеновый каучук с ММ до 5000 (содержание ГК: образец 1 – 5%; образец 2 – 10%);
- Низкомолекулярный силоксановый каучук СКТН марки Г (содержание ГК: образец 3 – 5%; образец 4 – 10%);
- Фторсодержащий теломерный спирт (ФТС) (содержание ГК: образец 5 – 5%; образец 6 – 10%).

Исследованы технологические и эксплуатационные характеристики полученных смесей и отвержденных покрытий на их основе. Определены вязкость и эксплуатационные показатели (глубина проникновения в бетон, адгезионная прочность, стойкость к статическому воздействию жидкостей). Установленные характеристики подтверждают прогнозируемую долговечность при эксплуатации конструкций, в том числе, в условиях значительных агрессивных воздействий жидких сред.

Результаты измерения краевых углов смачивания поверхностей образцов с содержанием гидрофобизирующих компонентов различной природы демонстрируют принципиально отличающиеся результаты. Так для образцов 1 и 2 характерно последовательное увеличение краевого угла капли жидкости с подложкой при увеличении содержания низкомолекулярного диенового каучука. Для образца 3 с содержанием СКТН-Г 5 % краевой угол значительно превышает показатель для модельного состава, однако при увеличении содержания второго компонента в смеси (образец 4) краевой угол уменьшается, при этом не достигает значения краевого угла эпоксидного покрытия без примесей. Для образцов с добавлением фторированного теломерного спирта краевой угол смачивания поверхностей дистиллированной водой практически не отличается от краевого угла смачивания эпоксидного покрытия.

Исследованы и проанализированы данные о влиянии компонентов смесей и их межмолекулярного взаимодействия на поверхностные свойства покрытий.

Разработаны подходы для дальнейших разработок эффективных гидрофобных составов для покрытий поверхностей строительных материалов, заключающиеся в оценке краевого угла смачивания и энергии поверхности.

УДК 661.965

КОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ХИТОЗАН/NI В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Воробьева В.В.[1], Низамеева Г.Р. [1, 2], Лебедева Э.М.[1], Низамеев И.Р.[1, 2]
[1] Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН
[2] Казанский национальный исследовательский технологический университет
E-mail: viktori.a_kuznetsova@mail.ru

Ключевые слова: реакция выделения водорода, биополимер, хитозан, электрокатализатор, композит.

Развитие водородной энергетики является важным направлением перехода к альтернативным источникам энергии. Водород представляет собой экологически чистый энергоноситель с высокой удельной ёмкостью. Одним из наиболее перспективных способов получения водорода является электролиз воды, в котором ключевую роль играет реакция выделения водорода (РВВ). В настоящее время катализаторы на основе платины имеют самую высокую электрокаталитическую активность в отношении РВВ. Однако, дефицит и высокая стоимость платины приводят к активному поиску эффективных альтернатив на основе неблагородных металлов. Одним из таких металлов является никель (Ni), обладающий высокой каталитической активностью в РВВ. Однако, гладкий никель в сравнении с платиной не демонстрирует достаточную электрокаталитическую активность, что приводит к необходимости его модификации. Одним из эффективных подходов повышения активности никелевых катализаторов является создание композитных покрытий, в которых металлическая фаза сочетается с матрицей, способной влиять на морфологию и распределение активных центров. В этом контексте интерес вызывают полимерные и, в частности, биополимерные матрицы. Одним из перспективных биополимеров является хитозан – экономически доступный, биосовместимый, биодеградируемый полимер, содержащий амино- и гидроксильные группы, способные к координационному взаимодействию с ионами металлов.

В рамках данной работы в роли катализатора в реакции выделения водорода предлагается использовать композитные покрытия Хитозан/Ni с варьированием концентрации хитозана от 0 до 0.7 мас.%. Для формирования композитного покрытия Хитозан/Ni на поверхность стеклоуглеродного (СУ) электрода нанесена тонкая плёнка хитозана, поверх которой методом катодного электроосаждения нанесён никель. В работе электрокаталитические свойства полученных композитов Хитозан/Ni в отношении РВВ исследовали в стеклянной трехэлектродной ячейке в водном растворе 0.5 М H_2SO_4 при комнатной температуре в среде аргона. В качестве рабочего электрода выступали СУ электроды с исследуемым композитным покрытием, роль вспомогательного электрода и электрода сравнения выполняли графитовый стержень и хлоридсеребряный электрод (Ag/AgCl), соответственно.

Для оценки электрокаталитической активности композитного покрытия Хитозан/Ni в РВВ проведён анализ поляризационных кривых. По данным исследования установлено, что увеличение концентрации хитозана приводит к снижению перенапряжения (η) реакции выделения водорода от 397 мВ для чистого никеля до 200 мВ для Хитозан/Ni с содержанием хитозана в 0.6 мас.% при плотности тока j = 10 мА·см$^{-2}$. Минимальное значение η = 191 мВ при j = 10 мА·см$^{-2}$ зафиксировано для композитного покрытия Хитозан/Ni с концентрацией хитозана в 0.7 мас.%. Однако, в ходе измерения для данного образца наблюдалось частичное набухание полимерной матрицы на электроде, что вносило признаки нестабильности, так максимальная рабочая концентрация хитозана – 0.7 мас.%. Из полученных зависимостей рассчитан наклон Тафеля, значение которого постепенно уменьшается от -143 мВ/дек для покрытия из чистого никеля до -110 мВ/дек для Хитозан/Ni с концентрацией биополимера в 0.6 мас.%. На основании значений наклона Тафеля установлено, что реакция выделения водород лимитируется стадией Вольмера (стадия разряда ионов с образованием адсорбированных атомов водорода) как для чистого никеля, так и для композитных покрытий Хитозан/Ni с разным содержанием хитозана.

В результате работы в роли электрокатализаторов в отношении РВВ получены композитные покрытия Хитозан/Ni с концентрацией биополимера от 0 до 0.7 мас.%. Обнаружено, что увеличение концентрации хитозана до 0.6 мас.% в композите приводит к уменьшению перенапряжения реакции выделения водорода в 2 раза по сравнению с чистым никелевым покрытием и составляет η = 200 мВ при j = 10 мА·см$^{-2}$.

Благодарность
Исследование выполнено в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

УДК 678.072

СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ С ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТЬЮ

Воробьева Д.И.[1, 2], Гребенева Т.А.[1,2], Кутергина И.Ю.[1]
[1] *Препрег – Современные композиционные материалы*
[2] *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*
E-mail: d.vorobeva.@ rosatom-composites.ru

Ключевые слова: эпоксидное связующее, бензоксазин, полимерный композиционнный материал, горючесть.

Как известно, связующие на основе эпоксидных смол являются одними из самых распространенных матриц в ПКМ. Однако, во многих областях промышленности применение таких материалов ограничено их недостаточной теплостойкостью и способностью противостоять воспламеняемости. Чтобы соответствовать современным требованиям пожарной безопасности и экологичности, композиции на основе эпоксидных смол должны быть улучшены при сохранении других важных характеристик, таких как механические свойства. Другим актуальным направлением исследований является разработка материалов, способных стать альтернативой привычным эпоксидным связующим. К таким материалам можно отнести бензоксазины – активно развивающийся класс фенольных смол.

В данной работе рассмотрены прочностные и пожароопасные свойства стеклопластиков на основе как эпоксидного, так и бензоксазинового связующих. Методом вакуумной инфузии были получены экспериментальные образцы ПКМ с использованием двух указанных типов связующих и стеклоткани марки Т-10-14. По результатам термомеханических испытаний экспериментальных образцов стеклопластиков установлено, что бензоксазиновое связующее является более теплостойким (Tg = 175 °C) по сравнению с эпоксидным (Tg = 128 °C), что обусловлено химическим строением и более плотными поперечными сшивками бензоксазинов. Как показали физико-механические испытания, прочностные показатели ПКМ на основе эпоксидного и бензоксазинового связующих близки: предел прочности при растяжении 606 МПа и 591 МПа, предел прочности при сжатии 416 и 380 МПа, предел прочности при изгибе 597 МПа и 554 МПа соответственно.

Пожароопасные свойства стеклопластиков на основе эпоксидного о и бензоксазинового связующих были исследованы в соответствии с ГОСТ 12.1.044-89. Оба материала относятся к группе горючести «горючий трудновоспламеняемый». Индекс распространения пламени по поверхности от 0 до 20 соответствует категории «медленно распространяющие пламя по поверхности». По результатам испытаний у ПКМ на основе эпоксидного связующего данный параметр составил 0,9, у ПКМ на основе бензоксазинового связующего – 3,8, что позволяет отнести оба пластика к указанной категории.

Большинство композитов с реактопластичной матрицей имеет высокую дымообразующую способность, чему соответствует коэффициент дымообразования более 500 $м^2/кг$. Полученные значения экспериментальных образцов стеклопластиков на основе эпоксидного (477 $м^2/кг$) и бензоксазинового (242 $м^2/кг$) связующих показали значения коэффициента дымообразования ниже 500 $м^2/кг$, что характеризует дымообразующую способность данных материалов как умеренную.

Как показывают результаты работы, ПКМ как на основе эпоксидного, так и на основе бензоксазинового связующих демонстрируют повышенные физико-механические и пожароопасные свойства и могут найти применение в различных высокотехнологичных отраслях промышленности: авиа-, автомобиле- и судостроении, железнодорожном транспорте, строительстве.

Благодарность
Исследование выполнено в рамках научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы, выполненной в рамках соглашения о предоставлении субсидии от 27.02.2025 г. № 075-11-2025-003 при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

УДК 678.6

СИНТЕЗ ФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ МЕТОДОМ ONE-POT

Воронина Е.И., Кирьянова Ю.Д., Сиротин И.С.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
E-mail: ek.iv.voronina@gmail.com

Ключевые слова: фосфазенсодержащие эпоксидные смолы, феноксихлорциклотрифосфазен, гидроксиарилоксифеноксифосфазен, гексахлорциклотрифосфазен.

Эпоксидные смолы являются одними из наиболее распространенных связующих в производстве полимерных композиционных материалов. Они обладают высокой адгезией, хорошими механическими свойствами и химической стойкостью. Однако главным недостатком большинства эпоксидных систем является их высокая горючесть, что ограничивает применение в авиации, электронике и строительстве. В связи с этим разработка новых огнестойких эпоксидных связующих представляет собой актуальную задачу.

Одним из перспективных подходов к снижению горючести является введение в структуру эпоксидного олигомера фосфазеновых фрагментов. Фосфазены представляют собой соединения, содержащие чередующиеся атомы фосфора и азота. Такая структура способствует образованию защитного коксового слоя, который перекрывает доступ кислороду и замедляет горение.

В данной работе представлены две методики синтеза фосфазенсодержащей эпоксидной смолы с целевой функциональностью f = 3, не содержащей хлор-групп в циклофосфазеновом кольце, на основе гексахлорциклотрифосфазена, фенола, дифенилолпропана, эпихлоргидрина и основания (K_2CO_3 или KOH), выступающего в качестве акцептора образующегося хлороводорода, в среде ацетонитрила.

Методика 1 – one-pot с K_2CO_3 (1m) Феноксихлорциклотрифосфазен (ФХФ) получали взаимодействием гексахлорциклотрифосфазена с фенолом в ацетонитриле в присутствии K_2CO_3 в мольном соотношении 1 : 3 : 3,15 при температуре 82°C. Продолжительность реакции составила 9 часов. Далее ФХФ вводили в реакцию с избытком дифенилолпропана (соотношение 1 : 6) в тех же условиях на 9 часов с получением гидроксиарилоксифеноксифосфазена (ГАрФФ).

Методика 2 – one-pot с KOH (2m). ФХФ получали в тех же условиях (ацетонитрил, 82°C, мольное соотношение 1 : 3 : 3), но с использованием KOH. Требуемое замещение достигалось за 15 минут. Далее реакцией ФХФ с избытком дифенилолпропана (1 : 6) в присутствии KOH синтезирован ГАрФФ; продолжительность этой стадии составила 20 минут.

На завершающей стадии эпоксидированием ГАрФФ эпихлоргидрином в присутствии KOH получена фосфазенсодержащая эпоксидная смола с эпоксидным числом 16,7% (1m) и 15,3% (2m) соответственно. Теоретическое эпоксидное число для олигомера составляет 16,9%.

Замена K_2CO_3 на KOH в синтезе фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров ожидаемо привела к значительному сокращению времени реакции с 9 часов до 15–20 минут, при этом эпоксидное число конечного продукта близко к теоретическому. Полученные результаты позволяют использовать разработанную методику для ускоренного получения связующих, пригодных для непосредственного применения в полимерных композиционных материалах. Состав и строение синтезированных соединений подтверждены методами ^{1}H ,^{31}P ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии и элементного анализа.

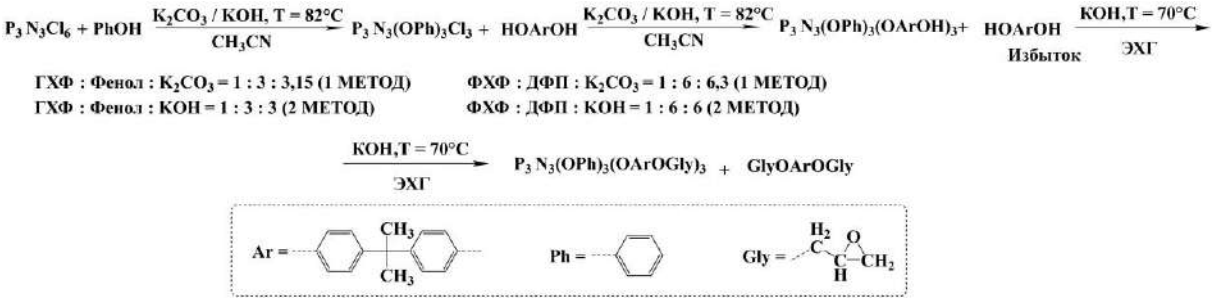


Рисунок 1. Схема трёхстадийного синтеза фосфазенсодержащего эпоксидного олигомера с функциональностью f = 3

УДК 661.746, 678.559

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ PLA И PBAT ПРИ УФ И ТЕРМОСТАРЕНИИ

Воронина С.Ю.[1], Еремин Н.В[1]., Шалыгина Т.А.[1], Власов В.В.[2], Фесик С.А. [1,3], Суханова А.А.[1]
[1]*Сибирский государственный университет им. М.Ф. Решетнева*
[2]*Ярославский государственный технический университет*
[3]*Институт химии и химической технологии СО РАН*
E-mail:simkina_svetlana@mail.ru

Ключевые слова: ПЛ, ПБАТ, деградация, биоразлагаемый полимер.

Биоразлагаемые полимеры ПЛ и ПБАТ широко применяются в упаковке, медицине и сельском хозяйстве, однако их деградация под комбинированным воздействием УФ-излучения и повышенных температур ограничивает эксплуатационную надежность. Исследование ускоренного искусственного старения необходимо для прогнозирования долговечности и разработки стабилизированных материалов с контролируемым жизненным циклом.

Объектом исследования был ПЛ с молекулярной массой около 124 000 г/моль, температурой плавления 200 °C и ПБАТ с молекулярной массой около 39 000 г/моль и температурой плавления 140 °C. Из этого материала методом литья под давлением на полуавтоматической пневматической плунжерной литьевой машине были изготовлены образцы типа 5A ISO 527. Всего было изготовлено 35 образцов для испытания биоразлагаемых полимеров при воздействии двух факторов: УФ-излучения и температуры.

Повышение интенсивности УФ-излучения сверх естественного уровня сокращает время необходимого воздействия. Такой подход ускоряет деградацию материала, заменяя длительные испытания краткосрочными, и дает прогнозы его характеристик и стабильности в реальных условиях эксплуатации. Метод эффективен, поскольку моделирует окружающую среду в сжатые сроки. В работе оценена деградация ПЛ и ПБАТ при УФ-облучении (250–300 нм, 2281 Вт/м²) и температурах 30–40 °C в течение 24–240 ч в специально разработанной камере, имитирующей фото- и термоокислительные процессы. Комплексный анализ включал СЭМ для морфологии, ИК-Фурье-спектроскопию для химических изменений, оценку кристалличности и механические испытания прочности, модуля Юнга и удлинения.

ПЛ подвергается быстрой деструкции под комбинированным воздействием УФ-излучения и повышенных температур: уже на средней стадии испытаний поверхность покрывается заметными трещинами и порами различного размера, кристалличность существенно снижается до 10%, а карбонильная полоса в спектре испытывает характерный сдвиг с одновременным уширением. Эти изменения отражают разрыв сложноэфирных связей в аморфной фазе, приводящий к накоплению концевых карбоксильных групп и резкой потере механической целостности — прочность на разрыв падает более чем на 60% в начале процесса, модуль Юнга заметно уменьшается, а относительное удлинение сокращается в 2–3 раза, подчеркивая высокую чувствительность полимера к фотоокислительным процессам.

ПБАТ, напротив, деградирует значительно медленнее благодаря уникальной алифатически-ароматической сополиэфирной структуре, обеспечивающей многостадийный механизм старения с этапами фотолиза, фотоокисления и рекристаллизации. На ранних стадиях при умеренной температуре (30 °C) образуются мелкие поры и поверхностные отслаивания, кристалличность при этом увеличивается на 20%; при повышенной температуре (40 °C) проявляются более глубокие трещины и каверны, а основная карбонильная полоса сдвигается, указывая на фазовые перестройки и новые функциональные группы. Механические характеристики ухудшаются умеренно — модуль упругости снижается на 15–25%, прочность на разрыв сохраняется лучше (потеря 25–40%), а пластичность уменьшается преимущественно при усиленном тепловом воздействии, подтверждая общую устойчивость материала.

Коэффициенты старения подтверждают низкую стойкость ПЛ и относительную устойчивость ПБАТ по сравнению с ПБС/ТПС. Результаты обосновывают стабилизацию ПЛ (УФ-поглотители, HALS) и ПБАТ (барьеры O_2, пластификаторы), а также исследование компаундов ПЛ/ПБАТ для регулируемой деградации. Перспективы — молекулярные механизмы в смесях и масштабирование на реальные условия.

Благодарность
Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по теме FEFE-2024-0027.

УДК 541.64:547(1′128+39)

СИНТЕЗ СТАБИЛЬНЫХ ОЛИГОМЕТИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВ

Воронцов М.А., Канунникова А.В., Горелова П.В., Бредов Н.С., Киреев В.В.
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
E-mail: shkalikov.maxim@gmail.com

Ключевые слова: олигометилсилсесквиоксаны, гидролитическая поликонденсация, стабильность при хранении, связующее.

Кремнийорганические соединения находят широкое применение в различных отраслях промышленности и народного хозяйства. Высокая термостойкость, устойчивость к воздействию солнечного излучения, влаги, а также хорошие защитные и диэлектрические свойства способствуют их дальнейшему внедрению в различные сферы деятельности человека. Использование кремнийорганических термореактивных олигомеров, таких как олигоорганосилсесквиоксаны общей формулы $[RSiO_{1,5}]_n$, где R – органические заместители различной природы ($RSiO_{1,5}$ – T-звено), в качестве связующих открывает возможности для исследования и производства полимерных композиционных материалов.

Как известно, наиболее широко используемым методом синтеза олигоорганосилсесквиоксанов является процесс гидролитической поликонденсации (ГПК) органотриалкокси- и органотрихлорсиланов. Химическое строение органического заместителя может значительно ограничивать условия поликонденсационного процесса (природа растворителя, его концентрация, катализ и др.). В то же время критически важным параметром является стерический объем указанного заместителя: при наличии органических фрагментов разветвленного или циклического (ароматического) строения происходит образование клеткоподобных олигосилсесквиоксановых структур. При малом объеме заместителя, например, в случае мономеров метилтриметокси- или метилтрихлорсилана образующиеся олигомеры, как правило, нерастворимы или склонны к гелеобразованию, в том числе за счет реакций с участием не полностью конденсированных звеньев $–Si(CH_3)(OH)O–$ (D-звено). Тем не менее, исследования показывают, что термостойкость отвержденных метилсилсесквиоксанов может превышать 600°C, что потенциально указывает на возможность получения наполненных полимерных композиционных материалов с термостойкостью до 1000°C. Поэтому синтез стабильных продуктов, образующихся в результате процесса ГПК метилтрихлорсилана, имеет важное научное и практическое значение.

Стабильные при хранении олигомерные метилсилсесквиоксаны (ОМССО) получали гидролитической поликонденсацией метилтрихлорсилана (МТХС) и его совместной сополиконденсацией с винилтрихлорсиланом (ВТХС) при специально подобранных соотношениях указанных органотрихлорсиланов со смесями растворителей (толуола и ацетона либо тетрагидрофурана (ТГФ)). Это позволяло регулировать процесс гидролитической поликонденсации на его промежуточных этапах, способствуя протеканию гетерофункциональных конденсационных взаимодействий. Химическое строение и состав синтезированных ОМССО были охарактеризованы с помощью ^{29}Si ЯМР спектроскопии.

В результате проделанной работы методом ГПК МТХС в среде толуол/ТГФ были получены ОМССО, строение которых может быть описано брутто-формулой $T_{9n}D_n$. При этом содержание не полностью конденсированных D-звеньев составило 11–15%. В случае совместной гидролитической поликонденсации МТХС и ВТХС при их мольном соотношении 3:1 был получен продукт с брутто-формулой $T_{8n}D_{2n}$. Суммарное содержание $MeSi(OH)O-$ и $CH_2=CHSi(OH)O-$звеньев составляло 20%.

Было показано, что увеличение продолжительности синтеза, изменение времени смешения органохлорсиланов, а также наличие в составе олигомера винилсилсесквиоксановых звеньев не способствует повышению стабильности ОМССО при хранении. Оптимальными условиями ГПК МТХС для образования ОМССО, стабильного в течение 9 недель, являются следующие: мольное соотношение МТХС : ТГФ : толуол = 1 : 2 : 2,22, время проведения синтеза 1 час при температуре 5–25°C.

Полученные ОМССО имеют относительно низкую молекулярную массу 500–970, что подтверждено методом MALDI-TOF масс-спектрометрии. Исследование термостойкости отвержденных олигомеров методом термогравиметрического анализа показало их хорошую устойчивость к термическому разложению, о чем свидетельствует максимальная потеря массы, не превышающая 11% при 900°C.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания, проект № FSSM-2026-0007.

УДК 687.03

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ИЗМЕЛЬЧЁННЫХ ОТХОДОВ ПРОРЕЗИНЕННЫХ ТКАНЕЙ

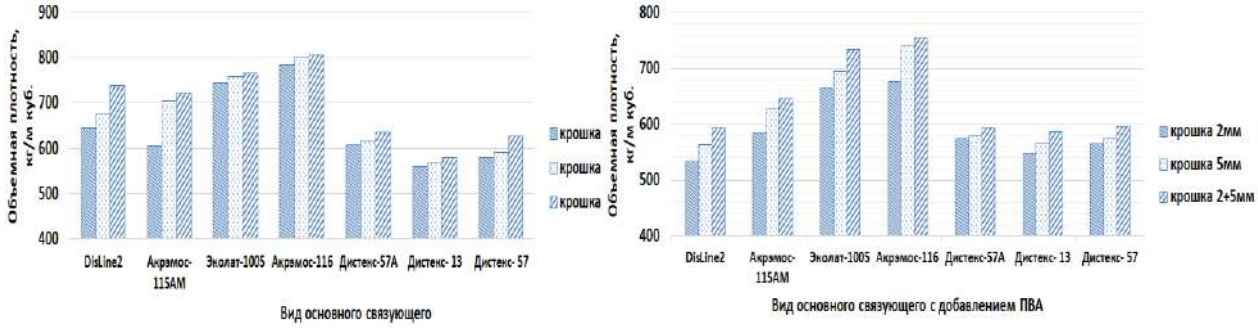
Гаврилюк Е.Ю., Азанова А.А., Валеева Л.М.
ФГБОУ ВО КНИТУ
E-mail: gavrilyukEYu@corp.knrtu.ru

Ключевые слова: измельченные отходы, композиционный материал, связующее, пва, объемная плотность, тангенциальное сопротивление, твердость по Шору.

В статье рассматривается использование отходов прорезиненных тканей (ПРТ) для получения композиционных материалов. Авторами предложено получать композиционные материалы на основе измельчённой крошки ПРТ с использованием полимерных связующих: водной полиуретановой дисперсии, акриловой и стирол-акриловой дисперсий. Показано, что вид связующего не оказывает существенного влияния на физико-механические свойства композитов.

Смесь фракций измельченного сырья, полученного с помощью решеток с размером ячейки 2 и 5 мм, во всех случаях даёт более высокую объемную плотность, чем однофракционная крошка (2 мм или 5 мм отдельно). Наибольшее значение коэффициента тангенциального сопротивления, характеризующего фрикционные свойства материала, наблюдается для образцов, сформованных из крошки крупной фракции (решетка 5 мм), наименьший – для фракции 2 мм. Высокая твердость по Шору А во всех случаях характерна для смеси фракций (2 и 5 мм), что свидетельствует о более плотной «упаковке» крошки разных размеров в материале.

Для удешевления композитов за счет снижения расхода дорогостоящих связующих рассмотрено применение поливинилацетата (ПВА). Добавление ПВА в основном приводит к снижению объёмной плотности в среднем на 10–20% по сравнению с аналогичными составами без ПВА (рис.). При этом снижение физико-механических свойств в большинстве случаев остаётся пределах 20% в зависимости от типа связующего и фракционного состава.



а б

Рисунок 1 – Диаграмма изменения объемной плотности композитов в зависимости от вида связующего и фракции используемой крошки: а – без добавления ПВА, б – с добавлением ПВА

Полученный композиционный материал предлагается использовать в качестве покрытий, в том числе напольных. Для установления возможности формования непосредственно на подложке проведены модельные испытания по определению адгезионной прочности клеевого соединения прорезиненой ткани на примере связующего DisLine2. Максимальная прочность при отслаивании зафиксирована для чёрного металла — 2,0 Н/см; для силикатного кирпича — 1,45 Н/см; для керамической плитки — 1,1–1,2 Н/см; для дерева (сосна) поперек волокон — 1,0 Н/см; для дерева вдоль волокон — 0,5 Н/см. Характер разрушения варьировался от адгезионного до смешанного и когезионного. Однако, учитывая данные производителей для более прочной адгезии рекомендовано использование полиуретанового праймера к бетону, прочность которого составляет не менее 2,0 Н/мм^2.

Полученные композиты обладают устойчивостью к истиранию в сухом и влажном состоянии и рекомендованы для использования в качестве антискользящих, демпфирующих и защитных покрытий, в том числе на бетонных конструкциях и объектах промышленности.

УДК 678.046:678.029.4

ВЛИЯНИЕ БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА И ДРЕВЕСНОЙ МУКИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ПОЛИКАРБОНАТ/ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ

Газдиева Л.Б., Арчакова Р.Д., Акталиева А.Г.
Ингушскуий государственный университет
E-mail: gazdievaludmi@mail.ru

Ключевые слова: поликарбонат, полибутилентерефталат, базальтовое волокно, древесная мука, переэтерификация, температура тепловой деформации, ударная вязкость.

Систематически исследовано влияние базальтового волокна (10–30 мас.%) и древесной муки (5–20 мас.%) на свойства композитов смеси поликарбоната и полибутилентерефталата (ПК/ПБТ 70:30). Композиты получали двухстадийным методом (экструзия + литьё под давлением). Показано, что базальтовое волокно, особенно после обработки γ-глицидоксипропилтриметоксисиланом, значительно улучшает механические и теплофизические характеристики.

При 20 мас.% силанизированного волокна прочность при растяжении возрастает с 57,5 до 82,8 МПа (+44%), модуль упругости при изгибе – с 2,32 до 4,45 ГПа (+92%), ударная вязкость по Шарпи – с 62,5 до 79,5 кДж/м² (+27%), температура тепловой деформации (HDT) – с 105 до 138 °C. При 30 мас.% модуль при изгибе достигает 5,48 ГПа (+136%), HDT – 142 °C. Древесная мука даже после двойной модификации (γ-аминопропилтриэтоксисилан + привитой малеинизированный ПБТ) приводит к снижению прочности и ударной вязкости (при 15 мас.% σр = 48,6 МПа, ударная вязкость 48,2 кДж/м²), однако позволяет умеренно повысить жёсткость (Еизг +53% при 20 мас.%) и теплостойкость (HDT 118 °C) при значительно меньшей стоимости.

Описаны химические процессы, протекающие при смешении: переэтерификация между ПК и ПБТ, катализируемая остатками титанового катализатора; её замедление на слабоосновных центрах базальтового волокна и ускорение кислыми продуктами деструкции лигнина древесной муки; образование водородных и ковалентных связей между силанизированным волокном и карбонильными группами полимеров; прививка малеинизированного сополимера к гидроксильным группам целлюлозы. Силанизация базальтового волокна повышает прочность на 14–20%, ударную вязкость на 10%, но снижает показатель текучести расплава на 19%.

Оптимальные составы: 20 мас.% силанизированного базальтового волокна – для ответственных конструкционных деталей (баланс прочности, вязкости, теплостойкости и технологичности); 10 мас.% модифицированной древесной муки – для удешевлённых неответственных изделий.

Благодарность
Исследование выполнено на базе центра коллективного пользования ЧГУ им А.А. Кадырова. Авторы признательны за предоставление материалов и оборудования.

УДК 678.046:678.029.4

ВЛИЯНИЕ ВЕРМИКУЛИТА, ДИАТОМИТА И ПЕРЛИТА Н
А ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КОМПОЗИТОВ ПОЛИКАРБОНАТ/ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ

Газдиева Л.Б., Арчакова Р.Д., Акталиева А.Г.
Ингушскуий государственный университет
E-mail: gazdievaludmi@mail.ru

Ключевые слова: поликарбонат, полибутилентерефталат, вермикулит, диатомит, перлит, наполненные композиты, механические свойства, теплостойкость, показатель текучести расплава.

Систематически исследовано влияние трёх пористых силикатных наполнителей различной морфологии – пластинчатого вермикулита (VER, фактор формы 30–50), биогенного аморфного диатомита (DIA, удельная поверхность 42 м²/г) и сферического перлита (PER, фактор формы 1,2–1,5) – на комплекс свойств композитов на основе смеси поликарбоната и полибутилентерефталата (ПК/ПБТ, 65:35). Композиты с содержанием наполнителя 5–25 мас.% получали двухстадийным методом (экструзия + литьё под давлением).

Установлено, что введение всех трёх наполнителей закономерно повышает модули упругости, твёрдость и температуру тепловой деформации (HDT), но снижает ударную вязкость, относительное удлинение и показатель текучести расплава (ПТР).

Наиболее эффективным армирующим наполнителем является вермикулит. При 25 мас.% VER модуль упругости при изгибе возрастает с 2,25 до 4,82 ГПа (+114%), HDT повышается с 104 до 157 °C (+53 °C), твёрдость по Бринеллю – со 106 до 177 МПа. Платой служит максимальное снижение ударной вязкости
(с 46,8 до 12,2 кДж/м², почти в 4 раза) и ПТР (с 21,5 до 9,8 г/10 мин).

Диатомит занимает промежуточное положение: при 25 мас.% Еизг = 4,38 ГПа (+95%), HDT = 138 °C, ударная вязкость 20,1 кДж/м².

Перлит наименее эффективен: Еизг = 4,02 ГПа (+79%), HDT = 124 °C, ударная вязкость 26,1 кДж/м², но он лучше сохраняет технологичность (ПТР = 15,6 г/10 мин). Высокая эффективность вермикулита обусловлена пластинчатой морфологией и нуклеирующим действием на ПБТ-фазу: степень кристалличности ПБТ возрастает с 18% до 33% (по данным ДСК).

Силанизация поверхности γ-аминопропилтриэтоксисиланом дополнительно повышает прочность (на 5–8%) и ударную вязкость (на 9–15%), но снижает ПТР на 10–20%. Оптимальный баланс свойств для конструкционных применений достигается при наполнении 15–20 мас.% вермикулита или диатомита.

Благодарность
Исследование выполнено на базе центра коллективного пользования ЧГУ им А.А. Кадырова. Авторы признательны за предоставление материалов и оборудования.

УДК 678.046:678.029.4

ВЛИЯНИЕ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ, ТАЛЬКА И КАОЛИНА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ПОЛИКАРБОНАТА И ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Газдиева Л.Б., Арчакова Р.Д., Акталиева А.Г.
Ингушскуий государственный университет
E-mail: gazdievaludmi@mail.ru

Ключевые слова: поликарбонат, полибутилентерефталат, карбонат кальция, тальк, каолин, наполненные композиты, механические свойства, теплостойкость, показатель текучести расплава.

Проведено систематическое исследование влияния трёх минеральных наполнителей различной морфологии – изометричного карбоната кальция ($CaCO_3$), пластинчатого талька и пластинчатого каолина – на комплекс свойств композитов на основе смеси поликарбоната и полибутилентерефталата (ПК/ПБТ, соотношение 60:40).

Композиты с содержанием наполнителей 5, 10, 15, 20 и 25 мас.% получали двухстадийным методом (экструзия в расплаве с последующим литьём под давлением). Установлено, что введение всех трёх наполнителей закономерно повышает модули упругости, твёрдость и температуру тепловой деформации (HDT), но снижает ударную вязкость, относительное удлинение и показатель текучести расплава.

Наиболее эффективным армирующим наполнителем по критериям жёсткости и теплостойкости является тальк. При 20 мас.% талька модуль упругости при изгибе возрастает с 2,12 до 4,58 ГПа (+116%), HDT повышается с 102 до 142 °C, а твёрдость по Бринеллю – со 108 до 158 МПа. Платой за это служит максимальное снижение ударной вязкости (с 48,2 до 10,2 кДж/м² при 20 мас.%) и показателя текучести расплава
(с 18,5 до 11,2 г/10 мин).

Карбонат кальция и каолин обеспечивают меньший прирост жёсткости и теплостойкости, но сохраняют более высокую ударную вязкость и технологичность.

Оптимальный баланс свойств для конструкционных применений достигается при наполнении 10–20 мас.%. Силанольная обработка поверхности наполнителей позволяет дополнительно повысить прочность на 6–9% и ударную вязкость на 12–14% за счёт улучшения межфазной адгезии.

Благодарность
Исследование выполнено на базе центра коллективного пользования ЧГУ им А.А. Кадырова. Авторы признательны за предоставление материалов и оборудования.

УДК 678.4

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИИЗОПРЕНА,
КАК ПУТЬ К ПОЛУЧЕНИЮ ПОЛИМЕРОВ С УЛУЧШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Гайнутдинов Р.Н.[1], Ахметов И.Г.[1], Минигалиев Т.Б.[1], Васильев В.А.[1]
[1]*Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) КНИТУ*
E-mail: qaynutdinov@gmail.com

Ключевые слова: синтетический полиизопрен, химическая модификация, моноэфиры малеиновой кислоты, натуральный каучук, улучшенные свойства.

Синтетический полиизопрен (СКИ) по химическому строению близок к натуральному каучуку (НК) и является 1,4-цис-полиизопреном, содержащим преобладающее количество звеньев в 1,4-цис-конфигурации. Однако по комплексу технологических и эксплуатационных свойств — когезионной прочности сырых смесей, сопротивлению раздиру, усталостной выносливости и адгезии к корду — СКИ уступает НК. Причиной этого является отсутствие в СКИ некаучуковых компонентов (белков, липидов, фосфолипидов), которые в НК формируют динамическую физическую иономерную сетку. Согласно современным представлениям, макромолекулы НК имеют телехелическую структуру: ω-концевая группа связана с белком, а α-концевая — с фосфолипидами. Наноструктурированная матрица обеспечивает уникальные свойства НК и в особенности высокую когезионную прочность. Учитывая последние достижения в понимании структуры НК, улучшение свойств СКИ требует не дальнейшего повышения стереорегулярности (достигающей уровня НК), а введения функциональных групп, способных к эффективным межмолекулярным взаимодействиям.

Как уже было продемонстрировано в лабораторных и промышленных условиях, наиболее эффективным и технологически реализованным методом признана химическая модификация моноалкильными эфирами малеиновой кислоты (ЭМК) на стадии выделения и сушки каучука. ЭМК синтезируют этерификацией малеинового ангидрида первичными спиртами (бутанол, изобутанол). Кинетика реакции подчиняется уравнению второго порядка, энергия активации составляет 58-62 кДж/моль. При введении 0,5-2,0 мас. % ЭМК в червячный агрегат при 200-230°С происходит еновая реакция или радикальное присоединение модификатора к двойным связям полиизопрена. Привитые карбоксильные и сложноэфирные группы формируют физическую сетку за счет водородных связей и диполь-дипольных взаимодействий, что имитирует структуру НК. Важно отметить, что эта сетка является динамической — она разрушается при нагревании и восстанавливается при охлаждении, что улучшает перерабатываемость.

Было показано, что модифицированный таким способом каучук характеризуется комплексом существенно улучшенных свойств. Когезионная прочность сырых смесей достигает 8-15 МПа, что в многократно выше, чем у НК. На кривых вулканизации отсутствует реверсия, характерная для немодифицированного СКИ-3, что свидетельствует о повышенной стабильности вулканизационной сетки. Сопротивление раздиру повышается на 30-40%, усталостная выносливость возрастает в 1,3-1,8 раза — эти свойства критически важны для шин и резинотехнических изделий. Наблюдается значительное улучшение адгезии к металлокорду и текстильному корду, а также снижение гистерезисных потерь (tgδ при 60°С снижается до 0,160-0,171), что обеспечивает меньшее теплообразование при циклических нагрузках. При этом морозостойкость сохраняется на высоком уровне. Технология реализуется на стандартном оборудовании (сушилки ЛК-8) без существенных капитальных затрат.

Таким образом, химическая модификация ЭМК и его производными позволяет получить полимер с уникальным комплексом свойств, существенно превосходящим немодифицированный СКИ и приближающимся к уровню натурального каучука. Это направление является будущим химической промышленности создания новых каучуков с заданными свойствами.

УДК 533.924: 677.494

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ КОРОННЫМ РАЗРЯДОМ И ПРОПИТКИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ СОСТАВОМ НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Гилязиева Э.А.[1], Тимошина Ю.А.[1,2]
[1] Альметьевский государственный технологический университет «Высшая школа нефти»
[2] Казанский национальный исследовательский технологический университет
E-mail: gilyazieva.elza.1999@gmail.com

Ключевые слова: коронный разряд, смачиваемость, краевой угол, адгезия, полиэфирный корд, композиционный материал

Полимерные кордные нити на основе полиамидов и полиэфиров являются важным армирующим компонентом резинотехнических изделий, а также автомобильных шин. Эффективность применения высокопрочных волокон и нитей для армирования композитов определяется не только их механическими характеристиками, но и адгезионным взаимодействием с эластомерной матрицей. Для повышения межфазного взаимодействия применяются различные методы поверхностной модификации синтетических волокнистых материалов, среди которых электрофизические, химические и др.

Целью работы является исследование влияния обработки коронном разрядом и пропитки функциональным составом на поверхностные и адгезионные свойства полиэфирных кордных нитей.

Объектом исследования являлись полиэфирные кордные нити, в качестве функционального состава использовали состав на основе акриловых сополимеров. Обработка образцов кордных нитей осуществлялась коронным разрядом при силе тока 0,8 А и скорости обработки 3 м/мин.

Изменение смачиваемости поверхности образцов оценивали путем определения краевого угла смачивания методом лежащей капли, в качестве смачивающей жидкости использовали глицерин. Адгезию оценивали путем измерения максимального усилия, необходимого для выдергивания кордной нити из вулканизированной резины. В качестве образцов использовали исходную полиэфирную нить, полиэфирную кордную нить после обработки коронным разрядом, полиэфирную кордную нить после обработки коронным разрядом и пропитки функциональным составом.

Установлено, что после коронной обработки краевой угол смачивания снижается с 58° до 25°, что свидетельствует о значительном увеличении поверхностной энергии образцов. Для образцов, пропитанных функциональным составом, краевой угол увеличивается до 69°, что связано с формированием поверхностного слоя с новой химической природой. Максимальное усилие, необходимое для выдергивания кордной нити из вулканизированной резины для образцов исходных, а также для образцов, обработанных коронным разрядом, не превышало 24 Н. Для образцов, обработанных коронных разрядом и пропитанных функциональным составом, максимальное усилие составило 32 Н.

Таким образом, коронная обработка полиэфирной кордной нити приводит к резкому снижению краевого угла смачивания, что указывает на существенное увеличение поверхностной энергии и формирование полярных функциональных групп на поверхности. Однако данная активация не сопровождается ростом адгезионной прочности к резиновой смеси: усилие выдергивания остается на уровне исходного образца. Это свидетельствует о том, что повышение гидрофильности и полярности поверхности само по себе недостаточно для формирования прочного межфазного взаимодействия с резиной. В то же время нанесение функционального пропиточного состава после коронной обработки приводит к увеличению краевого угла, что связано с образованием поверхностного слоя иной химической природы. Несмотря на снижение смачиваемости полярной жидкостью, именно этот слой обеспечивает значительный рост адгезионной прочности вероятно за счет формирования химически активного интерфейса, способного эффективно взаимодействовать с резиновой матрицей в процессе вулканизации. Таким образом, ключевую роль в повышении адгезии между полиэфирными нитями и резиновой матрицей играет не степень гидрофилизации поверхности, а наличие функционального межфазного слоя. Функциональный состав повышает адгезию к резине за счет формирования межфазного слоя, который содержит как полярные функциональные группы, обеспечивающие взаимодействие с активированной поверхностью полиэфирной нити, так и неполярные фрагменты, совместимые с резиновой матрицей. Такой слой снижает межфазное напряжение, а также может участвовать в процессах вулканизации или ко-вулканизации, формируя дополнительные химические и физико-механические связи, что обеспечивает повышение адгезионной прочности.

УДК 621.793:669.056.9

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ, АРМИРОВАННЫХ НЕПРЕРЫВНЫМ УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ С ПРИМЕНЕНИЕМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Глебова Е.М.[1], Глебов А.В.[1], Макаров Ф.В. [1], Агафонов С.В.[2], Булатов О.Н.[2], Алешунин Д.М.[2], Чапалда Е.Н.[2], Майстренко Е.И.[2]
[1] Высоко «ВНИИНМ»
[2] ООО «Вириал»
E-mail: EMGlebova@bochvar.ru

Ключевые слова: композит, карбид кремния, SiC, аддитивное формование, безусадочный керамический материал

Работы, посвящены разработке технологии производства компонентов из керамоматричных материалов на основе карбида кремния (SiC), армированного непрерывными углеродными волокнами ориентированы на получение методик формирования прототипов деталей сложной формы.

Керамоматричные композиты, армированные углеродными волокнами, обладают рядом преимуществ: высокой удельной прочностью и жаропрочностью при повышенных температурах, длительной работоспособностью изделий при температурах до 1600 ^{0}C, термостойкостью, низким весом конструкций за счет высокой удельной прочности и жесткости по сравнению с металлическими аналогами и др.

Основными задачами работы являлись:

- разработка технологических подходов к получению керамоматричного материала на основе карбида кремния с заданной плотностью и пористостью;
- подготовка армирующих волокон, для обеспечения лучшей совместимости волокна с матрицей с целью достижения требуемых механических характеристик;
- разработка технологических подходов к оптимизации процессов послойного формования, отгонки термопластичного связующего, инфильтрации, карбонизации и последующим газофазным осаждением карбида кремния.

В рамках исследования возможностей аддитивного формования керамических композитов методом FDM-печати шликером (англ. Fused Deposition Modeling – моделирование методом послойного наплавления) была изготовлена установка аддитивного формования с возможностью армирования непрерывным углеродным волокном (далее - УВ). Установка для формования армированных композитных материалов, представляет собой 3D-принтер с двумя независимыми экструдерами, один из которых предназначен для печати шликером (смесь термопластичного связующего с порошком, второй – для печати УВ).

Для подтверждения её работоспособности были изготовлены образцы и исследованы их свойства.

Для получения образцов из безусадочного керамического материала на базе SiC, армированного непрерывными углеродными волокнами, после процесса аддитивного формования проводилась отгонка термопластичного связующего с последующей карбонизацией и жидкофазной пропиткой заготовок расплавом кремния с последующим газофазным осаждением карбида кремния. Для обеспечения стабильного прохождения УВ через экструдер и улучшения адгезии к керамической матрице, на волокна наносилось термопластичное покрытие из группы полиэфиров.

Полученный результат работ позволяет считать целесообразным продолжение исследований в направлении разработки технологии изготовления деталей из безусадочного керамического материала на основе SiC, армированного непрерывными углеродными волокнами, сложной формы методом 3D-печати с целью увеличения механических свойств путем увеличения доли содержания в матрице на основе SiC армирующего волокнистого материала, а также оптимизации расположения армирующего волокнистого материала в заготовках.

Благодарность
Исследование выполнено в рамках реализации федерального проекта «Новые материалы». Заказчик АО «ТВЭЛ». Научный руководитель ПННТР А.В. Дуб.

УДК 547.995.15

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ГИАЛУРОНАТА НАТРИЯ И ХИТОЗАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНОМ

Глебская С.А.[1], Грибиниченко Т.Н.[1], Доронина А.Д.[1], Фокина М.И.[1,2], Чумак Е.А.[2], Носова А.О.[1,2]
[1] Университет ИТМО
[2] Санкт-Петербургский государственный университет
E-mail: glebskaia@itmo.ru

Ключевые слова: гиалуронат натрия, хитозан, дигидрокверцетин, пленочные материалы, полиэлектролитный комплекс, кинетика высвобождения.

Актуальной задачей современной регенеративной медицины является разработка биосовместимых полимерных материалов, способных обеспечивать контролируемое высвобождение включенных биологически активных соединений. Особый интерес представляют пленочные материалы на основе природных полимеров, сочетающие биодеградацию, отсутствие токсичности и возможность формирования матриц с регулируемыми свойствами. Перспективными компонентами таких систем являются хитозан и гиалуронат натрия, способные образовывать полиэлектролитный комплекс за счет электростатического взаимодействия протонированных аминогрупп хитозана и ионизированных карбоксильных групп гиалуроната натрия. Введение в подобные матрицы веществ с антиоксидантной и противовоспалительной активностью позволяет получать функциональные пленочные материалы с локальным терапевтическим действием. Одним из таких соединений является дигидрокверцетин – природный флавоноид, перспективный для регенеративной медицины благодаря способности снижать окислительный стресс и поддерживать благоприятное для репаративных процессов клеточное микроокружение. Однако его применение ограничено низкой растворимостью, что требует подбора систем, обеспечивающих удержание вещества в матрице и пролонгированное высвобождение.

В данной работе получены двухслойные пленки на основе гиалуроната натрия и хитозана, модифицированные дигидрокверцетином, и исследованы их структура, термическая устойчивость и высвобождение включенного соединения. Раствор гиалуроната натрия с концентрацией 0,5% мас. готовили в дистиллированной воде с доведением pH до 5,5. Раствор хитозана с концентрацией 3,5% мас. получали в 2% водном растворе уксусной кислоты с доведением pH до 4,5. Выбранные значения pH способствовали образованию полиэлектролитного комплекса за счет сохранения функциональных групп полимеров в ионизированном состоянии. Для введения дигидрокверцетина использовали его раствор в диметилсульфоксиде с концентрацией 30 мг/мл.

Пленки формировали методом последовательного нанесения: сначала наносили раствор гиалуроната натрия, содержащий 1 мл раствора дигидрокверцетина в диметилсульфоксиде, и сушили при 37°C в течение 24 ч, затем наносили раствор хитозана и проводили повторную сушку в аналогичных условиях. Для стабилизации структуры пленки подвергали термообработке при 100°C в течение 5 мин, что соответствует процессу перекристаллизации и способствует улучшению свойств полиэлектролитного комплекса. Образцы хранили при относительной влажности 70% для сохранения эластичности.

Выбор соотношения массовых концентраций полимеров был обусловлен данными ИК-Фурье-спектроскопии: при переходе от состава гиалуронат натрия:хитозан 1:1 к 1:7 наблюдались более выраженные смещения полос аминогрупп хитозана в области 1650 $см^{-1}$ и снижение интенсивности полос карбоксилатных групп гиалуроната натрия около 1410 $см^{-1}$. Это свидетельствует о более полном электростатическом взаимодействии между полимерами и служит основанием для выбора состава 0,5% мас. гиалуроната натрия и 3,5% мас. хитозана. Термогравиметрический анализ дополнительно показал, что введение 5% диметилсульфоксида повышает энергию активации системы примерно с 60 до 118 кДж/моль, что позволяет предположить увеличение термической устойчивости пленок. ИК-Фурье-спектроскопия пленок гиалуроната натрия с диметилсульфоксидом, дигидрокверцетином и двухслойных пленок гиалуронат натрия/хитозан с дигидрокверцетином не выявила значительных изменений спектрального профиля, что указывает на сохранение структуры полимерной матрицы после модификации.

Высвобождение дигидрокверцетина исследовали в чистом диметилсульфоксиде методом УФ-спектроскопии. Концентрация соединения в среде возрастала от 15,5% через 10 мин до 38% через 45 мин; наиболее интенсивное высвобождение наблюдалось на начальном этапе, после чего скорость процесса снижалась. Кинетический анализ по модели Корсмейера–Пеппаса показал высокое соответствие экспериментальных данных расчетной зависимости ($R^2 = 0,996$). Значение $n = 0,605 \pm 0,044$ соответствует нефиковскому механизму переноса, при котором высвобождение определяется диффузией вещества через матрицу и релаксацией макромолекулярных цепей.

Таким образом, показана возможность получения двухслойных пленок на основе гиалуроната натрия и хитозана, модифицированных дигидрокверцетином, с обоснованным соотношением полимеров, сохранением структуры матрицы и контролируемым высвобождением включенного соединения.

УДК 678

ДЕМПФИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МНОГОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Глызин С.А., Воронина С.Ю., Донской Н.Д.
Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева
E-mail: boss.glyzin@mail.ru

Ключевые слова: полидиметилсилоксан, многостенные углеродные нанотрубки, демпфирование, динамический механический анализ, полимерные композиционные материалы.

Демпфирующие материалы востребованы в авиационной, транспортной, приборостроительной и электронной технике, где механические колебания вызывают снижение точности работы узлов, накопление повреждений и сокращение ресурса изделий. Особое значение такие материалы имеют для беспилотных летательных аппаратов (БПЛА), поскольку вибрации от двигателей, несущих винтов и элементов рамы передаются на бортовую электронику, оптические модули и микроэлектромеханические системы (МЭМС). Для таких условий необходимы материалы, совмещающие упругость, способность к рассеянию механической энергии и сохранение работоспособности при многократном циклическом нагружении. Перспективность таких материалов связана с эластичностью полимерной матрицы и возможностью направленного изменения вязкоупругих характеристик при введении нанодисперсных добавок. Цель исследования - исследовать свойства и характеристики полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе полидиметилсилоксана (ПДМС) для применения в качестве демпфирующих материалов.

Объектами исследования являлись ПКМ на основе ПДМС Flexilis R200 (Россия). В качестве нанодисперсной добавки использовали многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) производства ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов, Россия), вводимые в полимерную матрицу в заданных массовых концентрациях 0,1; 0,3 и 0,5 %. Определение демпфирующих свойств проводили методом динамического механического анализа (ДМА) на DMA Q800 (TA Instruments, США) согласно ГОСТ 11262-78 при комнатной температуре. Метод ДМА применяли для оценки вязкоупругого отклика ПКМ при циклическом нагружении; при обработке результатов учитывали модуль упругости (E′), модуль механических потерь (E″) и тангенс угла механических потерь (tan δ).

В ходе работы были изготовлены образцы ПКМ на основе ПДМС с содержанием МУНТ 0,1; 0,3 и 0,5 %; часть серий получали с применением ультразвуковой обработки (УЗ-обработки). Образцы формовали в виде цилиндров одинаковой геометрии: ГОСТ 11262-78 предусматривает проведение испытаний на образцах установленной формы и размеров, поэтому для ДМА в данной работе использовали единые цилиндрические образцы, соответствующие измерительной оснастке прибора. Для сопоставления составов использовали результаты при частоте 100 Гц. Такая частота выбрана потому, что в работах по вибрациям БПЛА основные колебания часто приходятся на область около 100 Гц: для малогабаритных БПЛА указаны частоты примерно 80–110 Гц, для октокоптера — около 100 Гц в диапазоне 100–140 Гц. По результатам ДМА установлено, что введение МУНТ изменяет демпфирующие свойства ПКМ. Наибольшее значение tan δ среди наполненных образцов, изготовленных с применением УЗ-обработки, получено для ПКМ с концентрацией МУНТ 0,5 %: при частоте 100 Гц tan δ = 0,29. Полученные данные показывают, что ПКМ на основе ПДМС, модифицированный 0,5 % МУНТ, характеризуется выраженной способностью к рассеянию механической энергии при частоте 100 Гц, что позволяет рассматривать его в качестве демпфирующего материала.

УДК 678.8, 621.78

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ ЛИТЬЯ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА ПО КРИТЕРИЯМ ПРОЧНОСТИ И МОДУЛЯ УПРУГОСТИ

Говоров И.С.
Тульский государственный университет
E-mail: vanya.govorov.2001@mail.ru

Ключевые слова: литье под давлением, полиэфирэфиркетон, предел прочности, модуль упругости.

Метод литья под давлением термопластов характеризуется высокой производительностью и обеспечивает стабильное воспроизведение геометрических параметров, а также необходимую точность размеров готовых деталей. Объектом настоящей работы является анализ влияния технологических условий процесса литья под давлением — температурных режимов, скорости деформации и температуры пресс - формы на механические характеристики образцов из полиэфирэфиркетона (ПЭЭК).

Варьируемыми факторами в эксперименте служили температура пресс-формы и скорость деформации. Данные параметры рассматриваются как ключевые, поскольку именно они определяют особенности формирования надмолекулярной структуры полимера: от них напрямую зависят степень заполнения пресс - формы, характер протекания усадки и, как следствие, конечные прочностные свойства продукции. Температура формы задает скорость охлаждения расплавленной массы и итоговую долю кристаллической фазы, с которой напрямую связан комплекс механических характеристик материала. Скорость деформирования при течении расплава выступает критическим фактором, обуславливающим поведение материала в формующей полости. Чрезмерно высокие значения данного показателя способны инициировать сдвиговые эффекты и появление поверхностных артефактов (линии течения, очаги локального разрушения), тогда как недостаточная интенсивность деформации увеличивает вероятность преждевременного затвердевания полимера и образования недоливов по причине высокой температуры плавления ПЭЭК.

Экспериментальная часть исследования опиралась на методологию многофакторного планирования. С помощью программного пакета Minitab был реализован план Бокса – Бенкена, в рамках которого сформирована матрица из 15 опытов. В качестве управляемых факторов выступали температура пресс-формы и скорость деформационного воздействия, тогда как остальные технологические параметры (температура расплава, давление на стадиях впрыска и выдержки) оставались неизменными. Образцы изготавливали на термопластавтомате Mega tech H10/35. Для каждой из 15 серий проводили испытания на продольное растяжение с дальнейшей статистической обработкой полученных данных. Такой подход позволил количественно оценить влияние варьируемых режимов литья на механические характеристики изделий.

Полученные данные демонстрируют выраженную вариативность механических характеристик, что подтверждает чувствительность свойств полиэфирэфиркетона к изменению технологических параметров литья (температура формы и скорость деформации).

Предел прочности меняется в диапазоне 71,97–81,87 МПа, тогда как модуль упругости варьируется более значительно – от 2,46 до 6,41 ГПа. Выявленные различия обусловлены влиянием технологических факторов на процессы структурообразования ПЭЭК. При температуре формы 100 °C, меньшей, температуры стеклования полимера, охлаждение расплава происходит достаточно быстро, что ограничивает степень кристалличности, но не исключает её полностью. В испытании со следующими режимами литья (температура расплава 340 °C, температура формы 100 °C и скорость деформации 273,2 $с^{-1}$) низкая скорость сдвига и умеренная температура инициируют сдвиговую кристаллизацию, приводя к повышенной степени кристалличности .Это обеспечивает высокую прочность (81,87 МПа) –при умеренной жёсткости (4,13 ГПа). Напротив, в опытах с режимами литья (температура расплава 360 °C, температура формы 100 °C, скорость деформации 819,6 $с^{-1}$) высокая температура и интенсивный сдвиг приводят к формированию ориентированной кристаллической морфологии. Такая структура резко повышает модуль упругости (до 6,41 ГПа) за счёт армирующего эффекта ориентированных кристаллитов, однако одновременно приводит к некоторому снижению пластичности, что снижает предел прочности до 76,1–77,1 МПа. Оптимальным можно считать следующий режим литья: температура формы 100 °C, расплав 360 °C, скорость деформации 819,6 $с^{-1}$, обеспечивающий предел прочности 76,5 МПа и модуль упругости 6,4 ГПа. Выявленные зависимости позволяют назначать технологические параметры литья под давлением ПЭЭК, обеспечивающие требуемые эксплуатационные свойства изделий.

Благодарность
Работа выполнена в рамках Госзадания (номер задания FEWG-2024-0002).

УДК 66.071.6

АНАЛИЗ СЕЛЕКТИВНОГО ПОКРЫТИЯ НА ВЫСОКОПРОНИЦАЕМОЙ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНОЙ ПОДЛОЖКЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Голобоков Д.А., Кузнецов А.А.
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
E-mail: d.golobokov@ispm.ru

Ключевые слова: полиэфиримид, газоразделение, проницаемость, селективность, низкотемпературная плазма, композитные мембраны.

В последние десятилетия создание полимерных мембран для эффективного газового разделения стало одной из главных задач в химической инженерии и мембранном материаловедении. Известно, что высокоселективные полимеры имеют низкую проницаемость, тогда как высокопроницаемые полимеры отличаются низкой селективностью. В связи с этим исследователи стремятся найти материалы, которые обеспечивают компромисс между селективностью и проницаемостью. Одним из альтернативных подходов к разработке мембран с хорошими газоразделительными свойствами является создание бислойных композитных мембран, состоящих из тонкого слоя селективного полимера на проницаемой подложке. Этот метод позволяет объединить преимущества обоих материалов. Путем регулирования толщины селективного слоя можно достичь оптимального соотношения между проницаемостью и селективностью. При создании такой композитной полимерной мембраны важно обеспечить хорошую адгезию между слоями. Например, модификация полимерной пленки с помощью низкотемпературной плазмы может улучшить адгезию между проницаемой подложкой и селективным покрытием в мембране с многослойной архитектурой.

В настоящей работе в качестве проницаемой подложки был использован коммерчески доступный двухкомпонентный полидиметилсилоксановый компаунд (ПДМС) и полиэфиримид ULTEM 1000 – в качестве селективного слоя. Для формирования тонкого селективного слоя из полиэфиримида на модифицированной в тлеющем разряде постоянного тока ПДМС-плёнке использовали метод вращающейся подложки, позволяющий точно контролировать толщину нанесённого покрытия.

Методом дифференциального давления были определены зависимости от температуры коэффициентов газопроницаемости и свойства образцов для H_2, N_2, O_2, He, CO_2 и CH_4, а также при помощи уравнения Аррениуса рассчитаны кажущиеся энергии активации проницаемости этих газов. Приведён сравнительный анализ мембраны имеющей полиэфиримидный селективный слой и чистой силиконовой подложки. Показано влияние селективного слоя на газоразделительные характеристики композитной мембраны. А также при помощи модели сопротивлений оценены вклады плазма-модифицированного приповерхностного слоя и селективного полиэфиримидного покрытия.

Энергии активации проницаемости всех исследованных газов через ПДМС-подложки выше литературных данных, что, вероятно связано с большей степенью сшивки. После модифицирования ПДМС-подложки в тлеющем разряде постоянного тока контактный угол уменьшается с 110° до 30°, а потом постепенно увеличивается и достигает плато при значении около 60° через 5 дней. При это модифицирование приводит к снижению коэффициентов проницаемости и увеличению идеальной селективности мембраны. Из расчётов бислойной мембраны определено, что после модифицирования поверхности идеальная селективность модифицированного слоя и целой мембраны примерно равны. Это означает, что модифицирование в тлеющем разряде постоянного тока не способствует ухудшению свойств мембраны.

Нанесённое полиэфиримидное покрытие имеет толщину 550±50 нм. Идеальные селективности трёхслойной мембраны схожи с идеальными селективностями плёнки на основе ULTEM 1000 для следующих пар газов: O_2/N_2, CO_2/N_2, CO_2/CH_4; при этом в парах с малыми молекулами (H_2/N_2, H_2/CO_2, He/N_2) трёхслойная мембрана демонстрирует значения, превышающие верхнюю границу Робсона. Из расчётов для трёхслойной мембраны видно, что селективный слой имеет меньший коэффициент проницаемости, чем предсказывает модель сопротивлений. Это отличие может быть связано со структуризацией полимерных молекул, как на поверхности, так и в объёме полиэфиримидного покрытия.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, номер темы FFSM2024-0005.

УДК 544.6.018.47-036.5

ИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ: ВЫЯВЛЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗЕЙ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА, МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Головачева А.А.[1, 2], **Казарина О.В.**[1, 2]
[1] *Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*
[2] *Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева*
E-mail: a.golovachiova@yandex.ru

Ключевые слова: ионные полимеры, диоксид углерода, ионная жидкость, полимеризованные ионные жидкости, сверхсшитые полимеры, циклические карбонаты, гетерогенный катализ.

В современных условиях развития химической промышленности особую значимость приобретают функциональные материалы, способные совмещать несколько свойств в рамках одной системы. В этом контексте ионные соединения – прежде всего ионные жидкости и их полимерные аналоги рассматриваются как перспективная основа для создания таких материалов. Наличие ионных групп обеспечивает возможность целенаправленно управления химическим составом активных центров за счёт подбора катион-анионной пары, а также введения функциональных заместителей. Это позволяет создавать материалов с настраиваемыми характеристиками, включая полярность, гидрофильность, наличие кислотно-основных центров и каталитическую активность. В связи с этим разработка мультифункциональных полимеров, объединяющих сорбционные, каталитические и структурно-механические характеристики, является одним из приоритетных направлений современной полимерной химии. Перенос концепции ионных жидкостей в полимерную матрицу привёл к созданию полимеризованных ионных жидкостей (ПИЖ), сочетающих химическую природу ионных жидкостей с механической устойчивостью и стабильностью твёрдых материалов. Однако для большинства ПИЖ характерна ограниченная удельная поверхность и недостаточно развитая пористая структура, что может снижать эффективность процессов массопереноса и ограничивать доступность активных участков в гетерогенных реакциях.

Результатами работы является установление закономерностей формирования структуры и функциональных свойств ионных полимеров на основе 1-винилимидазола (рис. 1), а также выявление взаимосвязей между их составом, морфологией и адсорбционно-каталитическими характеристиками в реакции конверсии CO_2. Получены 2 типа ионных полимеров, различие которых заключается в содержании ионного компонента и значениях удельной площади поверхности: (а) полимеры с высоким содержанием ионного компонента (2–4 ммоль/г) и умеренной площадью поверхности (8–22 $м^2$/г), а также полимеры с более низким содержанием ионного компонента (до 2 ммоль/г) и высокой удельной площадью поверхности (85–460 $м^2$/г). Ионные полимеры показывают высокую каталитическую конверсию эпихлоргидрина: значения TOF = 19–54 для ИП и 25-61 для ИСП.

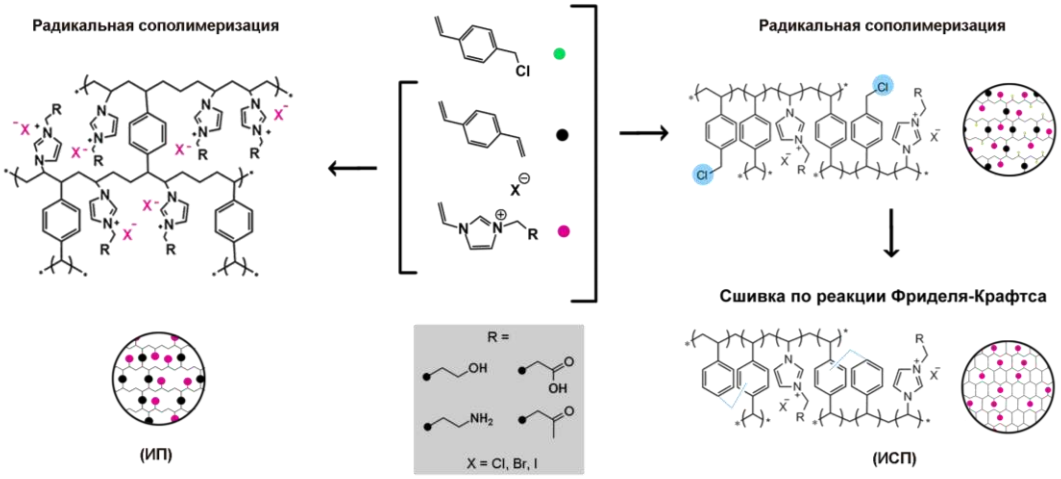


Рисунок 1. Схема синтеза ИП и ИСП

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

УДК 678.742:628.477.6:66.097.3:553.61

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Головин С.Н., Фурда Л.В., Лебедева О.Е.
Белгородский государственный национальный исследовательский университет
E-mail: golovin_s@bsuedu.ru

Ключевые слова: полипропилен, термокаталитическая деструкция, спектроскопия ЯМР.

Пластики, вследствие ряда весьма полезных свойств, присущих им, нашли широчайшую область применения в самых разных сферах современной жизни. Однако, огромные объёмы их производства, низкая биоразлагаемость и сложность переработки сделали пластиковое загрязнение серьёзной проблемой, представляющей опасность как для окружающего мира, так и человеческого общества. Существует несколько подходов к решению данной проблемы, но именно переработка пластиков, несмотря на все связанные с ней трудности, рассматривается как наиболее перспективный способ противодействия их дальнейшему накоплению.

Важным и востребованным способом утилизации пластиковых отходов остается термокаталитическая деструкция. Например, данный метод может применяться для переработки полипропилена, как первичного, так и его отходов, с целью получения альтернативных видов топлива. Результаты некоторых исследований показывают, что плотность, вязкость и теплотворная способность пиролизных масел полипропилена сравнима с соответствующими параметрами стандартов бензиновых и дизельных топлив. Катализатором процесса деструкции могут выступать различные глинистые материалы.

Одним из наиболее информативных и востребованных методов изучения органических соединений и их смесей является спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Метод имеет обширную область применения и весьма активно применяется, например, для исследования нефти и продуктов её переработки, в том числе легких фракций и топлив, а также состава пиролизных масел, полученных из различного растительного сырья. Вследствие определенной схожести продуктов термокаталитической деструкции пластиков, таких, как полипропилен, с бензиновыми и дизельными топливами, для их анализа и характеризации применяются аналогичные подходы и методы.

Спектроскопия ЯМР ^{1}H наиболее распространенный метод, который предоставляет весьма полезную информация о составе получаемых пиролизных масел. Для упрощения интерпретации удобно разделить шкалу химического сдвига на несколько областей, в которых сигналы от наблюдаемых ядер соответствуют определенным структурным элементам и функциональным группам. Интегрирование сигналов этих областей может быть использовано для расчета определенных характеристических показателей, главным образом, относительного содержания парафинов, олефинов и ароматических углеводородов, а также степени ветвления («изопарафиновый индекс») и исследовательского октанового числа. Для более детального изучения применяются методы ЯМР ^{13}C и двумерной спектроскопии (COSY, HSQC).

Целью данной работы был анализ продуктов термокаталитической деструкции полипропилена методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса. В качестве катализаторов деструкции были использованы три различных глинистых материала, а именно – каолин, бентонит и иллит. Эксперименты по деструкции полипропилена проводили с использованием реактора проточного типа, где полимер и катализатор находились в неподвижном слое в токе аргона при постепенном подъеме температуры и последующем термостатировании при температуре 450°C.

Продукты термокаталитической деструкции полипропилена были исследованы методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса, как одномерными (^{1}H, ^{13}C), так и двумерными (COSY и HSQC). Спектры регистрировали с помощью ЯМР-спектрометра Agilent 400 MR, резонансная частота для ядер ^{1}H – 400 МГц, для ^{13}C – 100,6 МГц. Образцы катализатов растворяли в дейтерохлороформе. Обработка спектров спада свободной индукции проводилась с использованием программного обеспечения MestReNova.

Из анализа спектров ЯМР можно сделать вывод о том, что разложение ~~пленок~~ полипропилена на глинистых материалах приводит к образованию сложной смеси углеводородов, которая преимущественно состоит из парафинов; доля олефинов и ароматических соединений в ней не слишком значительна. Рассчитаны некоторые интегральные показатели. Получаемые продукты можно рассматривать как сырье для нефтехимической промышленности.

Благодарность
Исследование выполнено в рамках ГЗ FZWG-2026-0007 "Изучение основ химической переработки вторичных пластиков в ценные химические компоненты (мономеры, вторичную нафту, другие органические соединения)".

УДК 544.6.018.47-036.5

ПОРИСТАЯ ПОЛИМЕРНАЯ МАТРИЦА НА ОСНОВЕ 4-ВИНИЛПИРИДИНА, КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ СОЗДАНИЯ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ИОННЫХ СИСТЕМ

Головкина А.И. [1], Головачева А.А. [1, 2], Казарина О.В. [1, 2]

[1] Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
[2] Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
E-mail: golovkina.anastasiya.2003@mail.ru

Ключевые слова: полимерные матрицы, функционализация, ионные полимеры, диоксид углерода, каталитическая реакция, эпоксиды, циклокарбонаты.

Ионные полимеры (ИП) представляют собой класс перспективных функциональных материалов, сочетающих структурную гибкость органических полимеров и уникальные свойства ионных соединений. Ключевой особенностью ИП является наличие заряженных центров, включенных в полимерную матрицу (ПМ), что обеспечивает формирование регулируемой ионной структуры, высокую полярность, а также возможность тонкой настройки химических и физико-химических свойств за счёт выбора функциональных групп и противоионов. Благодаря этим свойствам ИП широко используются в мембранных технологиях, электрохимических устройствах, процессах газоразделения, а также в системах очистки от токсичных примесей, тяжёлых металлов и органических загрязнителей. Перспективным направлением является переработка возобновляемых и дешевых ресурсов в ценные продукты. Высокая химическая стабильность и возможность многократного использования делают их особенно востребованными в экологических технологиях.

ИП синтезируются по реакции кватернизации ПМ, структура которых может быть сформирована различными мономерами. Перспективным мономером является 4-винилпиридин (4-ВП), характеризующийся высокой реакционной способностью и доступностью, а также способностью формировать функциональные полимерные системы с азотсодержащими центрами. В настоящей работе рассматривается синтез ИП на основе 4-ВП, предназначенных для улавливания CO_2 и его каталитического превращения в циклические карбонаты (ЦК) различного строения. Для сорбции CO_2 необходима пористая сетчатая структура, В данной работе такая структура формируется путём сшивания макромолекул 4-ВП дивинилбензолом (ДВБ). Ключевым фактором является баланс между плотностью ионных (каталитических) центров и характеристиками пористой структуры, который достигается за счёт оптимального соотношения мономеров.

В результате проведённого исследования синтезирован ряд ПМ с различным соотношением 4-ВП:ДВБ, охарактеризованных комплексом физико-химических методов. Установлено, что оптимальный баланс между пористостью и количеством ионных центров достигается при соотношении 4-ВП:ДВБ = 2:1. Оптимальная матрица была функционализирована алкилгалогенидами с образованием ИП, которые были охарактеризованы тем же комплексом методов. Термогравиметрический анализ (ТГА) показал, что ПМ стабильны до 350 °C, тогда как ИП сохраняют стабильность до 250 °C, что позволяет рассматривать их в качестве катализаторов для процессов, протекающих в данном температурном диапазоне. Развитая пористая структура (удельная площадь поверхности более 100 $м^2 \cdot г^{-1}$) подтверждена методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 K, а содержание ионных центров - элементным анализом (ЭА).

Каталитические свойства синтезированных ИП исследованы в реакции взаимодействия CO_2 с эпихлоргидрином (ЭХГ) и другими эпоксидами. В реакции с ЭХГ все ИП показывали высокие значения конверсии (более 85%) и селективности (более 98%). Установлено влияние структуры эпоксидного субстрата на протекание каталитического процесса. Максимальная сорбция CO_2 составила 50 $мл \cdot г^{-1}$, что свидетельствует о перспективности разработанных ИП как многофункциональных систем для улавливания и химической трансформации CO_2.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Программы стратегического академического лидерства "Приоритеты 2030" Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

УДК 54.067

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ PET-RAFT ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Головкина М.А., Власова А.О., Зайцев С.Д.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: golovkinamaria@mail.ru

Ключевые слова: PET-RAFT полимеризация, тетрафенилпорфирин цинка, хитозан, кремниевые пластины, полимерные щетки, модификация.

Модификация поверхности полимерными покрытиями представляет собой универсальный метод изменения поверхностных свойств органических и неорганических объектов при сохранении их объемных характеристик. Такая модификация широко востребована в производстве многофункциональных материалов для различных областей, включая микроэлектронику, биотехнологию, нанокомпозиты, а также для создания противообрастающих и противотуманных покрытий. Однако физически адсорбированные покрытия характеризуются слабой адгезией и низкой устойчивостью к внешним воздействиям. Альтернативой выступают полимерные щетки — тонкие слои из полимерных цепей, ковалентно закрепленных одним концом на поверхности. Такая структура обеспечивает высокую стабильность покрытия и точный контроль межфазных свойств.

Хитозан — природный биоразлагаемый полимер, применение которого ограничено низкой растворимостью при нейтральных и щелочных pH, а также хрупкостью. Кремниевые подложки повсеместно применяются в микроэлектронике, фотонике и сенсорных системах благодаря доступности и отработанной технологии производства. Однако их практическое использование ограничено высокой гидрофильностью, склонностью к неспецифической адсорбции и химической нестойкостью в ряде сред.

Для улучшения этих характеристик данные поверхности можно модифицировать синтетическими полимерами с помощью метода PET-RAFT полимеризации.

PET-RAFT полимеризация — метод контролируемого синтеза полимеров, основанный на совместном использовании фотокатализатора и агента обратимой передачи цепи (RAFT-агента). Важными достоинство метода являются возможность проведения процесса под действием видимого света и в присутствии кислорода воздуха, что позволяет проводить полимеризацию без предварительного вакуумирования или продувки инертным газом. Это открывает перспективы для экологически безопасного и высокоселективного синтеза полимерных материалов с точно заданными молекулярно-массовыми характеристиками.

Целью работы является использование PET-RAFT полимеризации как универсального инструмента для модификации поверхностей различной природы — органической (хитозан) и неорганической (кремний) — путем прививки синтетических полимерных цепей.

1) Модификация хитозана:

Хитозан функционализировали RAFT-агентом 4-циано-(додецилтиокарбонотиоил)тиопентановой кислотой (CDTPA) для создания активных центров, обеспечивающих контролируемую прививку по механизму PET-RAFT. Процесс PET-RAFT полимеризации проводился в присутствии фотокатализатора тетрафенилпорфирин цинка (ZnTPP) в растворе диметилсульфоксида (DMSO) для метакрилатов с различными углеводородными радикалами. Соотношение реагентов составляло: V(M):V(DMSO)=1:1 и [M]:[RAFT]:[ZnTPP]=200:1:0.01. Инициирование проводилось с использованием желтого (580-600 нм) света. Полученные полимерные образцы очищали трехкратным переосаждением. Эффективность прививки мономеров к хитозану определялась при помощи ИК-спекторскопии.

2) Модификация кремниевых пластин:

Кремниевые пластины обрабатывались хромовой смесью (10 г $K_2Cr_2O_7$ в 100 мл H_2SO_4) при температуре 55 °C в течение 2 недель для получения на поверхности гидрокси-групп. Затем пластины выдерживали в растворе 3-(триметоксисилил)пропилметакрилата (TMSPM) в безводном толуоле (0,1 мл на 25 мл) при 45 °C в течение 12 ч для введения двойных связей на поверхность. Полимеризацию проводили с метилметакрилатом (MMA) и фторированным мономером 2,2,3,3,3-пентафторпропилметакрилатом (ПФПМА) при соотношение компонентов [M]:[CDTPA]:[ZnTPP] = 200:1:0,01 и объемном соотношении V(MMA):V(DMSO) = 1:1. Образцы облучали в желтом (580–600 нм) и зеленом (500–520 нм) диапазонах в течение 3 ч, дополнительно применяя металлическую сетку для локального экранирования. После завершения полимеризации пластины промывали в ацетоне на шейкере в течение 3 часов с пятикратной заменой растворителя. Эффективность прививки оценивали методами смачивания и сканирующей электронной микроскопии.

Контролируемый характер полимеризации на обеих подложках подтверждали анализом молекулярно-массового распределения методом гель-проникающей хроматографии.

УДК 517.972.7; 539.3; 621.9; 685.382

КОМПЬЮТЕРНЫЙ ИНЖИНИРИНГ И 3D ПЕЧАТЬ ПЕРСОНАЛИЗИРОВАННЫХ КУЛЬТЕПРИЕМНЫХ ГИЛЬЗ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ УПРУГИХ МОДУЛЕЙ РАСХОДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО СКОРОСТЯМ ВОЛН РЭЛЕЯ-ЛЭМБА

Голуб М.В.[1], Арсенов М.А.[1], Канищев К.К.[1], Дорошенко О.В.[1], Еремин А.А.[1], Шилько С.В.[2]
Дзуцев Г.А.[3], Октябрьская А.М.[3], Кучумов А.Г.[1,4]
[1] Кубанский государственный университет
[2] Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого Национальной академии наук Беларуси
[3] ООО «Орто-Маркет»
[4] Научно-технологический университет «Сириус»
E-mail: m_golub@inbox.ru

Ключевые слова: культеприемные гильзы, 3D-печать, полимерные материалы, упругие модули, виброметрия, волны Рэлея-Лэмба.

Для применения аддитивных технологий изготовления конструкций ответственного назначения, в том числе средств протезирования, необходима информация о физико-механических, в частности, упругих, свойствах используемых полимерных материалов в исходном виде и в составе готового изделия. Поскольку многие конструкции подвергаются не только статическим, но и динамическим нагрузкам, а определяемые деформационные характеристики пластиков зависят от применяемой процедуры измерений (стандартизованного испытания на статическое растяжение; резонансного метода, основанного на определении собственных частот; ультразвуковой диагностики с регистрацией объемных упругих волн и т.п.), особый интерес представляет развитие неразрушающих методов контроля упругих характеристик, применение которых возможно не только на стандартных образцах, но и непосредственно на готовых изделиях. К числу таких методов можно отнести использование волн Рэлея-Лэмба, дисперсионные характеристики которых существенного зависят от механических свойств материала волновода, в котором они распространяются.

Указанным методом в работе определены упругие модули ряда полимерных материалов, используемых в аддитивных технологиях, среди которых PET, ABS, PLA, ASA, HIPS и SBS, в том числе содержащие наполнители в виде меди, угле- и стекловолокон. Дисперсионные зависимости получены лазерной доплеровской виброметрией образцов в виде прямоугольных пластин, изготовленных методом FDM-печати. Обратная задача по определению модуля Юнга и коэффициента Пуассона решена с применением усовершенствованного метода «обучения без учителя», основанного на вычислении матрицы Грина посредством преобразования Фурье и минимизации разности теоретических и экспериментальных значений скорости волны. Сопоставление результатов диагностики на основе анализа распространения волн Рэлея-Лэмба с данными механических испытаний на растяжение показало хорошее соответствие, подтверждающее достоверность предложенного подхода для всех исследованных полимерных материалов.

Полученная информация о модулях упругости основных расходных полимерных материалов, используемых при FDM-печати элементов ортопедических изделий, позволяет внедрить современные цифровые и аддитивные технологии изготовления культеприёмных гильз для протезирования нижних конечностей вместо применяемого в настоящее время трудоемкого способа формования посредством гипсовых слепков. Приведены примеры цифровых моделей и деформационно-прочностных расчетов культеприёмных гильз, напечатанных из полимерных материалов, позволяющие выявить причины, по которым пациенты принимают или отклоняют те или иные конструкции таких изделий. В качестве входных данных для расчета использованы уточненные значения упругих модулей, полученные разработанным диагностическим методом на основе анализа волн Рэлея-Лэмба. Выполнены численные эксперименты, включающие в себя статический анализ, моделирующий взаимодействие внутренней поверхности гильзы с культей, и моделирование деформационного отклика при динамических нагрузках, соответствующих различным фазам движения (ходьбы), исследование влияния толщины стенки и структуры композита на податливость культеприемной гильзы. Анализ расчетного распределения контактных давлений с учетом мнения пациентов позволяет рекомендовать материал и конфигурацию гильзы в зависимости от морфологии культи и массы пациента. Полученные модели могут быть интегрированы в специализированное программное обеспечение, обеспечивая переход от эмпирического подбора к предиктивному проектированию и повышая эффективность 3D-печатных медицинских изделий.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда, ООО «Орто-Маркет» в рамках проекта № НТИП-25.1/8.

УДК 547.721

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ФУРАН-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Голышева А.Н.[1], Колыхалов Д.А.[1], Гуров Д.С.[1], Николаева И.В.[1], Карлинский Б.Я.[1, 2]
[1] *Тульский государственный университет, ТулГУ*
[2] *Институт органической химии им. Зелинского, РАН, ИОХ РАН*
E-mail: nastyagolysheva2000@yandex.ru

Ключевые слова: возобновляемая биомасса, фуран, клик-химия, катализ.

Химия фуранов многогранный подход к решению экологических проблем посредством разработки устойчивых материалов и возобновляемых источников энергии. Интеграция биополимеров способствует экологической устойчивости, а также прокладывает путь для инновационных решений различных индустриальных проблем, в том числе и со стороны медицины.

Поскольку полученные ранее полимерные материалы не обладали значительным потенциалом, то в данной работе исследование проводили с применением двух подходов. Один из которых — это внедрение в структуру гибкого полиалкиленового линкера, встроенного между структурными фурановыми фрагментами. Другой подход состоял в прямом смешении исходных реагентов, без предварительной модификации фурановой основы. В работе показан синтез новых возобновляемых материалов на основе фурановых производных, с применением реакции CuAAC. Оптимизированы условия получения, а также определены основные физико-химические свойства. Показана возможность применения полученных материалов в качестве основы для катализаторов.

Для оценки каталитической активности синтезированных систем Ni/полимер была выбрана модельная реакция восстановления нитробензола до анилина. Реакция протекает за 2 часа при 40–50°C с почти 100% выходом независимо от использования 5 или 7 экв. $NaBH_4$. Из литературных данных известно, что восстановление нитробензола до анилина может протекать по двум основным маршрутам: прямому (через нитрозобензол и фенилгидроксиламин) и конденсационному (через азоксибензол, азобензол и гидразобензол). В научной литературе широко обсуждаются случаи реализации одновременно двух механизмов в зависимости от природы катализатора и условий реакции. Классические исследования, например, на скелетном никеле Raney показывают, что процесс часто идет через образование азоксибензола, в то время как на платиновых или палладиевых системах доминирует прямой маршрут. Отметим, что использование нашего катализатора позволяет реализовать два пути одновренно, что подтверждается детектированием ряда продуктов при помощи ГХ-МС. Первый путь, типичный для Ni, Pt катализаторов, включает в себя образование таких продуктов как: нитрозобензол, фенилгидроксиламин. По второму пути, предположительно конкурентному, происходит образование азоксибензол, азобензол, гидразобензол. По окончании реакции оба пути приводят к образованию анилина, со 100 % селективностью.

Реализация гибридного механизма, подтверждённого данными с ГХ-МС, достаточно интересное явление, так как первый путь (основной) часто требует более активных/благородных металлов. Несмотря на то, что никель традиционно склонен к конденсационному пути, наши условия (соотношение Ni/полимер, избыток $NaBH_4$) способствуют быстрой гидрогенолизацией интермедиатов. Мы утверждаем, что в данной системе имеют место оба механизма. Доминирует прямой путь на поверхности наночастиц никеля, обеспечивая высокую скорость превращения нитробензола. Параллельно реализуется конденсационный путь с образованием микроколичеств азоксибензола, который, однако, в условиях избытка восстановителя и активной поверхности также быстро превращается в анилин, не накапливаясь в реакционной смеси.

В целом, катализаторы серии D (полученные из полимера на основе 2,5-диформилфурана) показывают более высокую активность по сравнению с соответствующими аналогами серии O (полученные из полимера на основе 5,5'-[оксибис(метилен)]бис-2-фурфурола) (D-4 > O-4, D-6 > O-6, D-10 > O-10), что подчёркивает влияние используемого фурана на конечные каталитические свойства. Для всех образцов, за исключением наиболее активных D-4 и O-4, наблюдается чёткая положительная зависимость активности от повышения температуры и увеличения количества восстановителя.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РНФ (грант № 25-13-20010) и поддержана правительством Тульской области.

УДК 678.325.5

АНАЛИЗ СОСТАВА ОСТАТОЧНОГО НОНИЛФЕНОЛА

Горбуличев А.В., Шехавцова Т.Н.
Воронежский филиал НИИ синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева»
E-mail: gorbulichev76@mail.ru

Ключевые слова: нонилфенол, антиоксидант, фракционный состав, хроматография.

Различные изделия на основе каучука широко применяются в народном хозяйстве. В виду того, что с течением времени их качество ухудшается, для повышения долговечности полимерных материалов используются различные антиоксиданты, в том числе ВС-1а.

В воронежском филиале ФГБУ «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева» ведется разработка новых методов синтеза этого антиоксиданта. Одним из методов контроля этого синтеза является определение содержания остаточного нонилфенола. Также содержание остаточного нонилфенола определяется для контроля качества конечного продукта.

Применяемый нонилфенол является сложной смесью различных изомеров, и изменение его состава может оказать влияние на точность определения. В ходе синтеза различные фракции нонилфенола могут вступать в реакцию с разной интенсивностью. В данной работе изучалось изменение фракционного состава остаточного нонилфенола в процессе синтеза антиоксиданта ВС-1а.

В лаборатории ВФ ФГУП НИИСК проводился анализ содержания остаточного нонилфенола в ходе синтеза антиоксиданта ВС-1а, по методике, разработанной в Воронежском филиале научно-исследовательского института синтетического каучука.

Пробу антиоксиданта растворяли в толуоле. Условия выполнения измерений: колонка капиллярная длиной 30 м, внутренним диаметром 0,53 мм, толщиной фазы 1 мкм, жидкая фаза Carbowax 20M, температура испарителя 240 ^{0}C, начальная температура колонки 30 ^{0}C, далее подъем температуры со скоростью 5 ^{0}C/мин, конечная температура колонки 220 ^{0}C, температура детектора 240 ^{0}C, расход газа-носителя (аргон) 20 мл/мин, деление потока 4.

При хроматографическом определении содержания нонилфенола в антиоксиданте для расчета концентраций использовали метод внутреннего стандарта. Для определения состава веществ использовали метод внутренней нормализации.

Таким образом мы проводили дополнительный анализ хроматограмм, полученных при определении содержания нонилфенола в ходе синтеза ВС-1а. Из анализа можно сделать следующие выводы:

Фракционный состав нонилфенола в процессе синтеза антиоксиданта ВС-1а претерпевает изменения, степень которых определяется как исходным распределением фракций, так и методом синтеза. Наиболее реакционноспособными являются основные компоненты, тогда как легкие фракции вступают в реакцию с меньшей активностью, и их содержание, как правило, снижается не более чем вдвое. Тяжелые фракции, напротив, практически не расходуются и могут образовываться в ходе синтеза. При их образовании к конечному моменту реакции суммарное содержание тяжелых компонентов превышает совокупное содержание основных и легких фракций. В отсутствие образования тяжелых компонентов по мере расхода основной фракции наблюдается рост массовой доли легких фракций, и к концу синтеза их содержание оказывается выше содержания основной фракции.

В ходе синтеза не наблюдалось существенных изменений фракционного состава нонилфенольных фракций: количество регистрируемых компонентов в большинстве случаев оставалось постоянным. По завершении процесса содержание легких компонентов в целевом антиоксиданте, как и в исходном нонилфеноле, находилось в интервале от 4 до 8. В основной фракции, независимо от ее первоначального состава, к конечному моменту синтеза фиксировался только один компонент. Количество тяжелых фракций в синтезированном антиоксиданте не превышало трех.

Таким образом, при контроле синтеза антиоксиданта ВС-1а имеет смысл учитывать не только общее содержание остаточного нонилфенола, но и его фракционный состав. В имеющихся на сегодняшний день методиках определения содержания остаточного нонилфенола данный вопрос практически не учтен.

УДК 543.42:539.16:636.085

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОЗЫ И УСЛОВИЙ γ-ОБЛУЧЕНИЯ НА СОСТАВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП ОВСЯНЫХ ОТРУБЕЙ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Горбунова М.А., Федулин С.С., Демидов С.В., Малков Г.В., Аллаяров С.Р.
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН
E-mail: mflute2008@yandex.ru

Ключевые слова: γ-облучение, овсяные отруби, ИК-спектроскопия.

Несмотря на высокую питательную ценность овсяных отрубей, их использование в кормопроизводстве ограничено микробиологическим загрязнением, что обуславливает необходимость применения эффективных способов обеззараживания. γ-облучение - перспективный способ дезинфекции, но он может вызывать нежелательные изменения в составе биополимеров.

Цель работы заключалась в оценке влияния дозы (500–2000 кГр) и атмосферы γ-облучения (воздух, вакуум) на структурные изменения в овсяных отрубях методом ИК-спектроскопии.

Образцы отрубей облучали на установке «Гамматок-100» (^{60}Co, мощность дозы 1.4 Гр/с) при 30°C в атмосфере воздуха (ВЗ) и вакуума (ВК). ИК-спектры регистрировали в диапазоне 600–4000 см$^{-1}$ с применением приставки НПВО. Для количественного анализа интенсивности полос нормировали на полосу валентных колебаний групп CH_2.

ИК-спектр контрольных образцов отрубей (не облученных) представляет собой суперпозицию полос полисахаридов (3302, 1074, 1019 см$^{-1}$), белков (1646 см$^{-1}$ - Амид I, 1538 см$^{-1}$ - Амид II) и липидов (1740, 2924, 2854, 3011 см$^{-1}$). Показано, что условия облучения определяют характер радиационно-химических превращений. В среде ВЗ уже при дозе 500 кГр наблюдается исчезновение полосы 3011 см$^{-1}$ (ненасыщенные жирные кислоты), что свидетельствует о разрушении липидов. С последующим ростом дозы облучения увеличивается относительная интенсивность полос поглощения валентных колебаний групп C=O (1740 и 1646 см$^{-1}$) и C-O-C (1019 см$^{-1}$), указывая на окислительную деструкцию. Фиксируются низкочастотный сдвиг полосы сложноэфирных карбонильных групп C=O с 1740 до 1713 см$^{-1}$ (превращение сложных эфиров в карбоновые кислоты или альдегиды) и высокочастотный сдвиг полосы поглощения валентных колебаний групп OH с 3302 до 3337 см$^{-1}$ (ослабление водородных связей). Наблюдается снижение соотношения Амид I/Амид II (1646/1538 см$^{-1}$), что свидетельствует о денатурации и окислительной деструкции белков. В среде ВК наблюдается значительно более высокая радиационная стойкость образцов. Характеристическая полоса полиненасыщенных жирных кислот (3011 см$^{-1}$) регистрируется вплоть до дозы 1000 кГр и исчезает при дальнейшем увеличении дозы облучения, указывая на деструкцию полиненасыщенных связей в липидах. Интенсивность карбонильных полос растет незначительно, сдвиги полос выражены слабо, а соотношение Амид I/Амид II остаётся стабильным. Визуально образцы, облученные в атмосфере ВК, сохраняют исходную структуру до 1000 кГр, тогда как в атмосфере ВЗ потеря твердости и хрупкость наблюдаются уже при 500 кГр. Полосы поглощения, характерные для лигнина (848, 760, 705 см$^{-1}$) остаются практически неизменными в обеих средах, что указывает на высокую радиационную устойчивость ароматического компонента.

Из ИК-спектров следует, что γ-облучение овсяных отрубей в среде ВК позволяет минимизировать изменения функционального состава биополимеров. В отличие от этого, обработка в среде ВЗ вызывает окислительную деструкцию липидов, белков и углеводной матрицы, что может приводить к ухудшению кормовой ценности продукта.

Таким образом, с точки зрения сохранения качества сырья, предпочтительным режимом дезинфекции овсяных отрубей является γ-облучение в среде ВК в диапазоне доз 500–1000 кГр.

Благодарность
Работа выполнена по теме Государственного задания FFSG-2024–0007 №124013000722-8 и 075-00296-26-00 с использованием УНУ «Гамматок-100 ФИЦ ПХФ РАН».

УДК 541.64:547.241.543(422+51)

ЛИНЕЙНЫЕ ОЛИГОМЕРНЫЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ АРИЛОКСИФОСФАЗЕНЫ

Горелова П.В., Бредов Н.С.
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
E-mail: gorelowapolina@yandex.ru

Ключевые слова: линейные фосфазены, олигомеры, трихлорфосфазодихлорфосфонил.

В настоящее время химия фосфазенов представляет собой широкую быстро развивающуюся область, которая имеет множество возможностей для технологических разработок. Практическое использование соединений данного класса определяется уникальностью их гибкого фосфоразотистого скелета, который при наличии соответствующих органических заместителей у атомов фосфора обладает значительной термо- и фотоокислительной стабильностью. В зависимости от природы органических заместителей свойства фосфазеновых олигомеров и полимеров могут варьироваться в схожем ключе, характерном для родственных классов элементоорганических соединений – олиго- и полисилоксанов. Наличие функциональных групп в органических заместителях у атомов фосфора открывает возможности использования таких функционализированных фосфазенов в медицине (стоматологические композиты, регенеративная инженерия, доставка лекарств), при получении термостойких и огнезащитных материалов, топливных элементов и аккумуляторов, а также в качестве экстрагентов редкоземельных элементов.

Важным аспектом общей стратегии синтеза линейных функционализированных фосфоразотистых соединений является получение промежуточного линейного хлорфосфазена. В настоящее время разработаны несколько способов получения олиго- и полидихлорфосфазенов, каждый из которых требует особых условий и имеет как некоторые преимущества, так и недостатки, зачастую, играющие критическую роль при дальнейшем получении на их основе функционализированных фосфазенов реакциями нуклеофильного замещения атомов хлора на органогруппы. Одним из таких методов является термическая поликонденсация трихлорфосфазодихлорфосфонила (ТХДФ), $Cl_3P{=}N{-}POCl_2$, осуществляемая при 250-290°C с образованием олиго- или полидихлорфосфазенов. Преимуществами данного процесса является возможность контроля молекулярной массы получаемых продуктов за счет обратимости реакции и количества выделяемого низкомолекулярного соединения и сравнительно низкая склонность к побочным процессам с участием концевых групп. При температурах 250-270°C в течение 1–3 часов были получены линейные олигомерные гомологи ТХДФ с длиной цепи от 6 до 20 фосфазеновых звеньев. Эффективность протекания процесса поликонденсации оценивали по изменению характера ^{31}P ЯМР спектров, в которых наблюдалось постепенное снижение интегральных интенсивностей сигналов в областях –3 и –10÷–12 м.д., соответствующих исходному ТХДФ, и появление сигнала в области –18 м.д., относящегося к дихлорфосфазеновому звену, с последующим увеличением его интенсивности в ходе процесса.

Синтез стабильных олигомерных органоксифосфазенов осуществляли реакцией нуклеофильного замещения в присутствии арилатов натрия ArONa различного строения, в том числе содержащих функциональные группы для последующих модификаций. В качестве вводимых арилоксизаместителей были выбраны феноксигруппы (PhO), 4-аллил-2-метоксифенокси- (EugO) и метил-4-карбоксифеноксигруппы (ParO). Полученные в избытке указанных арилатов натрия олигоорганоксифосфазены обладали стабильностью в присутствии влаги и температурах свыше 100°C. Для анализа состава и строения полученных олигомеров, а также оценки их молекулярно-массовых характеристик использовали ^{1}H, ^{31}P ЯМР спектроскопию и MALDI-TOF масс-спектрометрию. Полноту реакций нуклеофильного замещения оценивали по ^{31}P ЯМР спектрам продуктов, в которых наблюдался синглетный сигнал соответствующего олигоорганоксифосфазена в более сильном поле (по сравнению с исходным олигодихлорфосфазеном): δ_P = –20,0 м.д. (–$(PhO)_2P{=}N$–), –24,2 м.д. (–$(EugO)_2P{=}N$–), –24,7 м.д. (–$(ParO)_2P{=}N$–). ^{1}H ЯМР спектры подтверждали стабильность функциональных заместителей и отсутствие протекания побочных реакций. MALDI-TOF масс-спектры олигомеров свидетельствовали об образовании полностью замещенных олигомерных фосфазенов, количество звеньев в которых согласуется с расчетным числом для хлоролигомеров, полученных реакцией поликонденсации. Кроме того, было обнаружено, что в условиях съемки масс-спектров при ионизации происходит отщепление ArO^- аниона в концевых фрагментах олигомерной цепи $(ArO)_3P{=}N$– и детектирование соответствующих фосфониевых катионов $^+P(OAr)_2{=}N$–. Эпоксидные олигофосфазены получали окислением аллилсодержащих олигомеров с EugO-группами под действием м-хлорнадбензойной кислоты в среде дихлорметана. Комплексный анализ эпоксидных олигомеров методами ^{1}H, ^{31}P ЯМР спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии, подтвердил образование оксирановых циклов в органических заместителях, а также аналогичное упомянутому выше фрагментирование олигомерных молекул с образованием фосфониевых катионов.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания, проект № FSSM-2024-0009.

УДК 539.42

КОМПОЗИТНЫЕ МИКРОКАПСУЛЫ ДЛЯ ИНКАПСУЛЯЦИИ РАЗРУШИТЕЛЯ ГЕЛЯ ГРП

Графская К.Н.[1], Соловьева В.А.[1], Калгаонкар Р.А.[2]
[1] *Арамко Инновейшнз*
[2] *Сауди Арамко*
E-mail: kseniia.grafskaia@aramcoinnovations.com

Ключевые слова: микрокапсулы, ядро-оболочка, гидравлический разрыв пласта, разрушители геля, окислители, инструментальное индентирование, механические свойства.

Гидравлический разрыв пласта (ГРП) используется для извлечения углеводородов из плотных коллекторов путем закачки под высоким давлением жидкости, содержащей проппант и загуститель. После раскрытия и заполнения трещины проппантом необходимо снизить вязкость жидкости для гидроразрыва, чтобы обеспечить высвобождение геля из углеводородсодержащего пласта и восстановление потока углеводородов. Для этой цели используются разрушители геля (РГ), чаще всего окислители. Ключевая задача заключается в предотвращении преждевременного действия РГ до завершения процесса распространения трещины и ее укрепления проппантом. Кроме того, важен перенос проппанта во время распространения трещины, поскольку преждевременное снижение вязкости может привести к перекрытию скважины фильтрами и снижению продуктивности. Для замедления процесса деградации геля было предложено эффективное решение: инкапсулирование РГ в жесткую, непроницаемую полимерную оболочку, которая разрушается под механическим сжатием во время усадки трещины, обеспечивая контролируемое высвобождение активного компонента. В нашей работе требовалость установить оптимальный состав полимерной оболочки капсулы, устойчивый к давлениям закачки, при этом разрушаемый при механическом воздействии проппанта в трещине. В настоящей работе представлены сравнительные результаты комплексного исследования механических свойств двух типов полимерных микрокапсул: микрокапсулы типа ядро-оболочка, содержащие в ядре разрушитель геля, инкапсулированного в оболочку из АБС-пластика (образец МК_АБС), и микрокапсулы с двойной оболочкой (образец МК_Акрил_АБС), состоящие из отвержденной внешней акриловой оболочки и матрицы акрилатного полимера, несущей микрокапсулы МК_АБС. Оба исследованных типа микрокапсул были синтезированы микрофлюидным методом, позволившим получить монодисперсные сферические частицы с контролируемым размером и структурой за счёт коаксиального течения фаз и последующего отверждения.

Морфологию и механические свойства изучали методами оптической профилометрии, инструментального индентирования на нанотвердомере и испытаниями на сжатие. Индентирование поверхности образца МК_Акрил_АБС в режиме многоциклового нагружения показало, что твёрдость в приповерхностном слое варьируется от 0,3 до 0,6 ГПа, модуль упругости составляет около 5 ГПа; с увеличением глубины значения стабилизируются на уровне 0,3 ГПа и 4 ГПа соответственно. На поперечных шлифах при максимальной нагрузке 10 мН средняя твёрдость составила 0,32 ± 0,19 ГПа, модуль упругости 4,8 ± 2,0 ГПа. Построенные карты распределения твёрдости и модуля упругости для образца МК_Акрил_АБС показали, что микрокапсулы МК_АБС, инкапсулированные в матрице акрилата, характеризуются твёрдостью около 0,05 ГПа и модулем упругости около 2 ГПа, тогда как полимерная матрица имеет твёрдость ≈0,4 ГПа и модуль упругости ≈5 ГПа.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. Образец МК_Акрил_АБС формирует композиционную структуру, в которой мягкие включения (твёрдость 0,05 ГПа) играют роль концентраторов напряжений, инициирующих хрупкое разрушение при достижении пороговой нагрузки. Среднее значение нагрузки разрушения 1,56 кг соответствует диапазону напряжений, реализуемых при усадке трещины ГРП, что подтверждает возможность контролируемого высвобождения окислителя. В отличие от этого, микрокапсулы МК_АБС, не имеющие внутренней неоднородности, деформируются пластически без разрушения, что подчёркивает важность архитектуры ядро-оболочка для достижения требуемого механизма срабатывания.

Таким образом, разработанные микрокапсулы с архитектурой ядро-оболочка на основе АБС-пластика и акрилата обладают механическими свойствами, обеспечивающими контролируемое разрушение под действием внешней нагрузки, что делает их перспективными для применения в жидкостях гидравлического разрыва пласта с целью регулируемого снижения вязкости.

УДК 519.6

РАЗМЕРНЫЕ ПЕРКОЛЯЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В КОМПОЗИЦИОННЫХ СТРУКТУРАХ

Грехов А.М., Еремин Ю.С.
Национальный исследовательский ядерный университет «НИЯУ МИФИ»
E-mail: amgrekhov@mephi.ru

Ключевые слова: композиционные материалы, континуальная перколяция, геометрическая анизотропия свойств.

Создание новых композиционных материалов - одно из фундаментальных направлений в современном материаловедении. Экспериментально и расчетными методами подтверждены нелинейные эффекты изменения свойств композиционных материалов при изменении концентрации, геометрии и размеров частиц внедренной фазы. Одна из ключевых характеристик, определяющих свойства таких композиционных материалов - это структура кластеров (областей) из внедренной фазы, которые при определенных условиях образуют перколяционный кластер. Однако, в большинстве фундаментальных и прикладных работ в области перколяций исследуют такие системы без учета влияния геометрии матрицы и ее размеров. Такой подход применим лишь при размерах матрицы существенно больше характерных размеров внедряемой фазы (в приближении большого количества частиц). При сравнимых размерах, геометрия матрицы начинает определять параметры кластеров, границы раздела компонент, что приводит к различию прогнозируемых и реальных свойств композиционных материалов. Например, возможен рост агломератов внедренных частиц, возникновение локальных напряжений, возникновение областей с неоднородной структурой и пр.

Согласно нашим исследованиям, ключевым фактором, качественно изменяющим параметры перколяционных структур, является соотношение геометрических размеров элементов системы. Мы провели моделирование систем с различной геометрией частиц и матрицы и описали наблюдаемые различия свойств таких композиционных структур в окрестности перколяционного перехода. Установлено изменение условий образования кластеров и их характеристик при различных диаметрах и длинах частиц с учетом влияния на параметры кластеров межфазного слоя, размеров и геометрии матрицы (переход от куба к пленке). Полученные результаты показывают, что изменение параметров взаимодействия матрицы с частицами влияет на агломерацию и возможна деградация перколяционной структуры. То есть в ограниченном пространстве с увеличением концентрации внедряемых частиц изменяются условия образования и свойства структуры кластеров. Особенно ярко, данные процессы наблюдаются в пленках. Анизотропия пространства приводит к образованию перколяонного кластера в определенных областях при низких концентрациях частиц, в то же время, на значительной части матрицы связанной структуры не формируется. Наше исследование объясняет наблюдаемое разнообразие эффектов, нестабильность свойств композиционных материалов, например, проницаемости жидкостей и газов в полимерных мембранах с частицами (МММ). Уменьшая толщину МММ, мы можем наблюдать ухудшение транспортных свойств при фиксированной концентрации частиц по сравнению с перколяционным кластером в более толстых пленках. При этом структурой такого материала можно «управлять» варьируя размеры матрицы, частиц и параметры взаимодействия.

Таким образом, учет геометрических характеристик, на наш взгляд важный фактор как фундаментальной, так и прикладной точек зрения при исследовании свойств композиционных структур (материалов). Необходимо учитывать разнонаправленные тенденции при изменении размера и концентрации частиц в матрице. Например, увеличение концентрации частиц и радиуса корреляции приводит к увеличению размера агломератов, образованию перколяционного кластера и переходу системы в гомогенное состояние. При этом, уменьшение размеров матрицы приводит к увеличению дисперсии вероятности образования перколяционного кластера при заданной концентрации и влияет на ожидаемое распределения кластеров по размеру.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке программы Приоритет 2030.

УДК 639.386.1

ПЕРСПЕКТИВА ПРИМЕНЕНИЯ ГЛУБОКО-ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ ВЫДЕЛЕНИЯ КОЛЛАГЕНА ИЗ ШКУРЫ ГИДРОБИОНТОВ

Грехнева Е.В., Гришаева К.Д., Ванина А.С.
Курский государственный университет
E-mail: grishaeva.kristina@bk.ru

Ключевые слова: коллаген, глубоко эвтектические растворители, кислотная экстракция.

Коллаген – является фибриллярным белком внеклеточного матрикса многоклеточных организмов, обеспечивающий структурную целостность соединительных тканей. Он представляет собой сложный полимер, мономерные звенья которого организованы в тройную спираль. Это придает материалу уникальные механические свойства и биосовместимость, однако межмолекулярные сшивки резко ограничивают растворимость тканей и требуют применения агрессивных экстрагентов.

Традиционные методы выделения коллагена часто сопровождаются деструкцией пептидных связей, снижением молекулярной массы и потерей нативной структуры полимера. В связи с этим актуален поиск новых растворителей, способных разрушать сетку нековалентных взаимодействий, не нарушая целостность полипептидных связей**.** Перспективным инструментом для этих целей могут стать глубоко эвтектические растворители (deep eutectic solvents - DES) на основе природных материалов, представляющие собой новый класс «зеленых» растворителей с широким профилем использований, в частности, для деликатной экстракции полимеров.

Целью работы является проведение сравнительной оценки эффективности экстракции коллагена из шкуры африканского сома (Clarias gariepilus) тремя системами в основе которых лежат: соляная кислота, лимонная кислота и глубоко эвтектический растворитель представляющий из себя смесь лимонной кислоты и фруктозы в мольных соотношениях 1:1 с добавлением небольшого количества воды. Основное внимание уделяется не только выходу коллагена, но и сохранению нативной структуры белка.

В ходе эксперимента установлено, что соляная кислота (HCl) вызывает гидролиз пептидных связей без стадии набухания, шкура полностью деструктируется в мутную взвесь низкомолекулярных фрагментов, а нативный коллагеновый гель не образуется. Данная система не пригодна для выделения коллагена.

Лимонная кислота как слабая органическая кислота обеспечивает более мягкий механизм и постепенное набухание дермы, но требует длительного времени обработки и сохраняет остаточной волокнистости (неразволокненная фракция 10%). Максимально возможная концентрация коллагенового геля, получаемого по данному способу, составляет 5,3% масс.

Иные результаты демонстрирует глубоко эвтектический растворитель. Он обеспечивает значительно более глубокое разволокнение (неразволокненная фракция 1,5%), повышает концентрацию коллагенового геля (8,6%). Принципиально важно, что растворитель сохраняет нативную тройную спираль коллагена, а также минимизирует потери белка, количественно удерживая его в фазе геля. Применение глубоко эвтектического растворителя позволяет сократить время обработки от 1,5 -2 раз.

Качество полученного коллагена оценивали физико-химическими методами анализа: ИК-спектроскопия (анализ проводили с помощью ИК-фурье спектрометра ФСМ 1201. Нашли следующие характеристические полосы поглощения: амид А – ок. 3400см$^{-1}$, амид В ок. 2950см$^{-1}$ (C-H); амид I – ок. 1650 см$^{-1}$ (C=O); амид II – ок. 1550см$^{-1}$ (C-N, C=O), 1450 см$^{-1}$(N-C-O); амид III – ок. 1340см$^{-1}$ (H-N-C)), дифференциальной сканирующей калориметрии (использовали прибор Therminal analyzer DTAS 1300 На спектре наблюдали широкий интервал температур (119-133), это говорит о неоднородном процессе разрушения. При 119° C идет разрушение наименее стабильных участков, а при 133° C завершение денатурации наиболее устойчивых молекул. Такой диапазон температур характерен для хорошо гидратированного или модифицированного фибриллярного коллагена) и спектроскопия кругового дихроизма (Регистрация спектров осуществлялась на спектрометре Chirascan-plus DMS (Applied Photophysicals). Для всех исследуемых образцов наблюдалась положительная полоса при длине волны 220-225 нм, что характерно для тройной спирали, и выраженная отрицательная полоса в районе 196–200 нм, типичная для структуры случайного клубка. Наличие положительной полосы с максимумом 222нм свидетельствует о сохранении нативной структуры выделенного концентрата коллагена).

Таким образом DES превосходит даже наиболее мягкий способ разволокнения лимонной кислотой по всем технологическим и структурным показателям и может рассматриваться как высокоселективный растворитель для получения нативного коллагена из рыбного сырья.

УДК 541.64

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА КОНВЕРСИЮ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В УСЛОВИЯХ ATRP

Громов Д.П., Гришин И.Д.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
E-mail: dgromovforjob@gmail.com

Ключевые слова: деполимеризация, метилметакрилат, радикальная полимеризация с переносом атома, металлокомплексный катализ.

Проблема утилизации отработанных полимерных материалов является одной из самых актуальных в области науки о полимерах. На текущий момент значительная часть полимеров не подвергается переработке и в конце своего жизненного цикла попадает в окружающую среду, где практически не разлагается и остается в неизменном виде долгие годы. Такое воздействие на экосистему Земли в большинстве случаев или однозначно негативное, или вовсе не поддается оценке. Большая часть современных коммерчески значимых мономеров являются продуктами нефтехимического синтеза, то есть получаются из невозобновляемых источников сырья – нефти и газа. Это порождает проблему исчерпания сырьевых источников. Несмотря на то, что в настоящий момент она не стоит так остро, на длинной дистанции человечеству потребуется найти новый источник сырья для производства мономеров.

Концепция «экономики замкнутого полимерного цикла» рассматривает в качестве такого источника сырья отработанные полимерные материалы. В ее рамках предполагается получение мономеров напрямую из отработанных полимеров по реакции деполимеризации и дальнейшее использование первых для получения новых полимерных материалов. Таким образом, решаются обе вышеописанные проблемы.

В настоящее время предложены эффективные стратегии деполимеризации для широкого спектра гетероцепных полимеров и сополимеров, основанных на реакционной способности связей C-O, C-N и O-N в основной цепи. Однако для гомоцепных полимеров, составляющих большую часть современных коммерчески значимых полимеров, на текущий момент, не предложено эффективных стратегий, которые были бы одновременно и энергоэффективными, и селективными по мономеру, что, в первую очередь, связано с высокой энергией активации реакции инициирования мертвой полимерной цепи. Из-за этого для установок пиролиза вполне типичны температуры порядка 300 °C и выше.

Решением данной проблемы может стать применение для деполимеризации методов, аналогичных методам, применяемым для контролируемой радикальной полимеризации, таких как Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) и Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer (RAFT). Данные методы отлично зарекомендовали себя для получения полимеров с узким молекуляроно-массовым распределением и сложной архитектурой. Но что гораздо важнее в контексте деполимеризации, данные процессы протекают в сравнительно мягких условиях и являются полностью обратимыми. В качестве их главного преимущества можно назвать меньшие энергии активации реакций инициирования «спящих» цепей, что теоретически должно привести к значительному снижению температуры реакции деполимеризации без снижения селективности по мономеру.

Настоящая работа посвящена изучению процесса контролируемой радикальной деполимеризации по механизму ATRP с использованием каталитической системы, состоящей из хлорида меди (I) и трис(2-пиридилметил)амина (ТПМА), в следующих растворителях: диметилсульфоксид, N,N-диметилформамид, метоксибензол. В качестве модельного полимера был исследован полиметилметакрилат. Реакции деполимеризации проводились в условиях дегазации в герметичной ампуле при температуре 130 °C в течение 4 часов каждая. Спустя определенные промежутки времени производилась разгерметизация ампул и отбор проб, после чего ампулы вновь дегазировались и реакцию возобновляли. Материал, полученный из проб, использовался для определения конверсии полимера методом ^{1}H ЯМР спектроскопии, доли «спящих» цепей методом MALDI ToF MS, а также изменения молекулярно-массового распределения относительно исходного методом ГПХ.

В результате данной работы получена конверсия полимера более 50% в пересчете на массу всего полимера и более 70% в пересчете на массу только «спящих» цепей при температуре всего 130 °C, определен наилучший растворитель для проведения деполимеризации по механизму ATRP среди исследованных.

Благодарности
Исследование выполнено при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

УДК 541.127.4:541.49

СОЗДАНИЕ ФОТОАКТИВНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ, УСТРОЙСТВ И МАШИН

Громов С.П.
НИЦ «Курчатовский институт»
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
E-mail: spgromov@mail.ru

Ключевые слова: *транс-цис*-фотоизомеризация, [2+2]-фотоциклоприсоединение, перенос заряда, непредельные соединения, краун-соединения, кукурбитурилы, молекулярный конструктор.

В настоящее время сформировалось новое направление в нанотехнологии «снизу вверх»: супрамолекулярная инженерия супрамолекулярных устройств и машин. Наиболее удобным способом управления супрамолекулярными системами, устройствами и машинами является свет, который можно легко регулировать как по длине волны, так и по количеству.

Нами предложен уникальный класс полифункциональных фотоактивных непредельных соединений. Выполнен большой цикл исследований по их синтезу, изучению закономерностей самосборки в супрамолекулярные системы, флуоресцентным и фотохимическим свойствам. На основе полученных результатов впервые разработан универсальный супрамолекулярный конструктор, позволяющий осуществлять сборку из ограниченного количества комплементарных непредельных (полиметиновых) и макроциклических соединений (краун-соединений, кукурбитурилов, циклодекстринов) с участием ионов металлов, водородных связей и стэкинг-взаимодействий фотоактивных супрамолекулярных систем заданной архитектуры с разнообразными свойствами. В рамках фактически одного класса соединений удается создать новые типы фотоактивных супрамолекулярных систем, устройств и машин, в которых можно реализовать все основные типы фотопроцессов.

Следует обратить внимание на большой прикладной потенциал проведенных исследований, поскольку они дают новую методологию построения материалов для органической и супрамолекулярной фотоники, что продемонстрировано прежде всего на примере создания практически значимых сенсорных и фотохромных материалов.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке фонда Российского научного фонда, грант №25-73-20016.

УДК 66.095.26-921

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ RAFT ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Гудкин А.В.[1], Крыгина Д.М.[2], Гостева А.А.[2], Окатова О.В.[2], Сивцов Е.В.[1]
[1]Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
[2]Филиал ПИЯФ НИЦ «Курчатовский институт» Институт высокомолекулярных соединений
E-mail: gudkinartur@gmail.com

Ключевые слова: 2-метил-5-винилтетразол, контролируемая радикальная полимеризация, обратимая передача цепи, термический анализ.

Соединения, содержащие в своей структуре тетразольный цикл, характеризуются широким спектром практического применения в медицине и технике. Тетразольный фрагмент выступает в качестве ключевого фармакофора при синтезе лекарственных веществ, включая антибактериальные и противовирусные субстанции. Тетразол также является ключевым структурным элементом различных энергонасыщенных композиций.

Винильные производные тетразола легко полимеризуются по радикальному механизму, образуя многофункциональные высокомолекулярные соединения. Такие полимеры обладают высокой стабильностью, энергоемкостью и легко образуют комплексные соединения с металлами. Гомополимер 2-метил-5-винитетразола (ПМВТ) используется в качестве активного связующего в твердых ракетных топливах. Также на основе ПМВТ были синтезированы эффективные газотранспортные мембраны.

Имеются литературные данные о синтезированном ПМВТ с большими молекулярными массами и коэффициентами полидисперности классической радикальной полимеризацией. Отсутствие контроля молекулярно-массовых характеристик может отрицательно сказываться на физико-механических свойствах полученных полимеров. Оптимальным решением является использование техники контролируемой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (RAFT полимеризация). Преимуществом данного метода является простота практической реализации и универсальность: он подходит для большинства винильных мономеров.

В настоящей работе методом RAFT полимеризации в присутствии 2-(((додецилтио)карбонотиол)тио)-2-метилпропановой кислоты (ДМП) были получены узкодисперсные (коэффициент полидисперности ≤ 1.3), композиционно однородные полимеры с заданными молекулярными массами в диапазоне от 10^4 до 1.5×10^5 с целью изучения термостабильности и теплофизических характеристик.

ДСК анализ выявил, что все образцы ПМВТ являются аморфными и демонстрируют чёткий переход стеклования при температурах 93–108 °C. Наблюдается чёткая монотонная тенденция: температура стеклования возрастает с увеличением молекулярной массы – от ~93–95 °C при ММ 25 000 до ~106–108 °C при ММ 150 000, что характерно для линейных аморфных полимеров. При этом рост замедляется при высоких молекулярных массах (свыше 100 000), что указывает на выход зависимости на плато, обусловленное уменьшением относительного вклада подвижных концевых групп.

Анализ на термическую стабильность показал, что разложение полимеров начинается при температурах 245–260 °C и достигает максимальной скорости в области 263–269 °C. При этой температуре происходит практически мгновенная потеря 89-95% массы образца. Таким образом, полимер демонстрирует предсказуемое термическое поведение, характерное для азотсодержащих гетероциклических полимеров, с потенциалом использования в системах, где важна контролируемая газогенерация или термостабильность при высоких температурах.

Продолжается изучение полимеров методами скоростной седиментации и поступательной диффузии для установления коэффициентов в уравнении Марка-Куна-Хаувика-Саккурада и формы макромолекулы в растворе.

Благодарность
Работа автора из ПИЯФ-ИВС выполнена в рамках государственного задания № 1023031700036-2-1.4.4

УДК 547.721

ПОЛУЧЕНИЯ МОНОМЕРОВ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ БИОМАССЫ SOLVENT-FREE МЕТОДОМ

Гуров Д.С.[1], Колыхалов Д.А.[1], Голышева А.Н.[1], Карлинский Б.Я.[1, 2]
[1] *Тульский государственный университет*
[2] *Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского, РАН*
E-mail: dmitriygurov2001@mail.ru

Ключевые слова: "зеленой химии", возобновляемая биомасса, solvent-free метод.

Использование возобновляемого растительного сырья для создания новых материалов является важным аспектом "зеленой химии". Поэтому идёт поиск альтернативных источников углерода для производства желаемых продуктов при минимальном потреблении ресурсов. Минимизация использования растворителей также имеет решающее значение. Это требует проведения эффективных реакций с минимальным расходом реагентов и, в идеале, без использования растворителей. Помимо использования возобновляемых ресурсов, минимизация воздействия на окружающую среду также требует применения современных и эффективных каталитических процессов. Эти процессы обеспечивают максимальную эффективность и селективность реакции при минимальном потреблении сырья для неизбежных побочных реакций. К числу таких подходов относятся клик-химия и реакции перекрестного связывания, которые широко используются для синтеза полимерных материалов, лекарственных препаратов.

В этом исследовании был продемонстрирован простой и доступный механохимический подход к синтезу фураниминов с алкиновыми фрагментами без использования растворителей. Из-за склонности этих соединений к олигомеризации даже при комнатной температуре в отсутствие какого-либо катализатора получение их в растворе невозможно. Поэтому единственным приемлемым вариантом является метод без использования растворителей, который позволяет получать эти продукты с высоким выходом и чистотой без необходимости тщательной очистки. Показатели демонстрируют экологические преимущества такого подхода, поскольку устраняется основной источник органических отходов. Снижение энергопотребления также играет значительную роль в повышении экологичности этих реакций, поскольку представленные синтезы не требуют охлаждения, нагрева, облучения и/или какого-либо другого воздействия, кроме механического измельчения исходных реагентов. Реакции, представленные в этой работе, не требуют сложного оборудования или мельниц высокого давления; все представленные реакции протекают с высоким выходом и селективностью даже при ручном измельчении в ступке. Полученные соединения могут быть использованы в качестве исходных материалов для получения высокостабильных полимеров с помощью различных каталитических реакций, таких как Cu(I) азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC), реакции Глейзера-Эглинтона-Хэя и Соногаширы. Структура и свойства этих материалов были предварительно исследованы с помощью инфракрасного инфракрасного анализа и исследований термостабильности с помощью TGA-DSC. Наличие экзотермических и эндотермических пиков указывает на множественные стадии фазовых переходов и процессов разложения, типичных для фурана и других гетероциклических полимеров. Также стоит отметить, что оба образца имеют остаточную массу выше 40% после нагрева до 850°C по данным TGA-анализа, что свидетельствует о высокой термической стабильности полученных материалов. Механохимический подход к синтезу фураниминов позволяет получать чистые продукты, не требующие дополнительной очистки. Эти продукты имеют потенциальное применение в различных областях, включая производство полимерных материалов.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РНФ (грант № 25-13-20010) и поддержана правительством Тульской области

УДК 544.773.432:665.931.7:678.744.72

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ И СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ НА ВОДОПОГЛОЩЕНИЕ И ДЕГИДРАТАЦИЮ КРИОГЕЛЕЙ ЖЕЛАТИН/ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Дабижа О.Н.
Филиал НИЦ "Курчатовский институт" – ПИЯФ – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
Забайкальский государственный университет
E-mail: dabiga75@mail.ru

Ключевые слова: криоструктурирование, степень набухания, гидрогели, желатин, ПВС, механическая активация.

Метод криополимеризации с окислительно-восстановительным инициированием является трудоемким и дорогостоящим. Использование быстрого и эффективного УФ- или γ-излучения показало лучшие результаты. Однако поиск новых технологических подходов к формированию макропористых структур с заданной гидрофильностью/гидрофобностью и сорбционными свойствами является актуальной задачей. В этой связи применение предварительной механической активации полимерных смесей для изменения их надмолекулярной структуры до стадии криогелеобразования изучено недостаточно. Гидрогель желатин/ПВС является перспективной основой для создания перевязочных материалов для ран, сорбентов, функциональных материалов.

Цель исследования – установить влияние времени механической активации и массового соотношения желатин:ПВС на кинетику водопоглощения и скорость дегидратации криогелей.

В работе применяли пищевой желатин марки П-11 (ГОСТ 11293-89, Россия) и поливиниловый спирт (степень полимеризации 1750±50, степень гидролиза 90 %, PVA 1799, Китай). Водные растворы с концентрацией полимеров 5 г/дл готовили из механоактивированных в вибрационном истирателе ИВЧ-3 (0, 1 и 3 минуты, мощность 1.5 кВт; частота колебаний 23.4 Гц) полимерных порошков с соотношениями Ж:ПВС = 67:33, 50:50, 33:67 и нагреванием до 85ºС с периодическим перемешиванием. Замораживание проводили при -12ºС/24 ч с последующим оттаиванием при 25ºС/3 ч, всего 4 цикла. Водопоглощение в дистиллированной воде оценивали методом гравиметрии, а дегидратацию – по потере массы при 25ºС.

С увеличением времени механоактивации от 0 до 3 мин степень набухания криогелей уменьшается. Снижение способности сетки удерживать воду, вероятно, связано с изменением структуры межмолекулярных связей или частичной деструкцией полимерных цепей. Для всех образцов отмечается рост степени набухания в течение первых 72 часов с дальнейшим замедлением. О релаксации полимерной сетки криогелей с преобладанием ПВС и эквимассовых составов может свидетельствовать небольшой спад водопоглощения после 96 часов с дальнейшим его повторным повышением. При одинаковом времени механоактивации (например, 0 мин) максимальное набухание достигается для состава желатин:ПВС 67:33, где к 192 ч степень набухания составляет 266%. Для состава 50:50 этот показатель равен 127%, а для 33:67 – лишь 74%. Установлено, что кинетика водопоглощения исследованных криогелей контролируется как диффузионными процессами, так и структурными перестройками полимерной сетки.

Наиболее быстро высыхают образцы с преобладанием ПВС – через 48 часов остается 9–14%, и ~1% к 72 часам. От первоначальной массы криогелей с преобладанием желатина остается 2–5 % к 72 часам, что указывает на удаление свободной и слабосвязанной воды. В случае эквимассовых составов Ж/ПВС к обозначенному времени остается 7, 2 и 1 % при времени механоактивации 0, 1 и 3 мин соответственно. Более легкому выходу молекул воды способствуют более развитая пористая структура и частичное разрушение водородных связей. Следовательно, управляя составом и варьируя время механоактивации, можно направленно регулировать скорость дегидратации криогелей желатин/поливиниловый спирт, что важно для их использования в биомедицине, пищевой промышленности и других областях.

Выявлено, что механоактивация может как усиливать, так и ослаблять регидратацию криогелей в зависимости от состава, что важно учитывать при целенаправленном регулировании их свойств. Степень набухания составов с преобладанием ПВС через 72 ч снижается с 1249 % (МА 0 мин) до 1092–1119 % (МА 1 и 3 мин). Вероятно, механическое воздействие приводит к частичной деструкции или уплотнению сетки, что снижает способность к набуханию.

Таким образом, применен метод твердофазной механоактивации (время обработки составляло 1 и 3 мин) для предварительной подготовки бинарных смесей желатин/ПВС с различным массовым соотношением компонентов (67:33, 50:50, 33:67) перед процессом криогелирования. Отсутствие химических сшивателей и использование механохимической технологии повышает биосовместимость и безопасность продуктов.

Благодарность
Исследование выполнено в соответствии с темой государственного задания в филиале НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС (1023033000122-7-1.4.3).

УДК 678.664

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ АРХИТЕКТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ИОНОМЕРОВ

Давлетбаева И.М., Сазонов О.О., Панов Н.М.
Казанский национальный исследовательский технологический университет
E-mail: davletbaeva09@mail.ru

Ключевые слова: полиуретановые иономеры, катион-проводящие каналы, первапорационные мембранны.

Иономеры являются перспективными материалами благодаря тому, что наличие ионных взаимодействий и их обратимая кластеризация обуславливают уникальный комплекс свойств. В отличие от традиционных полиэлектролитов с высокой плотностью заряда, иономеры содержат относительно небольшую долю ионогенных групп (обычно до 10–15 мол. %), ковалентно связанных с неполярной основной цепью. Вследствие термодинамической несовместимости полярных ионных пар и гидрофобного полимерного каркаса происходит микрофазовое разделение: ионные группы самоорганизуются в мультиплеты и более крупные кластеры, которые выступают в роли обратимых физических сшивок. Эта динамическая сетка, способная разрушаться и восстанавливаться под воздействием температуры, растворителя или механического поля, обеспечивает чувствительность иономеров к внешним стимулам и исключительные возможности для диссипации энергии при циклических нагрузках, а также облегчает смешиваемость с другими полярными или ионными полимерами для создания термодинамически совместимых смесей. Высокая энергия ассоциации и способность к перегруппировке ионных пар лежат в основе разработки самовосстанавливающихся покрытий и эластомеров, восстанавливающих целостность после повреждения без внешнего нагрева. Кроме того, иономеры служат эффективными матрицами для композитов и приводов (актуаторов) благодаря переносу ионов в электрическом поле, а также незаменимы в качестве материалов с эффектом памяти формы. Одной из важнейших сфер применения остается мембранная технология: иономеры используются для изготовления мембран для очистки воды и ионообменных мембран для топливных элементов и батарей. Ионные функции иономеров и их транспортные свойства определяются прежде всего тем, какой тип ионов (катионы или анионы) служат основой их функционализации.

В данной работе рассмотрены полиуретановые иономеры, получаемые с использованием в качестве полиольной составляющей аминоэфиров ортофосфорной кислоты (АЭФК) и полиизоцианатов как ароматической, так и алифатической природы. Проанализировано влияние содержания ионогенных групп и полифосфатных структур на электрофизические свойства соответствующих полиуретанов. Особенностью надмолекулярной организации АЭФК-ПУ является кластеризация ионогенных групп, приводящая к формированию катион-проводящих каналов. Введение карбоксилат-анионов в состав АЭФК путём дополнительного использования фталевого и янтарного ангидридов приводит к увеличению размера катион-проводящих каналов и росту подвижности положительно заряженных ионов в объеме модифицированных АЭФК-ПУ. В результате проводимость полиуретановых литий-ионных гелевых электролитов, полученных на основе увеличилась до 3.0×10^{-3} S $см^{-1}$ при 20 °C. Полиуретановый гель-электролит, полученный с использованием янтарного ангидрида, показал свою работоспособность в течение 150 циклов заряда-разряда. При этом, разрядная емкость в течение первых 30 циклов изменялась с 450 до 140 мА·ч/г, далее плавно снижалась до значения 82 мА·ч/г. Средний потенциал ячейки, начиная с 30 номера цикла, сохранялся на уровне 1,4 В.

Полиуретановые иономеры были исследованы в качестве паропроницаемых и первапорационных мембранных материалов. Установлено, что паропроницаемость и индекс первапорационного разделения для смесей изопропанол – вода возрастают с увеличением содержания ионогенных групп в составе материалов, что связано с процессами кластеризации фосфат-ионов. При этом гидрофильность полиоксиэтиленгликоля-400 (ПЭГ-400) в сочетании с наличием ионогенных групп в АЭФК-(3–5)-ПЭГ-400-ПУ усиливает диффузию молекул воды, обеспечивая значительно более высокие значения паропроницаемости и селективности по сравнению с мембранами на основе гидрофобного полиоксипропиленгликоля (ППГ-1000) АЭФК-(3–6)-ППГ-1000-ПУ. Полученные полиуретаны, характеризующиеся высокими прочностными показателями и термостабильностью, являются перспективными материалами для применения в качестве селективного слоя композитных мембран для первапорационного разделения водно-спиртовых смесей, причем их производительность возрастает по мере увеличения содержания ионогенных групп.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке фонда поддержке РНФ № 25–23–00003.

УДК 543.421

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВАХ

Давыдова Е.С., Курбатов В.Г., Тарасов А.Е.
ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН
E-mail: miss.kat-davydova@yandex.ru

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, методика определения, примеси катионов, атомно-абсорбционная спектрометрия.

Материалы, применяемые в микроэлектронике, должны соответствовать строгим требованиям по содержанию примесей. При изготовлении интегральных схем с нанометровыми размерами элементов используются реагенты с концентрацией металлических загрязнений на уровне 100 ppb и ниже. Присутствие даже следовых количеств металлов негативно сказывается на характеристиках полупроводниковых приборов: примеси могут растворяться в слое SiO_2, нарушать работу транзисторов, влиять на процессы термического окисления и сокращать время жизни носителей заряда. В условиях высокотемпературных обработок металлы способны диффундировать в объём кристалла, формируя уровни в запрещённой зоне, что приводит к увеличению токов утечки и снижению выхода годной продукции.

Целью работы являлась разработка и валидация методики количественного определения элементов (Fe, Cu, Na, Zn, K, Mn, Mg, Ca, B, Li, Al) в поверхностно-активных веществах методом атомно-абсорбционной спектрометрии.

Измерения выполнялись с использованием атомно-абсорбционного спектрометра с электротермической атомизацией в графитовой печи. Для определения содержания железа, меди, натрия, цинка, калия, марганца, магния, кальция и лития использовались графитовые печи без пиропокрытия. При определении алюминия и бора применялась печь с пиролитическим покрытием. В основе метода лежит регистрация оптической плотности атомного пара анализируемого элемента на резонансной длине волны с использованием лампы с полым катодом. Для компенсации фонового поглощения применялась зеемановская коррекция с переменным магнитным полем.

Сложность матрицы ПАВ и низкие концентрации определяемых компонентов обусловили выбор метода добавок в качестве основного аналитического подхода. Метод реализован как в расчётной форме (с использованием двух аликвот), так и графически — с построением зависимости сигнала от концентрации добавки и экстраполяцией к нулевому значению.

В ходе исследования проведена оптимизация температурных режимов графитовой печи, параметров дозирования пробы и состава химических модификаторов. Для каждого элемента получены градировочные характеристики, установлены пределы обнаружения и рабочие диапазоны концентраций.

Валидация методики включала оценку показателей точности, правильности, повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности 0,95. Результаты межлабораторных испытаний подтвердили воспроизводимость и надёжность разработанного метода.

Предложенная методика обеспечивает эффективный контроль содержания металлических примесей в ПАВ и может быть применена в системах промышленного контроля качества.

Благодарности
Работа выполнена по теме № FFSG-2024-0017 с использованием оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

УДК 678.4.04(043)

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОЛИИЗОПРЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФОСФОЛИПИДНЫМ КОНЦЕНТРАТОМ НА СТАДИИ СУШКИ

Дауылбек А.А., Рахматуллина А.П., Накып А.М.
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
E-mail: aidadauylbek@gmail.com

Ключевые слова: натуральный каучук, синтетический полиизопрен, фосфолипидный концентрат, реометрические свойства резиновых смесей, физико-механические свойства резин.

Отечественный синтетический каучук марки СКИ-3 (стереорегулярный полиизопрен) по химическому строению является ближайшим аналогом натурального каучука, однако существенно уступает последнему по ряду эксплуатационных характеристик, в частности по прочности вулканизатов и когезионной прочности невулканизованных смесей. Одним из перспективных направлений улучшения комплекса свойств СКИ-3 является его модификация фосфолипидным концентратам (ФЛК), которые в НК присутствуют в связанном виде и во многом определяют его уникальные физико-механические показатели.

Ранее было установлено, что наблюдаются улучшения в когезионной прочности резиновых смесей, условной прочности при растяжении и сопротивлении раздиру вулканизатов, что подтверждает эффективность проведенной модификации. Было установлено, что условная прочность резины при растяжении увеличивается при добавлении модификатора - фосфолипидного концентрата - на стадии дегазации в дозировке 5 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Величина прочности возрастает с 21,2 МПа до 23,7 МПа, что свидетельствует о положительном влиянии модификатора на физические характеристики резин. Эти результаты подчеркивают необходимость дальнейшего исследования и оптимизации состава резиновых смесей для достижения максимального повышения их эксплуатационных свойств.

В настоящей работе проведены исследования модификации каучука СКИ-3 ФЛК, вводимым непосредственно на стадии сушки полимеризата. Такой подход позволяет избежать дополнительной стадии смешения и обеспечивает равномерное распределение модификатора в полимерной матрице. В качестве объекта исследования использован полимеризат каучука (раствор каучука в изопентане), предоставленный ПАО «Нижнекамскнефтехим», с массовой долей сухого вещества 13,90 %. ФЛК представляет собой смесь фосфатидилхолина, фосфатидилэтаноламина и нейтральных липидов, выделенных из маслосемян подсолнечника. Предварительно до стадии сушки полимеризат подвергали водной дегазации с получением крошки каучука.

Отработка условий модификации проводилась на лабораторном пластикордере «Брабендер» - установке с перемешивающим устройством червячного типа, состоящей из двух последовательных камер: смесителя и экструдера. На первом этапе смешивали каучук (в виде сырой крошки) и фосфолипидный концентрат при температуре 80 °С и скорости вращения ротора 60 об/мин в течение 5 мин. Полученную смесь затем направляли в экструдерную зону, где проводилась термообработка при 220 °С.

Для всех полученных образцов определяли реометрические характеристики (минимальный и максимальный крутящий моменты, время начала вулканизации, оптимальное время вулканизации) на реометре MDR-3000. Физико-механические испытания вулканизатов проводили согласно ГОСТ 270-75. Когезионную прочность сырых резиновых смесей оценивали по ISO 9026:2007.

Важным критерием эффективности процесса модификации СКИ-3 фосфолипидным концентратом является когезионная прочность резиновых смесей, наполненных техническим углеродом.

Установлено, что введение ФЛК в количестве до 5 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука приводит к заметному улучшению технологических свойств резиновых смесей. В частности, когезионная прочность наполненных резиновых смесей возрастает с 0,45 МПа (немодифицированный СКИ-3) до 0,82 МПа, что на 80% выше исходного уровня.

Было установлено, что условная прочность резин при растяжении увеличивается при добавлении модификатора в дозировке 5 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Величина прочности возрастает с 21,2 МПа до 24,0 МПа, что свидетельствует о положительном влиянии модификатора на физико-механические характеристики композитов. Эти результаты подчеркивают необходимость дальнейшего исследования и оптимизации состава резиновых смесей для достижения максимального повышения их эксплуатационных свойств.

Таким образом, фосфолипидный концентрат является эффективным модификатором для СКИ-3, особенно при введении на стадии сушки полимеризата. Выявлена оптимальная дозировка: 5 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука.

УДК 53.09: 620.22

ПРИМЕНЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ КОНЦЕПЦИИ ПРОЧНОСТИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ИЗМЕНЕНИЯ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПКМ В РЕЗУЛЬТАТЕ КЛИМАТИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ

Двирная Е.В., Корниенко Г.В., Старцев О.В., Петров М.Г.
НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ
E-mail: admin@viam.ru

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, климатическое старение, кинетическая концепция прочности, долговечность, уравнение Журкова.

Полимерные композиционные материалы (ПКМ), прежде всего углепластики (УП) и стеклопластики (СП), нашли широкое применение в авиастроении благодаря сочетанию высокой прочности и жёсткости с низким удельным весом. Высокие требования к композитным материалам обусловлены присущей им чувствительности к факторам окружающей среды и изменчивости свойств. Композиционный материал должен иметь стабильные свойства в течение нескольких десятилетий, чтобы соответствовать требованиям к надежности. В данной работе для оценки для изучения изменения важнейших термодинамических и прочностных характеристик материала в ходе воздействия различных внешних факторов использована кинетическая концепция прочности. В соответствии с концепцией, по уравнению Журкова (1) можно определить долговечность материала, зная его активационные характеристики, такие как начальная энергия активации (U_0) и активационный объем (γ). Механические испытания при повышенных температурах и нагрузках позволяют получить основные сведения для проведения термоактивационного анализа (ТАА), который заключается в построении силовых зависимостей энергии активации разрушения и нахождении активационных констант.

Таким образом, целью данной работы является оценка изменения долговечности, определенной с помощью ТАА результатов испытаний на межслойный сдвиг при различных скоростях нагружения ПКМ, прошедших длительную экспозицию в разных климатических регионах РФ. Для исследования характеристик межслойного сдвига сравнивались стеклопластик (СП) ВПС-48/7781 и углепластик (УП) ВКУ-39 на основе одинакового расплавного связующего ВСЭ-1212, а также УП на основе клеевого препрега КМКУ-3м. Все исследованные материалы изготовлены в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ. Испытания образцов ПКМ на межслойный сдвиг методом короткой балки проводили при монотонном нагружении с постоянной скоростью перемещения в интервале $5 \cdot 10^{-3}$-5 мм/мин. Материалы проходили экспозицию сроком 6 лет в пяти климатических зонах РФ: Геленджик, Москва, Дальние Зеленцы, Владивосток, Звенигород.

ТАА результатов испытаний на межслойный сдвиг, проведенных при различных скоростях нагружения, позволил определить долговечность и параметр прочности (P_{sh}), который не зависит от скорости нагружения и температуры, а характеризует только состояние структуры материала и является обратной величиной активационного объема (γ). Результаты анализа показали, что наиболее значительное снижение P_{sh} и долговечности наблюдалось для материалов, подвергшихся атмосферным воздействиям на климатических станциях Геленджика и Владивостока, расположенных в прибрежных районах. Наименьшее изменение параметра прочности и долговечности, относительно исходных значений, наблюдалось в случае воздействия умеренного климата Звенигорода и Москвы. Влияние экспозиции образцов стеклопластика и углепластика на северной станции Дальних Зеленцов незначительно отличается от влияния климата Звенигорода и Москвы, несмотря на более низкие температуры, характерные для северного климата станции. В исходном состоянии стеклопластик ВПС-48/7781, продемонстрировал более высокое значение P_{sh}, чем углепластик ВКУ-39, изготовленный на том же полимерном связующем. Однако после экспозиции во всех климатических зонах большее снижение P_{sh} наблюдалось для стеклопластика, при этом углепластик продемонстрировал большую стойкость к воздействию климатических факторов. В случае КМКУ-3м наблюдается относительно низкая величина P_{sh} исходного материала, что предположительно следует из незавершенного процесса структурной релаксации полимерной матрицы.

Исследования прочностных свойств композитных материалов, представленные в этой статье, демонстрируют потенциал для изучения термодинамических процессов, вызванных структурными изменениями в материале в процессе старения. Полученные в результате ТАА характеристики продемонстрировали высокую чувствительность к воздействию различных климатических факторов на свойства материалов после атмосферных воздействий в различных климатических зонах.

Благодарность
Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 24-19-00009.

УДК 66.081.6:004.942:519.876.5:544.169

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН МЕТОДОМ НЕРАВНОВЕСНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Добровский А.Ю., Волгин И.В., Люлин С.В.
Санкт-Петербургский государственный университет
E-mail: aleksey_dobrovsky@mail.ru

Ключевые слова: молекулярная динамика, газотранспортные свойства, мембраны, полимеры.

Метод неравновесной молекулярной динамики (НМД) является перспективным для исследования газотранспортных свойств полимерных мембран. НМД позволяет воспроизводить экспериментальные условия, охватывая ключевые этапы транспорта газов в мембранах. До настоящего времени НМД применялась только к высокопористым полимерам, таким как PIM-1 (Liu, J., Jiang, J. 2019. J. Phys. Chem. C. 123(11). 6607), тогда как для исследования плотных мембран использовался метод равновесной молекулярной динамики. В отличие от этого, наше исследование впервые продемонстрировало возможность применения метода НМД для моделирования переноса газов в плотных полимерных мембранах, таких как полиимид Matrimid® 5218 и полисульфон. Основной задачей исследования являлась разработка нового подхода для создания начальных конфигураций полимерных пленок и исследование их газотранспортных свойств.

Компьютерное моделирование проводилось с использованием программного пакета GROMACS 2023.2. Полноатомные модели полимеров были разработаны с использованием силового поля GAFF, электростатические взаимодействия параметризовывали с помощью метода AM1-BCC. Методика подготовки системы включала четыре последовательных этапа: 1) сжатие системы, 2) мгновенное охлаждение системы до температуры 300 К, 3) отжиг, состоящий из 30 циклов быстрого нагрева и охлаждения в диапазоне температур от 300 до 1100 К, и 4) уравновешивание. В ходе моделирования мембрана располагалась в центре ячейки моделирования, а молекулы газа (CO_2 или CH_4) первоначально размещались с одной стороны мембраны для создания постоянного градиента парциального давления. Для его поддержания слева и справа от мембраны на протяжении всего времени микросекундного моделирования был разработан итеративный протокол удаления/вставки молекул газа.

Моделирование проводилось на нескольких системах, содержащих исследуемые полимеры и молекулы газов при различных парциальных давлениях для управления процессом диффузии газов. Коэффициенты растворимости были определены по полученным профилям сорбции. Результаты моделирования, полученные предложенным методом, продемонстрировали гораздо лучшее соответствие с имеющимися экспериментальными данными по сравнению со стандартным методом пробной вставки частиц Уидома.

Полученные результаты продемонстрировали применимость и высокий потенциал НМД для изучения газотранспортных свойств полимеров. Предложенный способ создания систем и метод расчета растворимости с помощью НМД позволил достичь не только качественного, но и количественного согласия с экспериментальными данными, что открывает дальнейшие возможности для прогнозирования транспортных свойств различных полимерных материалов.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по крупному научному проекту по приоритетным направлениям научно-технического развития (грант № 075-15-2024-553).

УДК 678

ДИФФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В НЕТКАНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Додина Е.П.[1,2], Ольхов А.А.[1,3], Маркин В.С.[3], Косенко Р.Ю.[3]
[1]Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова»
[2]Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН
[3]ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
E-mail: katerina_dodina@mail.ru

Ключевые слова: электроформование, нетканые материалы, полигидроксибутират, поливинилпирролидон, диффузия, сорбция паров воды, УФ-спектрофотометрия.

Композиционные материалы на основе полигидроксибутирата (ПГБ) и поливинилпирролидона (ПВП) представляют собой современное направление в создании биоразлагаемых и биосовместимых полимерных систем. Полигидроксибутират — это биоразлагаемый полиэфир, продуцируемый микроорганизмами, обладающий хорошей биосовместимостью, но имеющий недостатки — хрупкость и гидрофобность. Поливинилпирролидон, напротив, является гидрофильным полимером, способным образовывать комплексы с различными веществами. Комбинирование этих двух полимеров позволяет создавать материалы с уникальным сочетанием свойств.

Исследования волокнистых материалов на основе ПГБ и ПВП показывают, что соотношение компонентов является ключевым фактором, определяющим их структурно-динамические характеристики и, как следствие, функциональные свойства. Влияние состава распространяется и на транспортные свойства.

В настоящей работе проведено исследование сорбционной способности волокнистых нетканых материалов, полученных методом электроформования (напряжение 16,8-17,4 кВ, диаметр капилляра 0,2 мм, расстояние между электродами 20 см), на сорбционных вакуумных весах Мак-Бена с использованием кварцевой спирали с чувствительностью 1,36 мг/мм при температуре 25 С°.

Учитывая высокую гидрофильность ПВП, сорбционная способность увеличивается пропорционально содержанию ПВП. Механизм сорбции протекает последовательно: сначала молекула воды адсорбируется на поверхности волокна, затем происходит диффузия в объем и завершается физико-химическими взаимодействиями с полярными группами полимера.

Коэффициент диффузии водяного пара через исследуемые волокнистые материалы снижается по мере увеличения доли стеклообразного при комнатной температуре ПВП. Данный факт объясняется формированием более плотной структуры, ограничивающей проникновение молекул воды.

Рассматривая такие материалы в качестве системы доставки лекарственных препаратов, было проведено исследование по высвобождению модельного лекарственного средства - дипиридамола. Кинетику выделения дипиридамола исследовали спектрофотометрическим методом с использованием УФ-спектрофотометра Specord M 40 (Carl Zeiss, Германия) по стандартной методике. Аморфизация активного фармацевтического ингредиента и высокая удельная поверхность элетроспиннинговых материалов приводят к значительному повышению его скорости растворения и высвобождения, что открывает дальнейшие перспективы для систем контролируемой доставки лекарств.

Таким образом, волокна на основе ПГБ и ПВП представляют собой систему с регулируемыми в широких пределах свойствами. Изменяя соотношение гидрофобного кристаллизующегося ПГБ и аморфного гидрофильного ПВП, можно целенаправленно варьировать степень кристалличности, молекулярную динамику, характер межполимерных взаимодействий и, как следствие, гидрофильность, барьерные свойства и кинетику высвобождения лекарственных соединений. Сочетание биоразлагаемости и биосовместимости обоих полимеров с возможностью тонкой настройки эксплуатационных характеристик делает эти композиты перспективной платформой для создания биомедицинских изделий, включая раневые покрытия, матрицы для тканевой инженерии и системы доставки лекарственных средств.

Благодарность
Исследование проводилось с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования «Новые материалы и технологии» Института биохимической физики им. Эмануэля и Центра коллективного пользования Российского экономического университета им. Г.В. Плеханова.

УДК 541.64: 532

ЗАВИСИМОСТЬ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ НАНОКОМПОЗИТОВ ОТ ИЗВИЛИСТОСТИ ТРАЕКТОРИИ МОЛЕКУЛ ГАЗА-ПЕНЕТРАНТА

Магомедов Г.М.[1], Долбин И.И.[2], Долбин И.В.[3]
[1] *Дагестанский государственный педагогический университет им. Р. Гамзатова*
[2] *Российский государственный университет туризма и сервиса*
[3] *Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*
E-mail: i_dolbin@mail.ru

Ключевые слова: нанокомпозит, поликарбонат, графит, газопроницаемость, межфазные взаимодействия.

Процессы газопереноса для полимерных материалов играют существенную роль в случае их промышленного применения. Так, указанное свойство становится критическим при использовании этих материалов в качестве тары для пищевой промышленности, получении защитных пленочных покрытий для металлических изделий и т.п. Поскольку полимеры сами по себе обладают довольно высокой газопроницаемостью, то для ее снижения применяют ряд технологических способов и к наиболее распространенным методам следует отнести наполнение полимеров твердофазными частицами, т.е. применение полимерных композитов. Наиболее эффективными в этом отношении являются сильно анизотропные частицы с размерами в нанометровом интервале. Этот эффект исследовался достаточно широко и для его описания разработано несколько теоретических моделей.

Важную роль в процессе газопереноса для композитных материалов играют межфазные эффекты, которые можно количественно охарактеризовать структурным сродством нанонаполнителя и полимерной матрицы, определяемым степенью аффинности компонент нанокомпозита. Целью работы является структурная трактовка величины фактора извилистости и ее влияние на относительный коэффициент газопроницаемости нанокомпозитов полимер/2D-нанонаполнитель.

Структурное сродство нанонаполнителя и полимерной матрицы количественно можно охарактеризовать разностью фрактальных размерностей поверхности нанонаполнителя d_n и полимерной матрицы d_f, т.е. величиной разности Δd_f.

Были получены зависимости фактора извилистости τ от величины Δd_f^4 для нанокомпозитов поликарбонат/графит (ПК/Гр) и поликарбонат/термически восстановленный графен (ПК/ТВГ). Для обоих типов рассматриваемых нанокомпозитов зависимости $\tau(\Delta d_f^4)$ оказались линейными и показали увеличение τ по мере роста Δd_f, т.е. по мере ухудшения структурного сродства поверхности нанонаполнителя и полимерной матрицы, причем эти зависимости очень сильные – в четвертой степени. Это означает, что полученная форма зависимости предполагает более сильное влияние структурного фактора Δd_f на относительный коэффициент газопроницаемости по сравнению с содержанием нанонаполнителя $\varphi_н$.

Отметим хорошее соответствие полученных экспериментально и рассчитанных теоретически величин τ – их среднее расхождение составляет 7 %.

Таким образом, было определено существенное влияние структурного фактора, а именно, аффинности компонент, на процессы газопереноса для нанокомпозитов полимер/2D-нанонаполнитель. Это влияние усиливается по мере повышения дисперсности и снижения размеров агрегатов нанонаполнителя. При полном структурном сродстве компонент нанокомпозитов их относительная газопроницаемость определяется только содержанием нанонаполнителя, а снижение указанного сродства, характеризуемое ростом параметра Δd_f, приводит к уменьшению коэффициента газопроницаемости нанокомпозита по сравнению с этим показателем для матричного полимера. Полученные результаты показали, что основным фактором снижения газопроницаемости нанокомпозита относительно матричного полимера являются эффекты на межфазной границе полимерная матрица-нанонаполнитель.

УДК 678.8

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИБРИДНОГО ПКМ, ИЗГОТАВЛИВАЕМОГО СОВМЕСТНЫМ ФОРМОВАНИЕМ СЕМИПРЕГА И ПРЕПРЕГА С РАЗЛИЧНЫМИ ТЕРМОРЕАКТИВНЫМИ СВЯЗУЮЩИМИ

Донецкий К.И., Караваев Р.Ю., Мельников Д.А., Ткачук А.И., Бойчук А.С., Лонский С.Л.
Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
E-mail: doneckijki@viam.ru

Ключевые слова: гибридный полимерный композиционный материал, вакуумное формование, препреги, семипреги, пористость, прочность, трещиностойкость

В настоящее время использование в высокотехнологичных отраслях промышленности полимерных композиционных материалов (ПКМ) становится всё более повсеместным. Так, например, при изготовлении корпусной детали авиационного двигателя, проведено опробование семипрега углепластика разработки НИЦ КИ-ВИАМ, показавшее возможность изготовления изделия с высокими физико-механическими свойствами. С учётом того, что в конструкции корпуса для исключения возникновения электрохимической пары необходимо обеспечить разделение используемого углепластика от его металлических частей, необходимо использование дополнительного изолирующего слоя из стеклопластика. Проведено изготовление образцов такого гибридного материала и исследование его физико-механических свойств для подтверждения качества совместимости угле- и стеклопластика ввиду использования различных связующих в их составах.

В состав используемого семипрега входит разработанное нами расплавное эпоксидное связующее марки ВСЭ-68, однако серийно, для изделий АД в настоящее время применяется, разработанный в ВИАМ и поставляемый на авиационные предприятия препрег стеклопластика на основе иного эпоксидного связующего марки ВСЭ-1212, который и был выбран в качестве изолирующего слоя. Использование этого стеклопрепрега обуславливался в первую очередь схожей с семипрегом температурой отверждения, что предполагало возможность их совместного формования в одном технологическом пакете. Значение исходных вязкостей используемых связующих в семипреге и препреге близки, и их изменение в процессе формования незначительно, кроме того связующие обладают близкими прочностными характеристиками и одинаковой итоговой температурой доотверждения - 180^0С, что обеспечивает проведение совместного формования этих материалов.

Для понимания процессов, происходящих на поверхности зон расслоения гибридного материала, проведено исследование её микроструктуры, путём исследования поверхности торца на шлифах и самого расслоения, полученного после проведения испытаний. Выявлено, что связующее полностью проникает в межслоевое пространство, на границе между стеклопластиком и углепластиком дефектов в виде пор, непроклеев, трещин не обнаружено.

Также рассмотрена граница взаимодействия – углепластик – стеклопластик, механическая прочность расслоения (трещиностойкость) гибридного материала и взаимодействие различных связующих в этой зоне. Исследованием микроструктуры поверхности расслоения гибридного ПКМ выявленно, что разрушение происходит в основном по матрице вблизи границы раздела с углеродными волокнами и сопровождается обрывом самих волокон, что говорит о комбинированном адгезионно-когезионном характере разрушения. Показано, что сочетание двух связующих обеспечило более высокую трещиностойкость на границе совмещения двух материалов относительно углепластика, являющегося основным в конструкции корпусной детали авиационного двигателя.

Исключительно важным критерием как качества изготовления ПКМ, так и критерием его долговечности и успешной эксплуатации является наличие воздушных включений в структуре отформованного материала – пор. По результатам исследования показано, что объёмная доля пор в гибридном ПКМ не превышает 0,2%.

Таким образом, использование двух материалов, изготовленных с использованием различных связующих марок ВСЭ-68 и ВСЭ-1212 при их совместном формовании, обеспечивает получение низкопористого гибридного ПКМ, причём связующие полностью заполняют межслоевое пространство, а на границе между стеклопластиком и углепластиком дефекты в виде непроклеев или трещин отсутствуют. Применение стеклопрепрега в качестве функционального электроизолирующего слоя корпусной детали авиационного двигателя вполне реализуемо. Использование материалов схожих по вязкостным характеристикам, составу и режиму переработки, но при этом имеющих некоторые структурные различия, обеспечивает изготовление бездефектного гибридного ПКМ.

УДК 678.01:615.45:616.21

НОВЫЕ БИОПОЛИМЕРНЫЕ ПЛАТФОРМЫ ДЛЯ ТАРГЕТНОЙ ДОСТАВКИ ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНЫХ АГЕНТОВ В ОТОЛОГИИ

Дубашинская Н.В.[1], Журавский С.Г.[2], Скорик Ю.А.[1]
[1] *Филиал Петербургского института ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» – Институт высокомолекулярных соединений*
[2] *Национальный медицинский исследовательский центр имени В.А. Алмазова*
E-mail: dubashinskaya@gmail.com

Ключевые слова: биополимеры, дексаметазон, преднизолон, полимерные конъюгаты, отологическая доставка.

Ковалентное конъюгирование противовоспалительных агентов с биополимерами представляет собой эффективную стратегию повышения биодоступности и снижения токсичности терапии кортикостероидами. В работе синтезированы системы доставки дексаметазона и преднизолона на основе гиалуроновой кислоты (180 кДа) и хитозана (15, 37, 60 кДа). Использование различных линкеров и методов активации (включая метод Штеглиха, фосфорамидный, карбодиимидный) позволило получить набор соединений с амидными, эфирными, фосфорамидными и гидразоновыми связями, что обеспечило регулируемую скорость гидролиза и программируемое высвобождение лекарственного средства. По данным спектроскопии ЯМР, степень конъюгирования составила от 2 до 6%. Введение гидрофобных стероидных структур в гидрофильные цепи биополимеров привело к самосборке полученных производных в стабильные субмикронные частицы (400–900 нм, ζ-потенциал |25–33| мВ) с pH-зависимым профилем высвобождения. Полученные конъюгаты показали высокую противовоспалительную активность на линии клеток THP-1 (линия моноцитарного лейкоза человека). Важно отметить, что при терапии острой акустической травмы (крысы линии Wistar) конъюгаты на основе хитозана превзошли по эффективности стандартные препараты. Благодаря аффинности к рецепторам CD44 и эффекту накопления, данные биополимерные платформы перспективны для таргетной терапии заболеваний внутреннего уха.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 25-75-20013, https://rscf.ru/project/25-75-20013/).

УДК 541.64:539.3:532.135

ВЫСОКОВЯЗКИЕ И ТЕРМОСТАБИЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ В ПОРОШКОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Дудка Д.В., Малкин А.Я.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
E-mail: dudka@ips.ac.ru

Ключевые слова: высоконаполненные суспензии, порошковая технология, полимерные матрицы, реология; инженерные полимерные материалы.

СВМПЭ и представленные в работе инженерные полимеры демонстрируют уникальный комплекс эксплуатационных свойств, но практически не способны течь или требуют высоких температур переработки, что делает классические методы литья под давлением и экструзии малоэффективными или недоступными. В данной работе рассматривается возможность переработки инженерных термостабильных и высоковязких полимеров методом порошкового формования на примере сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), полифениленсульфида (ПФС) и термотропного ароматического сополиэфира.

В качестве альтернативы классическим для полимерных материалов методам предложена адаптация порошковой технологии: формование изделий из суспензий полимерного порошка в низковязком связующем при температурах существенно ниже температур плавления целевых полимеров с последующим удалением связующего и спеканием. Для реализации такого подхода разработано низкомолекулярное водорастворимое связующее на основе смеси полиэтиленгликоля, полиэтиленоксида и цетилстеарилового спирта, обеспечивающее полное смачивание частиц СВМПЭ, ПФС и сополиэфира, высокие степени наполнения (не менее 40 об. %) а также предложен комбинированный двухстадийный метод удаления связующего — селективное водное растворение и низкотемпературный термический дебиндинг. Показано, что при температуре 40 °C за 7 часов из изделий вымывается до 90–92 масс. % водорастворимой фазы без разрушения структуры заготовки и последующий температурный дебиндинг при 250 °C в течение часа позволяет удалить оставшуюся часть связующего, тогда как использование классического связующего на основе полиэтилена требует температур выше 380-400 °C и приводит к риску деструкции полимера. Реологические исследования суспензий порошков СВМПЭ, ПФС и сополиэфира в водорастворимом и «классическом» связующих выявили неньютоновский характер течения и соизмеримые значения модулей хранения и потерь, что указывает на сочетание вязкого течения и пластических деформаций, обеспечивающих устойчивое заполнение формы при температурах на 100 °C и более ниже температур плавления стандартных матриц.

Предложена методика, позволяющая адаптировать существующую порошковую технологию керамических и металлических материалов на инженерные полимерные материалы. Для термотропного сополиэфира предложен комбинированный подход по получению изделий методами порошкового литья с последующей твердофазной постполиконденсацией, что подтверждает возможность получения изделий предложенными методами из слабо текучих или нетекучих материалов.

Физико-механические испытания изделий, полученных методом порошкового формования из СВМПЭ, ПФС и сополиэфира, показали, что плотность, модуль при сжатии и твердость по Шору достигают не менее 80% от значений, приведенных в литературе для аналогичных материалов, переработанных классическими технологиями. Таким образом, адаптация порошковой технологии с использованием специально разработанного водорастворимого связующего и, для термотропного сополиэфира, подхода с твердофазной постполиконденсацией демонстрирует принципиальную возможность получения изделий сложной геометрии из СВМПЭ, ПФС и термотропного сополиэфира с сохранением их характерного комплекса эксплуатационных свойств и снижением энергоемкости переработки.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке РНФ, грант №23-69-10001.

УДК 541.64:532.72

МОДИФИКАЦИЯ ХИТОЗАНА НАНОЧАСТИЦАМИ TiO_2, Ag, Cu, ZnO ПРИ РАЗРАБОТКЕ БИОРАЗЛАГАЕМОЙ ПЛЕНКИ ДЛЯ УПАКОВКИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Думина И.С., Саломатина Е.В., Смирнова О.Н., Смирнова Л.А.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
E-mail: ev2367@gmail.com

Ключевые слова: хитозан, наночастицы диоксида титана, прочность, биоразлагаемость, антибактериальная активность, упаковка.

Обострение экологических проблем, вызванных накоплением пластиковых отходов, привело к активному развитию исследования в области биоразлагаемых материалов, прежде всего — упаковочных. Одним из перспективных полимеров для этих целей является хитозан (ХТЗ) — возобновляемый природный полисахарид, обладающий биосовместимостью, способностью к биодеградации, бактериостатичностью и выраженными пленкообразующими свойствами. Вместе с тем для практического применения ХТЗ требуется его модификация, направленная на снижение хрупкости при изгибе. Значительный потенциал в этом отношении демонстрируют наночастицы диоксида титана (TiO_2), которые, помимо повышения прочности, должны придавать материалу фотоактивные свойства при УФ- воздействии. Расширения функциональных возможностей пленок при действии видимого света с целью разработки пленок, обеспечивающих пролонгированный срок хранения продуктов, можно достичь путем введения в его состав наночастиц Ag, Cu или ZnO.

В работе наночастицы TiO_2 были синтезированы золь-гель методом с использованием изопропоксида титана в среде изопропилового спирта. Предложен подход, позволяющий регулировать размер наночастиц TiO_2 в диапазоне от 50 до 600 нм и получать TiO_2 анатазной полиморфной модификации. Нанодисперсии вводили в водно-кислотные растворы ХТЗ, который выполнял функцию эффективного стабилизатора. Далее их совмещали с нанодисперсиями Ag, Cu или ZnO, синтезированными *in situ* в растворах ХТЗ из соответствующих прекурсоров, где размер наночастиц составляли 60, 142 и 92 нм соответственно. Из полученных многокомпонентных смесей методом испарительного литья формовали пленки, содержащие наночастицы TiO_2, модифицированные наночастицами Ag, Cu или ZnO. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) подтверждено равномерное распределение наночастиц в матрице ХТЗ. Для всех образцов были исследованы физико-механические, теплофизические и оптические свойства, в том числе после УФ-облучения. Модификация хитозановых пленок наночастицами позволила значительно повысить их прочность по сравнению с исходным ХТЗ (56 МПа). Наилучшие физико- механические результаты демонстрируют пленки, содержащие 2 масс. % TiO_2 в комбинации с 1 масс. % Ag, 0,2 масс. % Cu или 2 масс. % ZnO: напряжение при разрыве в этих случаях составило 138, 105 и 134 МПа соответственно при деформации от 12 до 16 %.

Пленки характеризуются оптической прозрачностью в видимой области спектра и полностью поглощают излучение в УФ -диапазоне. УФ- воздействие на образцы приводит к увеличению их оптической плотности на λ= 600 нм, которое визуально сопровождается потемнением пленок. Это свидетельствует об обратимом разрыве связи Ti-O и протекание одноэлектронного перехода $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$ с образованием АФК. Оптическая прозрачность образцов в совокупности с анатазной полиморфной модификацией TiO_2 и его способности к УФ- индуцированному переходу $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$, являются предпосылками для проявления пленками фотокаталитических свойств при подавлении бактерий. Фотокаталитическая активность пленок была доказала при разложении метилового оранжевого в воде при действии как УФ, так и видимого света. Наилучшие результаты продемонстрировали пленки, содержащие TiO_2, модифицированные НЧ Cu, для которых эффективность разложения в условиях УФ- света составляла 60%, а в видимого-20%.

Бактерицидные свойства пленок как при световом воздействии, так и в его отсутствии, доказаны при подавлении развития *E. Coli, S. Aureus*. Выявлено снижение массы пленок на 50% в течение 28 дней под действием плесневого гриба *Aspirgillus Niger*, что свидетельствует о биоразлагаемости материала.

Совокупность полученных результатов свидетельствует о перспективности пленок в качестве биоразлагаемой активной упаковки пищевых продуктов. На примере винограда и сыра показано увеличение срока хранения продуктов в пленки модифицированные ХТЗ по сравнению с ПЭ пленкой. Существенно, что при этом не происходит миграции неорганических компонентов из пленки в продукты.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритеты-2030» на основании решения исполнительной дирекции ННГУ им. Н.И. Лобачевского.

УДК 539.231

ВЫДАЮЩИЕСЯ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЁНОК ПЕРОВСКИТ-ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА

Дыкова А.В., Гец Д.С.
Университет ИТМО
E-mail: nastadykova544@gmail.com

Ключевые слова: перовскит-полимерный композит, органо-неорганический перовскит, квазидвумерная кристаллическая структура, тонкие плёнки.

Перовскитами называют искусственно созданные материалы с общей формулой ABX_3 и кристаллической структурой, сходной с природным минералом перовскитом $CaTiO_3$. Они обладают высоким коэффициентом поглощения, большой длиной диффузии, а также возможностью настройки ширины запрещённой зоны, что позволяет их использовать в солнечных элементах, светодиодах, лазерах, фотодетекторах. Приборы на основе данных материалов демонстрируют высокую эффективность преобразования энергии, но страдают от высокой чувствительности к условиям окружающей среды, в частности, они подвержены деградации под действием влаги и кислорода.

Существуют различные способы защиты перовскитов от деградации. Так, в квазидвумерных перовскитах Руддлсдена-Поппера массивы неорганического перовскита разделены длинными органическими молекулами. Такая слоистая структура обеспечивает возможность более тонкой перестройки по спектру, позволяет добиться более эффективной фотолюминесценции и благодаря гидрофобным свойствам органики замедляет деградацию. Однако этого всё ещё недостаточно для создания стабильных и устойчивых оптоэлектронных приборов. Ещё одним решением является добавление полимера. Помимо инкапсуляции полимер может пассивировать поверхность перовскита, защищая его от разрушения. В зависимости от того, какой именно полимер будет использован, можно получить различные дополнительные рычаги управления свойствами перовскита.

В данной работе были получены тонкие плёнки перовскит-полимерного композита $BA_2Cs_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$*PEO. Выбор полиэтиленоксида обусловлен его низкой ценой, распространённостью и подходящими физическими свойствами. Так, из-за своей высокой вязкости он создаёт матрицу для кристаллизации перовскита, что способствует формированию более однородной перовскитной плёнки, а его диэлектрические свойства позволяют использовать полученные плёнки в качестве активного слоя в оптоэлектронных приборах. Образцы перовскит-полимерного композита демонстрируют высокий квантовый выход фотолюминесценции, а его мощностная зависимость свидетельствует о снижении количества дефектов по сравнению с плёнками без добавления полимера. Кроме того, в данных образцах наблюдаются большие времена жизни носителей заряда (порядка нескольких микросекунд) и низкий порог усиленной спонтанной люминесценции (до 6,5 мкДж/см^2), что говорит о возможности достижения низкого порога лазерной генерации. Перечисленные результаты свидетельствуют о перспективах использования перовскит-полимерного композита для создания стабильных и устойчивых перовскитных приборов.

Благодарность
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-62-00022, https://rscf.ru/project/24-62-00022/

УДК 544.431.7

ВЛИЯНИЕ ИНИЦИАТОРОВ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПАН

Ершов А.А., Тарасов А.Е., Грищук А.А., Подвальная Ю.В., Черняев Д.А., Бадамшина Э.Р.
Федеральный исследовательский центр Проблем химической физики и медицинской химии РАН
E-mail: artem.ershov.2001@inbox.ru

Ключевые слова: анионная полимеризация, акрилонитрил, третичные амины, бициклические амидины, ДСК.

С конца 50-х годов прошлого столетия было опубликовано множество работ, направленных на изучение способов получения полиакрилонитрила (ПАН). Интерес исследователей к этой теме объясняется возможностью получения из данного полимера волокон различного типа, в том числе углеродных волокон (УВ), которые, благодаря высокому модулю упругости (до 900 ГПа), высокой прочности на растяжение (до 7 ГПа) и низкой плотности (1,75-2,00 г/см3), играют важнейшую роль в различных специализированных областях применения, таких как аэрокосмическая промышленность, автомобилестроение, химическая промышленность, общее машиностроение, ракетостроение, ядерная энергетика.

Важной стадией производства УВ, которая влияет на физико-механические характеристики продукта, является термическая стабилизация ПАН. Температурный диапазон стабилизации, при которой получаются волокна с наилучшими эксплуатационными характеристиками, обычно составляет 270-300 °C. В результате этого процесса образуется полимер лестничной структуры. Это необходимо для того, чтобы волокна приобрели термическую стабильность и не деструктировали при пиролизе во время следующих стадий термической обработки.

В настоящее время основным прекурсором для получения УВ служит ПАН, получаемый различными методами хорошо изученной радикальной полимеризации (~96% рынка углеродных волокон). В связи с этим, большее число научных работ было направлено на исследование термического поведения ПАН, полученного именно с помощью радикальной полимеризации, что закономерно привело к достаточно глубокому изучению данного вопроса.

Однако анионная полимеризация акрилонитрила под действием безметальных азотсодержащих соединений, таких как 1,8-Диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ), 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан (ДАБКО) обладает рядом преимуществ по сравнению с радикальной: возможностью проведения процесса по живому механизму при низких температурах с высокими выходами полимера и поэтому имеет потенциал для использования в промышленном производстве прекурсора для УВ. При этом термическое поведение ПАН, полученного этим методом практически не исследовалось, что является важной задачей.

Таким образом, целью данной работы является изучение влияния инициаторов анионной полимеризации на термическое поведение ПАН.

Для этого были получены ДСК и ТГА-кривые образцов ПАН, обработанных различными анионными безметальными инициаторами (ДБУ, ДАБКО) в ДМСО. В качестве эталона сравнения использовался линейный гомополимер ПАН до обработки инициаторами, реакция термической циклизации которого в инертной атмосфере на ДСК-кривой выглядит как узкий экзотермический пик с максимумом при Тпик = 265 °C.

Установлено, что присутствие ДАБКО способно сдвигать значение Тпик тепловыделения при термической циклизации ПАН в область более высоких значений (Тпик = 280 °C), не изменяя характера тепловыделения. При этом, исходя из полученных данных ТГА-анализа, наблюдалось максимальное сгорание обработанного полимера (остаток полимера 43.4% в сравнении с 70% у эталона), что указывает на то, что обработка этим амином позволяет интенсифицировать процесс термической циклизации ПАН.

Использование ДБУ привело к снижению значения Тпик (Тпик = 235 °C) и усложнению характера протекания реакции циклизации – на ДСК-кривых было зафиксировано несколько пиков различной интенсивности. Это, вероятно, связано с протеканием двух типов инициирования термической циклизации: ионного и свободнорадикального. Так, при более низких температурах (220 °C) термическая циклизация протекает в основном по ионному механизму, а с повышением температуры активируется свободнорадикальный механизм. При этом, ионный механизм обеспечивает лучшую термическую и пространственную стабильность и увеличение его доли в термической циклизации ПАН, посредством обработки полимера ДБУ, может привести к улучшению характеристик получаемых углеродных волокон на основе ПАН.

Благодарность
Работа выполнена в рамках государственного задания № 124013000722-8 (FFSG-2024-0007) с использованием оборудования аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

УДК 678.5

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ПУТЕМ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ПАРАХ HNO_3

Ершов В.А.[1], Селивёрстов А.Ф.[1], Синюков К.О.[1], Головина В.А.[2]
[1] Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
[2] Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева"
E-mail: vadersh@yandex.ru

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, ПЭТФ, терефталевая кислота, ТФК, газофазная обработка, отходы.

Полиэтилентерефталат, ввиду своих свойств (прочность изделий, легкоплавкость, дешевизна) широко применяется для производства различных товаров. Однако, высокий потребительский спрос на данный материал, а также, чаще всего, одноразовое использование товаров приводит к образованию тысяч тонн отходов в окружающей среде. Отличительная характеристика ПЭТФ заключается в том, что отходы на его основе легко перерабатываются с получением различных продуктов. В настоящее время существует несколько способов переработки ПЭТФ. Химическая переработка ПЭТФ достигается путем деполимеризации под сольволитическим действием гликоля, воды, спирта, аминов и т.д. Важно отметить, что переработка отходов ПЭТФ не только обеспечивает решение проблемы обращения с твердыми отходами, но и открывает большие возможности для разработки нового сырья для многих отраслей промышленности. Тем не менее, большинство методов требуют высокого давления, больших энергетических затрат, большого водопотребления, использования катализаторов, а получаемые продукты могут включать в себя различные примеси. Принимая во внимание преимущества и недостатки существующих методов, был разработан подход, заключающийся в газофазной обработки отходов ПЭТФ в нитрующей атмосфере для получения ТФК.

Подход заключается в обработке пластин ПЭТФ в парах азотной кислоты при температуре 130-170°C и, как при атмосферном, так и при давлении 3-9 атмосфер в течение 1-5 часов, их последующем растворении в NaOH с образованием соли ТФК и осаждение ТФК одноосновной минеральной кислотой.

Установлено, что при обработке отходов ПЭТФ в стеклянном реакторе при атмосферном давлении, время обработки больше 3 часов и температура выше 170 ºС существенно не влияет на выход ТФК. Таким образом, максимальное значение выхода ТФК достигается при температуре 170 ºС и времени обработки 3 часа и составляет не более 70 % от максимального теоретического содержания ТФК в ПЭТФ (1 моль ТФК в 1 моль ПЭТФ, т.е. 166,1 г ТФК в 192,14 г ПЭТФ).

Для повышения выхода ТФК были проведены эксперименты в металлическом реакторе. Использование металлического реактора, в отличие от стеклянного, позволяет проводить реакцию с повышенным давлением, что, в свою очередь, обеспечивает более глубокое проникновение паров азотной кислоты в структуру ПЭТФ. Действительно, результаты опытов наглядно подтверждают, что увеличение теплового воздействия (температуры) в закрытой системе приводит к росту парциального давления паров кислоты и, как следствие, к более полной конверсии ПЭТФ в ТФК. Так, наиболее оптимальным является обработка в течение 2,5 часов при температуре 160 ºС и давлении 7-9 атмосфер. Выход ТФК составил 97,5 %.

Полученный продукт (ТФК) был использован для синтеза ПЭТФ. Важным преимуществом является то, что не требуется сортировка отходов по цвету, что является фактором, который имеет большое значение при переработке зеленых и коричневых отходов ПЭТФ.

Разработанный подход, с одной стороны, позволяет решать проблему переработки отходов ПЭТФ, а с другой стороны, получаемый продукт (ТФК) позволит снизить использование первоначальных углеродных материалов для производства требуемых продуктов.

Для внедрения данной технологии в производство требуется недорогое оборудование, а именно: стеклянный реактор с рубашкой для теплоносителя или металлический реактор, термостат для нагрева и поддержания температуры теплоносителя, термопара и электронный термометр для контроля температуры в реакторе, а также вспомогательные компоненты (стакан для отходов ПЭТФ, обратный холодильник, крышки для реактора и т.д.). Таким образом, разработанная технология может быть внедрена в производство.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

УДК 678.84

НОВЫЕ АМИНОСИЛСЕСКВИОКСАНЫ,
КАК КОМПОНЕНТЫ ТЕРМОСТОЙКИХ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Ефремова М.А. [1,2], Хорошавина Ю.В.[1,2], Соколов Г.С. [1,2], Шилова О.А. [1]
[1] *ООО «Энамеру»*
[2] *Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова*
E-mail: masha-enamery@mail.ru

Ключевые слова: аминосилсесквиоксаны, аминосилоксановые смолы, ЯМР, двухкомпонентные эпоксидные аминосилсесквиоксановые термостойкие клеевые композиции.

Амино-функциональные силоксановые смолы и эластомеры являются отличной основой для герметиков и клеев из-за низкой температуры стеклования, исключительной подвижности цепи в широком диапазоне температур, практически не смачиваются водой, а наличие аминной группы дает хорошую адгезию к различным поверхностям (оксид алюминия, кремнезём/силикат, стекло). Задачей представленной работы является разработка технологии получения новых аминоалкилсилоксанов, предназначенных в качестве компонента клеевых композиций.

Для получения аминосилоксановой смолы были изучены и найдены оптимальные условия синтеза γ-3-(2-аминоэтиламино)пропилсилсесквиоксана путем гидролитической поликонденсации γ-3-(2-аминоэтиламино)пропилтриметоксисилана. Реакция проходит при температуре плюс 70-80 °С без катализатора при постоянной отгонке спирта. Полученный олигомер обладает молекулярной массой 1500 – 2500 Д и согласно спектрам ЯМР 29Si состоит из напряженных и ненапряженных циклических и линейных структур.

Далее полученный γ-3-(2-аминоэтиламино)пропилсилсесквиоксан (аминосилоксановая смола) был введен в реакцию аза-Михаэля с дифункциональным акрилатом с образованием акрилат-силоксановой смолы. Для этого сначала исследовали реакцию аза-Михаэля аминосилоксановой смолы с акриловой кислотой: присоединение проводилась без катализатора и растворителя при умеренной температуре (<60 °С). Исчезновение сигналов винильных протонов в спектрах ЯМР 1H и 13C подтверждает количественное превращение акрилата. Методом жидкостной хроматографии выявлены четыре продукта присоединения с соответствующими выходами 6,2 мол.% для моноаддукта, полученного в результате реакции с первичным амином, 77,5 мол.% для диаддуктов (одно добавление для каждой аминной функции или двойное добавление первичного амина) и 16,3 мол.% для триаддукта. Параллельно определяли содержание каждой степени аминного замещения (первичного, вторичного и третичного) методом потенциометрического титрования. Отсутствие первичной аминогруппы в продукте было подтверждено титрованием, что исключает возможность образования аддукта Михаэля с остаточной первичной аминогруппой. Далее аминосилоксановую смолу вводили в реакцию с диакрилатами с целью получения смолы с акрилатными группами. На основе полученных смол была приготовлена эмульсия (сухой остаток – 25%), которая при высыхании дает прочные эластичные нерастворимые пленки. На втором этапе работы методом гидролитической поликонденсации γ-3-(2-аминоэтиламино)пропилтриметоксисилана и фенитриметоксисилана синтезирован и идентифицирован методами ЯМР и ИК-спектроскопии ряд аминоалкилфенилсилсесквиоксанов. Полученные аминоалкилфенилолигосилсесквиоксаны были протестированы в качестве компонентов базовой клеевой композиции. Аминогруппы действуют как активные отвердители для эпоксидов и в тоже время катализируют конденсацию алкоксигрупп у атома кремния. Даже при комнатной температуре они реагируют с эпоксигруппами эпоксисилоксановой смолы, формируя пленку, устойчивую к воздействию сильных растворителей, таких как метилэтилкетон. Таким образом, полученные аминоалкилфенилолигосилсесквиоксаны могут быть использованы как отверждающие агенты в двухкомпонентных эпоксидных термостойких клеевых композициях, обеспечивая покрытиям высокие термостойкость и атмосферостойкость.

УДК 544.6.018.47-036.5

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 1-ВИНИЛИМИДАЗОЛА

Жаркова А.А.[1], Казарина О.В. [1, 2], Головачева А.А.[1, 2]
[1] Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
[2] Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
E-mail: zhark0va15@yandex.ru

Ключевые слова: диоксид углерода, ионные полимеры, пористые полимеры, циклические карбонаты, гетерогенный катализ.

Ионные соединения (ИС) представляют собой органические системы, состоящие из катионов и анионов различной природы, как правило, характеризующиеся пониженными температурами плавления (ниже 100 °C). Важной особенностью ИС является возможность направленной модификации их структуры, что позволяет варьировать физико-химические свойства в зависимости от области применения. В последние годы данные соединения привлекают значительное внимание благодаря низкой летучести, невоспламеняемости, высокой термической стабильности и способности эффективно участвовать в каталитических процессах.

В настоящем исследовании получены ионные мономеры с различной длиной алкильной цепи и различными противоионами (-Cl, -Br, -I). На основе полученных мономеров были синтезированы сшитые ионные полимеры методом сополимеризации с дивинилбензолом (ДВБ). Использование ДВБ в качестве сшивающего агента обеспечивает формирование трёхмерной сетчатой структуры, а ионные мономеры вносят ионные центры в полимерную матрицу. Полученные материалы характеризуются развитой пористой структурой, что подтверждено методом низкотемпературной адсорбции азота. Установлено наличие микро- и мезопор, а также высокой удельной поверхности, что способствует эффективному доступу реагентов к активным центрам и улучшению массопереноса в процессе катализа.

Синтезированные мономеры и полимеры были охарактеризованы с использованием комплекса физико-химических методов, включая ИК-спектроскопию, ^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектроскопию, термогравиметрический анализ (ТГА), масс-спектрометрию и элементный анализ, что позволило подтвердить их строение и состав. Показано, что полученные соединения обладают высокой термической стабильностью (до ~250 °C), что делает их пригодными для использования в каталитических процессах при повышенных температурах.

Каталитические свойства ионных полимеров исследованы в реакции циклоприсоединения. Показано, что при 110 °C и 1 МПа за 3 ч достигается выход продукта более 88%. Во всех случаях селективность образования циклического карбоната превышает 97%, что свидетельствует о высокой направленности процесса и минимальном образовании побочных продуктов.

Дополнительно проведены исследования в проточном реакторе при атмосферном давлении. Установлено, что с увеличением времени реакции наблюдается рост конверсии, что свидетельствует о сохранении каталитической активности ионных полимеров в непрерывных условиях и подтверждает их перспективность для масштабируемых процессов. Полученные результаты демонстрируют, что ионные полимеры являются эффективными гетерогенными катализаторами процесса фиксации CO_2 и представляют интерес для разработки экологически безопасных технологий его утилизации.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-79-10144.

УДК 678.01

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЯ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА С ПОЛИЭТИЛЕНАМИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

Жарылганова М.Б., Люсова Л.Р.
МИРЭА – Российский технологический университет
E-mail: zharylganovamb@gmail.com:

Ключевые слова: смеси полимеров, СКИ, ПЭ, релаксация напряжения.

Актуальным направлением развития полимерной отрасли является разработка полимерных композитов, объединяющих лучшие свойства эластомеров и термопластов. Несмотря на широкое применение синтетического изопренового каучука (СКИ) в производстве шин, резинотехнических, медицинских, а также изделий оборонного и стратегического назначения, его технологические возможности существенно ограничены по сравнению с натуральным каучуком. Ключевым недостатком СКИ является более низкая когезионная прочность резиновых смесей, что препятствует его использованию в крупногабаритных и цельнометаллических шинах, адгезионных составах (клеях и герметиках), а также в ряде других резинотехнических изделий.

В научной и технической литературе накоплен значительный объём данных, посвящённых оптимизации характеристик материалов на основе синтетического полиизопрена с целью снижения зависимости от натурального каучука. Одним из наиболее перспективных подходов выступает физическая модификация эластомеров путём их совмещения с другими полимерами: каучуками, термоэластопластами или термопластами. Несмотря на очевидные преимущества, данный метод долгое время не находил широкого промышленного применения, что во многом объяснялось несовершенством эксплуатационных свойств полиэтилена, выпускавшегося на ранних этапах развития отрасли. Тем не менее, создание полимерных смесей по-прежнему рассматривается как один из наиболее технологичных и экономически эффективных способов управления свойствами эластомерных композиций. Технология не требует существенной реконструкции оборудования, дополнительных капитальных затрат или усложнения стандартного цикла резинового производства.

Данное исследование посвящено изучению влияния введения в синтетический полиизопрен (СКИ-3) 3–15 масс.% полиэтиленов различной плотности (ПЭВП и ЛПЭНП) на вязкоупругие характеристики полученных композиций. Акцент сделан на анализе параметров релаксации напряжения как индикатора технологичности переработки материалов.

Релаксационные процессы в эластомерах занимают фундаментальное положение в формировании их конечных свойств. Именно они определяют баланс между вязким и упругим откликом материала, напрямую влияя на прочностные характеристики и устойчивость к механическим нагрузкам. На микроскопическом уровне эти явления неразрывно связаны с различными формами молекулярной подвижности: от локальных перемещений отдельных сегментов полимерных цепей до кооперативного движения целых макромолекул и реорганизации надмолекулярных структур. Интенсивность и кинетика релаксации зависят от характера и энергии взаимодействий между структурными единицами композиции. Введение второго полимера в качестве добавки приводит к усложнению релаксационных процессов в эластомерах за счет релаксации напряжения на границах раздела полимер – полимер, а также перегруппировки макромолекул самого ПЭ.

Введение обоих типов полиэтилена во всех исследованных соотношениях приводит к снижению скорости релаксации (падение экспоненты a). Для СКИ-3 a=0,370. Для полимерных смесей значение падает до диапазона 0,304–0,343. Минимальная скорость релаксации зафиксирована для смеси СКИ-3/ЛПЭНП (85/15), где a=0,304.

Коэффициент релаксации для СКИ-3 составляет 37,86%. Введение ПЭВП повышает коэффициент релаксации до уровня 48,55% при добавлении 15 масс.%. При этом он практически не меняется от содержания термопласта 3–10 масс.% (разброс ≤ 1,3%), что указывает на отсутствие влияния на процесс при столь малых добавках. Введение 3–10 масс.% ЛПЭНП снижает коэффициент релаксации (до 34,92–36,04%). Однако зависимость от концентрации более ярко выражена для ЛПЭНП, как и для ПЭВП при переходе от 10 к 15 масс.%. Таким образом, снижение времени релаксации при введении ПЭ обеспечивает улучшение перерабатываемости и снижение внутренних напряжений в эластомерных композициях. Ранее было показано положительное влияние полиэтиленов на когезионную прочность резиновых смесей и на технические свойства резин.

Благодарность
Выражаю искреннюю благодарность моему научному руководителю, Л.Р. Люсовой.

УДК 678.71

ИССЛЕДОВАНИЕ ШУНГИТА В СОСТАВЕ АДГЕЗИОННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

Забуга Н.Н.[1], Котова С.В. [1], Мельникова М.А.[1], Алимпиев С.В.[2]
[1] Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА
[2] ООО «Надвоицкий завод ТДМ»
E-mail: nickzab7@gmail.com

Ключевые слова: эластомеры, адгезия, клеи, герметики, бутадиен-нитрильный каучук, шунгит.

Требования к адгезионным материалам на основе эластомеров, таким как клеи и герметики, диктуют необходимость постоянной модернизации технологий изготовления и рецептур. Для придания материалам на основе каучуков различных специфических свойств, таких как стойкость к агрессивным средам, электроизоляция или электропроводность, повышенные адгезионные показатели, а также тепло- и термостойкость, необходимо прибегать к поиску новых компонентов, способных улучшать данные эксплуатационные свойства композитов. Одной из актуальных способ модификации полимерных композиционных материалов является применение различных минеральных наполнителей, содержащих диоксид кремния совместно с алюмосиликатами различных металлов. Среди представителей данной группы наполнителей особое место занимает шунгит ввиду высокого содержания углерода сетчато-шарообразной структуры и биполярных высокодисперсных частиц. Данные свойства обуславливают эффективность шунгита в качестве наполнителя и модификатора адгезионных материалов на основе каучуков.

В рамках данного исследования были изучены клеи и неотверждаемые герметики на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНК), полученные с применением шунгита в содержании от 0 до 10 масс. % от общей массы композита. Полимерной основой испытываемых материалов выступал бутадиен-нитрильный каучук БНКС–28АМН, в качестве наполнителя и модификатора был выбран шунгит двух различных марок ВИРМА5 и ВИРМА20, обладающих различной дисперсностью частиц, а именно 0–5 мкм и 0–20 мкм. Основные компоненты герметизирующих композиций дополнительно включали мел МТД-2 в роли основного наполнителя, хлорпарафин ХП-470 в роли пластификатора. С целью увеличения технологичности изготовления и переработки эластомерных герметиков была применена стеариновая кислота в роли диспергатора.

Результаты исследования продемонстрировали, что с увеличением количества шунгита ВИРМА5 до 9 масс. %, адгезионная прочность к металлу увеличивается более чем в 2 раза (на 137 %) по сравнению с неотверждаемым герметизирующим материалом на основе БНК, не содержащим шунгит. Также с увеличением шунгита ВИРМА5 до 9 масс. %, стойкость к воздействию воды и неполярного растворителя увеличивается, снижая показатели степеней набухания с 2% для воды и 11% для нефраса до 1 % после воздействия сред в течение 7 суток. Данное воздействие шунгита на композиты, вероятно, связано со структурой минерального наполнителя, который состоит в основном из биполярных высокодисперсных частиц. Вязкость композиции увеличивается с содержанием шунгитов ВИРМА5 и ВИРМА20, однако, введение стеариновой кислоты в количестве 1 масс. %, позволяет снизить вязкость до значения базовой композиции, не содержащей шунгит, что положительно влияет на технологичность переработки и формования материала.

Введение шунгита до 3,6 масс. % в клеевые композиции улучшает их технологические свойства: с ростом содержания наполнителя вязкость снижается (линейно в случае применения ВИРМА5). Оценка адгезионных свойств при склеивании текстильных субстратов показала, что оптимум прочности зависит от дисперсности частиц. Для ВИРМА5 положительным является содержание 2 масс. %, при котором прочность увеличивается практически в 3 раза (на 185 %) по сравнению с клеем без шунгита. Применение частиц ВИРМА20 показало оптимум прочности при содержании 3,6 масс. %, в данном случае прочность клеевого соединения повышается более чем в 3,5 раза.

Таким образом, шунгит является добавкой, положительно влияющей на технологические и эксплуатационные характеристики адгезионных эластомерных композиций на основе БНК. Он рекомендуется к применению в качестве модифицирующего наполнителя герметизирующих материалов в содержании от 6 до 9 масс. %, а в клеевых композициях выполняет роль модифицирующей добавки в содержании 2–3,6 масс. % от общей массы смеси. Применение стеариновой кислоты в количестве 1 масс. % позволяет сохранить технологические показатели герметизирующего материала, что облегчает его изготовление и переработку.

УДК 677.523

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН SIC ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ ПРЕКУРСОРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАРБОСИЛАНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОМЕТАЛЛАМИ

Захаров Р.Г., Глебов А.В., Макаров Ф.В., Глебова Е.М., Пономаренко А.П., Кузнецов Д.В., Осипов И.С., Жигалов Д.В., Воробьев А.А., Антиа А.В., Кожева Д.А., Гречухина Н.В.
АО «ВНИИНМ»
E-mail: RGZakharov@bochvar.ru

Ключевые слова: поликарбосилан, карбид кремния, бескерновые волокна, термостойкие композиты.

Карбид кремния (SiC) — это высокотехнологичный керамический материал с уникальным сочетанием высоких механических и теплофизических свойств. Благодаря исключительной термостойкости, высокой теплопроводности, стойкости к резким перепадам температур, на ряду с высокой прочностью, твердостью и химической инертностью, изделия на его основе находят широкое применение в высокотемпературных отраслях промышленности, электронике, химическом производстве, машиностроении и энергетике.

Решающий недостаток всех керамических материалов – их хрупкость. Решением этой проблемы является разработка композиционных материалов, армированных прочным каркасом из непрерывных волокон в виде жгутов, матов, тканей и лент. Благодаря наличию ряда уникальных свойств бескерновые SiC - волокна являются одним из наиболее привлекательных армирующих материалов в высокотемпературном материаловедении для создания конструкционных композитов.

Данная работа направлена на получение длинномерного бескернового многофиламентного волокна из карбида кремния пригодного для использования в качестве армирующего каркаса в керамических композиционных материалах SiC/SiC. Исходным сырьем для таких волокон служат полимерные прекурсоры - поликарбосиланы (ПКС) и металлполикарбосиланы (МПКС), которые образуются при введении в структуру исходного чистого ПКС различных металлоорганических модификаторов на основе тугоплавких металлов, таких как Ta, Ti, Zr, Hf, Nb, Mo и др. Благодаря их введению удается получить высокопрочные высокотемпературные керамические волокна со стабилизированной ультрамелкодисперсной структурой.

Технологическая схема получения волокон включает формование многофиламентного пучка полимерных волокон методом экструзии из расплава, его последующее отверждение и высокотемпературную обработку в вакууме, инертной или восстановительной атмосфере с получением керамического SiC - волокна.

В ходе выполнения работы был разработан технологический способ изготовления длинномерных многфиламентных пучков бескерновых SiC - волокон с использованием различных типов прекурсоров. Разработанные механизмы формирования и последующей многоступенчатой термообработки полимерных волокон позволяют получать образцы керамических SiC - волокон практически стехиометрического состава с пониженным содержанием кислорода до 0,37 мас. %. Средние значения прочности и модуля Юнга составляют, соответственно 1850 МПа и 259 ГПа. Полученные волокна содержат до 500 элементарных нитей (филаментов) в пучке, имеют гладкую бездефектную структуру, а их элементный состав не содержит посторонних примесей.

УДК 543.552

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЙ КОМПЛЕКС ХИТОЗАНА И СУКЦИНАМИДА ХИТОЗАНА, КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ ХИРАЛЬНЫХ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ И МУЛЬТИСЕНСОРНЫХ СИСТЕМ

Зильберг Р.А., Булышева Е.О., Мухаметдинов Ч.Р., Степанова П. А., Вакулин И.В.
Уфимский университет науки и технологий
E-mail: ZilbergRA@yandex.ru

Ключевые слова: полиэлектролитный комплекс хитозана и сукцинамида хитозана, вольтамперометрия, хиральные сенсоры, мультисенсорные системы.

Среди полимерных материалов, применяемых для модифицирования электродов, эффективно зарекомендовал себя полиэлектролитный комплекс хитозана и сукцинамида хитозана (ПЭК). На основе ПЭК созданы энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры, а также мультисенсорные системы типа «электронный язык». В таких системах каждый сенсор чувствителен к нескольким компонентам анализируемого раствора, причём селективность и чувствительность отклика на один и тот же определяемый компонент различны для разных сенсоров (перекрёстная чувствительность). Благодаря этому с помощью набора сенсоров можно одновременно определять концентрации многих (или всех) компонентов, используя предварительно установленную многопараметрическую зависимость – многомерную градуировку. Такие системы успешно применяют для распознавания лекарственных средств, оценки их энантиомерной чистоты и идентификации производителей фармацевтических препаратов.

В настоящей работе исследована совместимость ПЭК с различными хиральными модификаторами. Рассмотрены композиты ПЭК с циклодекстринами, цеолитами, аминокислотными комплексами переходных металлов и наночастицами золота. Показано, что модифицирование сенсоров указанными композитами повышает эффективность распознавания энантиомеров атенолола, пропранолола, напроксена, триптофана, метионина.

Также изучены композитные материалы на основе ПЭК, содержащие аллотропные формы углерода: одностенные углеродные нанотрубки, оксид графена, Carbopack, Carboblack C. Методами циклической вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии установлено, что такие композитные сенсоры обладают большей эффективной площадью поверхности и более высокой скоростью переноса электронов по сравнению с сенсорами, модифицированными только ПЭК. Это открывает возможности для их применения в электроанализе веществ различной природы. На основе сенсоров с перекрёстной чувствительностью разработана мультисенсорная система типа «электронный язык» для идентификации производителей фармацевтического препарата напроксена. Кроме того, создана вольтамперометрическая мультисенсорная система для распознавания производителей антиглаукомного препарата тимолола. В последнем случае сенсоры изготовлены на основе стеклоуглеродного электрода, модифицированного композитами ПЭК с алюмосиликатными (FAU, CHA) и алюмофосфатным (AFI) цеолитами. ПЭК не только иммобилизует частицы цеолитов на поверхности электрода, но и сам вносит вклад в адсорбционные взаимодействия. В результате сенсоры, различающиеся только типом цеолита, генерируют различные вольтамперометрические кривые для одного и того же образца. Массив из нескольких таких композитных электродов формирует мультисенсорную систему, которая обладает существенно более высокой чувствительностью к многокомпонентным фармацевтическим смесям по сравнению с любым отдельным сенсором.

Таким образом, применение композитных модификаторов на основе ПЭК в структуре вольтамперометрического сенсора позволяет создавать высокочувствительные аналитические платформы, реагирующие не только на заданный аналит, но и на его энантиомеры. Варьирование структуры и свойств полиэлектролитных комплексов даёт возможность регулировать подвижность зарядов, эффективную площадь поверхности, импеданс, селективность и чувствительность разрабатываемого сенсора, а также формировать сенсоры с перекрёстной чувствительностью, необходимые для создания мультисенсорных систем.

Благодарность
Российскому научному фонду за финансовую поддержку РНФ, грант № 23-73-00119, https://rscf.ru/project/23-23-00119 .

УДК 543.552.054.1

«ЭЛЕКТРОННЫЙ ЯЗЫК» НА ОСНОВЕ СЕНСОРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОЗИТАМИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО КОМПЛЕКСА С ЦЕОЛИТАМИ, ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ ТИМОЛОЛА ПО ПРОИЗВОДИТЕЛЮ

Булышева Е.О., Зильберг Р.А., Терес Ю.Б., Зекиева А.Ф.
Уфимский университет науки и технологий
E-mail: elenabulysheva@mail.ru

Ключевые слова: вольтамперометрия, мультисенсорная система «электронный язык», тимолол, фармацевтические препараты, цеолиты, идентификация производителей, полимеры.

Обеспечение качества лекарственных препаратов в фармацевтике является критически важной задачей, напрямую влияющей на безопасность пациентов и эффективность терапии. Особую актуальность для решения подобных задач приобретают мультисенсорные системы "электронный язык", обладающие экспрессностью, низкой стоимостью, миниатюризацией, а также возможностью проводить анализ без высококвалифицированного персонала и сложной пробоподготовки. Принцип действия таких систем основан на формировании интегрального «отпечатка» для каждого образца, позволяя с высокой точностью выявлять фальсификаты, просроченную продукцию и различать производителей по уникальному паттерну вспомогательных веществ. Одним из перспективных подходов к формированию сенсоров с перекрестной чувствительностью является применение полимеров и цеолитов для модификации поверхности электродов, что обеспечивает разнообразие аналитических откликов. Цеолиты, благодаря пористой структуре и ионообменным свойствам, вносят вклад в молекулярное ситовое разделение и взаимодействие с аналитами разного размера и полярности, а полимеры формируют дополнительные центры связывания и стабилизируют модифицирующий слой.

Настоящая работа посвящена созданию и исследованию мультисенсорной системы "электронный язык" на основе стеклоуглеродных электродов (СУЭ), модифицированных полиэлектролитным комплексом хитозана (ПЭК) с различными цеолитами (MFI, BEA, FAU, CHA, AEL, AFI), для идентификации коммерческих препаратов тимолола по производителю. Тимолола малеат (Тимолол) – неселективный β-адреноблокатор, широко используемый в офтальмологии для лечения глаукомы и других заболеваний, сопровождающихся повышенным внутриглазным давлением. Благодаря высокой эффективности данный препарат представлен на рынке большим количеством производителей. Тестовый набор включал образцы семи производителей: Окупрес-Е (АО «Кадила Фармасьютикалз Лимитед», Индия), Тимолол Реневал (АО «ПФК Обновление», Россия), Тимолол Солофарм («Гротекс ООО», Россия), Окумед (АО «Сентисс Фарма Пвт. Лтд» Индия), Тимолол-ДИА (АО «ДИАФАРМ Институт молекулярной диагностики», Россия), Тимолол МЭЗ (АО «Московский эндокринный завод», Россия), Тимолол Белмедпрепараты (АО «Белмедпрепараты», Беларусь).

Электрохимические измерения осуществляли методом дифференциальной импульсной вольтамперометрии (ДИВ). Полученные графики на модифицированных электродах демонстрировали незначительные различия по форме кривых, значениям токов пиков и потенциалам окисления, определяемых природой модификатора и составом вспомогательных веществ в препаратах. Поскольку прямое визуальное распознавание производителя по отдельным вольтамперограммам невозможно, для повышения достоверности идентификации лекарственных средств разных производителей были применены хемометрические методы анализа: метод главных компонент (PCA) и независимого моделирования аналогий классов (SIMCA). В результате PCA-моделирования установлено, что одно- и двухсенсорные системы образуют пересекающиеся кластеры на плоскости главных компонент и не позволяют надёжно идентифицировать препараты. При использовании трёхсенсорной системы СУЭ/ПЭК@AFI, СУЭ/ПЭК@FAU и СУЭ/ПЭК@CHA на плоскости главных компонент формируются непересекающиеся кластеры. Для определения производителя фармацевтических препаратов применили SIMCA-классификацию. Использование одно- или двухсенсорной системы исключает ошибки I рода, однако ошибки II рода составили 100%. В случае трехсенсорной системы доля верно распознанных образцов составила 100%, что позволило безошибочно идентифицировать производителя препаратов тимолола. Ошибки II рода не превышают 20%.

Таким образом, разработанная мультисенсорная система пригодна для идентификации производителей тимолола, выявления фальсификатов и продукции с истекшим сроком годности.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке РНФ, грант № 23-73-00119.

УДК 579.66:678.5

ПОЛИОКСИАЛКАНОАТЫ – БИОСИНТЕЗ ИЗ ДОСТУПНОГО СЫРЬЯ

Зорин И.М.[1,2], Шишлянников С.М.[1,3], Козлов А.Ю.[1], Люлин С.В.[1,2]
[1] Новгородский государственный университет
[2] Санкт-Петербургский государственный университет
[3] Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
E-mail: i.zorin@spbu.ru

Ключевые слова: полиоксиалканоаты, биосинтез.

Биоразлагаемые полимеры и полимеры и возобнавляемых источников сырья остаются в топе научных интересов полимерного материаловедения. Интерес к таким материалам возникает с разных сторон – потребности медицины в биорезорбируемых хирургических материалах, экологический запрос на биоразлагаемую упаковку, потенциальный отказ от нефтехимии для производства полимерных материалов. Частично интерес диктуется рынком и прогрессом, частично – «зеленой повесткой». Семейство алифатических полиэфиров в настоящее время является лидирующим среди термопластов с полностью биоразлагаемой основной цепью. Из них – поликапролактон – продукт нефтехимии, полилактиды – из биосырья, но получают их в несколько полновесных химических стадий, и только поли-3-оксиалканоаты (ПОА) являются продуктами прямого биосинтеза, когда полимер сразу образуется в результате ферментирования углерод-содержащего сырья микроорганизмами. Наиболее часто используемыми в промышленных целях продуцентами ПОА являются почвенные водород-окисляющие бактерии рода Cupriavidus и Pseudomonas. ПОА является их резервным веществом, подобно жиру животных или крахмалу растений. Бактерии синтезируют ПОА в средах, богатых *C,H*-органикой в отсутствие азота. И эти же бактерии могут разлагать полимер в благоприятных условиях. Интересно, что субстратом для таких бактерий может быть очень разнообразный набор веществ – глицерин, жирные кислоты, даже нефтепродукты или синтез-газ. В нашей работе рассмотрены возможности получения ПОА на нескольких субстратах, в том числе на местном доступном сырье растительного происхождения. Отработаны простые протоколы выделения и очистки полимера для технических целей. Показана вариативность состава и молекулярных характеристик полимера в зависимости от субстрата для разных штаммов бактерий.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госконтракт № 075-15-2025-016 Мегагрант).

УДК 54.057; 541.64; 544.032.72

НОВЫЕ ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСА ПОЛИ(3,4-ЭТИЛЕНДИОКИСТИОФЕНА) С ПОЛИНАФТАЛИНСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Зорохович Д.А. [1], Грибкова О.Л. [2], Родина Е.И.[2], Кабанова В.А.[2], Некрасов А.А.[2]
[1]*Научно-технологический университет «Сириус»*
[2] *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН*
E-mail: dar.zoro@yandex.ru

Ключевые слова: электропроводящие полимеры, ПЭДОТ, полинафталинсульфоновая кислота, электропроводимость, электрохромные свойства

Поли(3,4-этилендиокситиофен) (ПЭДОТ) зарекомендовал себя как многофункциональный полимер с широким спектром применений в электронике, энергетике и биологии благодаря высокой электропроводности, оптической прозрачности в проводящем состоянии и стабильности. ПЭДОТ, как и другие проводящие полимеры, обладает электрохромными свойствами, проявляющимися в изменении цвета пленки в результате протекания тока во время электрохимической реакции. На основе таких электрохромных пленок можно изготавливать стеклянные или гибкие элементы с возможностью управления светопропусканием, что особенно востребовано при производстве «умных окон» с изменяемой прозрачностью для зданий, дисплеев, автомобильных зеркал заднего вида с изменяемым отражением и оптических фильтров.

Применение синтетических и природных полиэлектролитов в качестве допанта при синтезе ПЭДОТ открывает широкие возможности для получения новых водно-дисперсных систем и нанесенных из них слоев с регулируемыми спектральными и электрическими характеристиками. Слои получаемых комплексов ПЭДОТ можно наносить на различные подложки, в том числе гибкие, масштабируемыми методами (пульверизация, струйная печать т.д.).

В данной работе был исследован химический синтез ПЭДОТ в присутствии полинафталинсульфоновой кислоты (ПНСК) методом *in situ* спектроскопии в УФ-видимой и ближней ИК-областях спектра. Изучены электронная и химическая структуры, электрические, спектроэлектрохимические и электрохромные свойства, а также морфология полученных пленок ПЭДОТ:ПНСК, приготовленных методом пульверизации.

В результате этого исследования было установлено, что различные соотношения концентраций [ЭДОТ]:[SO_3^-] влияют на скорость полимеризации и физико-химические свойства плёнок. Было показано, что пленки комплекса ПЭДОТ:ПНСК 1:2 демонстрируют наибольшее поглощение в ближнем ИК-диапазоне, что соответствует биполяронной форме полимера и указывает на образование длинных проводящих цепей ПЭДОТ. Пленки комплексов ПЭДОТ:ПНСК 1:1 имеют наибольшую удельную электропроводность благодаря более низкому содержанию непроводящего ПНСК.

Показано, что плёнки комплекса ПЭДОТ:ПНСК 1:2, полученные методом пульверизации, имеют гладкую и однородную морфологию поверхности. Кроме того, эти пленки продемонстрировали наибольшие редокс-заряд, высокую электрохимическую активность, электрохромные отклик и эффективность, обратимость и стабильность, что делает их перспективными для использования в электрохромных устройствах.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема ИФХЭ РАН №125012200626-9).

УДК 677.4: 677.5:677.04:678

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОРГАНОСИЛАНАМИ ВОЛОКНИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Зубова Н.Г.[1], Левкина Н.Л.[2], Устинова Т.П.[2]
[1] Балаковский инженерно-технологический институт - филиал НИЯУ «МИФИ»
[2] Энгельсский технологический институт - филиал СГТУ имени Гагарина Ю.А.
E-mail: Zubova_APTECH@mail.ru

Ключевые слова: технические нити, органосилановые аппреты, эпоксидные композиционные материалы, процесс отверждения, прочностные и физико-химические свойства.

Выбор полимерных композиционных материалов, удовлетворяющих современным техническим требованиям различных областей применения, зависит от комплекса их эксплуатационных свойств, которые, в свою очередь, определяются высокой прочностью армирующих волокон, свойствами связующего и адгезионным взаимодействием на границе волокно – связующее.

Применение органосилановых аппретов 3-аминопропилтриэтоксисилана (АГМ-9), 3-глицидоксипропилтриметоксисилана (А-187) и 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана (А-174) в качестве модификаторов полиакрилонитрильного технического жгутика (ПАН-ТЖ), гидратцеллюлозных технических нитей (ГЦТН) и базальтовых нитей (БН) приводит к ускорению процесса гелеобразования, снижению максимальной температуры и энергии активации процесса отверждения эпоксидных композиционных материалов, а также к увеличению тепловых экзоэффектов процесса отверждения эпоксикомпозиций на основе модифицированных технических нитей (ТН) по сравнению с эпоксикомпозициями на основе немодифицированных ТН.

Введение модифицированных АГМ-9, А-187 и А-174 ПАН-ТЖ, ГЦТН и БН в эпоксидное связующее приводит к изменению спектральной картины исследуемых композиционных материалов, которое подтверждается данными инфракрасной спектроскопии, что позволяет предположить наличие физико-химического взаимодействия между группами аппретированных органосилановыми аппретами волокнистых наполнителей и группами эпоксидного олигомера, и к формированию переходных слоев на границе эпоксидное связующее/техническая нить. Следствием увеличение адгезионного контакта между компонентами в армированных эпоксипластах является рост прочностных свойств композиционных материалов на основе ПАН-ТЖ на 32-57%, ГЦТН – на 28-169%, БН – на 28-93%.

Оценка физико-химических свойств эпоксидных композиционных материалов показала, что армирование реактопластичного связующего модифицированными техническими нитями способствует снижению потерь массы при поджигании образцов композиционных материалов на воздухе и увеличению значений их коксового остатка, что является следствием формирования монолитных композиционных материалов, обладающих высокой химической стойкостью к действию различных химических регентов, что позволяет рекомендовать композиционные материалы, армированные модифицированным полиакрилонитрильным техническим жгутиком, для изготовления облицовочных покрытий при футеровке аппаратов, используемых для осадительных ванн производств вискозных волокон, эпоксипластов на основе модифицированных базальтовых нитей − для изготовления шестерней или дисков сцепления, работающих в химически агрессивных средах.

Таким образом, результаты проведенного исследования показывают, что процесс отверждения эпоксидного связующего в присутствии модифицированных органосилановыми аппретами АГМ-9, А-187 и А-174 полиакрилонитрильного технического жгутика, гидратцеллюлозных технических и базальтовых нитей протекает в условиях, предотвращающих перегрев эпоксипластов и возникновение внутренних напряжений, и сопровождается изменением химического состава получаемых композиционных материалов, связанного с физико-химическим взаимодействием функциональных групп аппретированных волокнистых наполнителей и эпоксидного связующего, следствием чего является образование переходных слоев в зоне контакта, способствующих формированию монолитных композиционных материалов, характеризующихся улучшенными деформационно-прочностными свойствами и повышенными физико-химическими показателями.

УДК 661.183:577.114

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Ивлева А.Д., Апрятина К.В, Качалова Е.А., Смирнова Л.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
E-mail: ivleva0206@gmail.com

Ключевые слова: сорбент, хитозан, крахмал, полисахариды, ионы тяжелых металлов, жесткость.

Тяжёлые металлы (Pb^{2+}, $Fe^{2+/3+}$, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{3+}) – одна из главных угроз для водных экосистем и здоровья человека. Они токсичны, склонны к биоаккумуляции и быстро распространяются водными потоками. Попадая в организм с питьевой водой, даже в невысоких концентрациях, они способны приводить к нейронарушениям, поражению почек, репродуктивной дисфункции и онкологии. Дополнительную проблему создают ионы Ca^{2+} и Mg^{2+}, повышая жесткость воды. Традиционные методы очистки (коагуляция, флокуляция, ионный обмен) – эффективные, но относительно дорогие и неэкологичные. Адсорбция является достойной альтернативой, зарекомендовавшей себя в очистке воды от ионов металлов. Перспективно в качестве основы сорбентов использовать полисахариды из возобновляемого сырья, характеризующиеся нетоксичными и биоразлагаемыми свойствами, а также большим числом функциональных групп для связывания ионов металлов. С точки зрения фундаментального и практического значения в этом отношении многообещающими биополимерами для получения сорбентов являются хитозан и крахмал.

Прямое смешивание растворов хитозана и крахмала затруднено, так как хитозан обладает высокой растворимостью в кислых средах, а крахмал – в щелочных. Для обеспечения совместимости полимеров и придания композиции новых свойств была проведена химическая модификация крахмала привитой полимеризацией с акриламидом. Образование сополимера подтверждали ИК-спектроскопией. Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом гель-проникающей хромотографии. Для создания пористой структуры у сорбентов, исходные композиции обрабатывали гидрокарбонатом натрия. Сушку проводили двумя способами: при комнатной температуре и путем лиофилизации (–72°C, вакуум, 48 ч). Сорбционные испытания проводили в статичных условиях при выдерживании точной навески сорбента в растворе с определенной концентрацией солей соответствующих металлов. Наличие ионов меди и железа в растворах до и после сорбции определяли спектрофотометрическим методом, а для растворов, содержащих ионы кальция и магния – комплексонометрическим титрованием.

Изучено влияние ультразвукового воздействия (УЗ), соотношения компонентов в составе, наличия сшивающего агента – N,N-метилен-бис-акриламида или окисленного декстрана, на сорбционную способность композиции по отношению к ионам Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, а также степень пористости и диаметр пор образцов. Исследование пористости проводили методом ртутной порометрии, установили удельный объем и распределение пор по размеру.

Оптимальное время предварительной УЗ обработки раствора композиции составило 3 мин. В этом случае полученные сорбенты характеризуются наибольшим содержанием пор с диаметром – от 30 до 550 нм и высокой степенью пористости – 90,49%, а, следовательно, большей эффективностью. Введение сшивки повышает устойчивость композиций. Жёсткая трёхмерная сетка фиксирует активные центры и предотвращает усадку образца при сушке. Это приводит к увеличению сорбционной способности композиций по отношению к ионам железа с 0,34 до 1,09 мг/г. Увеличение доли сополимера крахмал-акриламида к хитозану и сшивание композиции повышает сорбцию ионов меди: с 2,40 мг/г до 111 мг/г. Это доказывает селективность разработанного сорбента по отношению к ионам Cu^{2+}. По отношению к Ca^{2+} и Mg^{2+} наибольшая сорбция – 60 мг/г – проявляется для состава с массовом соотношением хитозан:(крахмал/акриламид) 3:1.

Установлена возможность повторной регенерации сорбента после экстракции связанных ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} под действием лимонной кислоты с сохранением его эффективности.

Доказана биодеструкция композиций под действием гриба Aspergillus niger. Деградация сорбента в течение 4-х недель составила порядка 80%.

Таким образом, синтезированы высокопористые сорбенты на основе хитозана и модифицированного крахмала, эффективные для удаления Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ca^{2+} и Mg^{2+}. Их способность к биодеструкции исключает проблему вторичного загрязнения после использования. Низкая себестоимость исходных компонентов и экологичность делают такие сорбенты перспективными для систем водоподготовки.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

УДК 537.226.1

ВЛИЯНИЕ ПРОВОДИМОСТИ НА ЭФФЕКТИВНУЮ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ МАТРИЦЫ ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Зюзин А.М., Игончeнкова К.Е.
Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева
E-mail: kristinaigoncenkova@gmail.com

Ключевые слова: полимерные композиты, технический углерод, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, проводимость.

В данной работе представлены результаты по исследованию влияния проводимости на эффективную диэлектрическую проницаемость ε' и тангенс угла диэлектрических потерь tgδ композитов на основе матрицы из полиэтилена высокой плотности HDPE. Значения проводимости регулировали путем изменения содержания ν технического углерода (ТУ) марки С40. Композиты получали путем смешивания в расплаве с помощью лабораторного экструдера ЕХ-30. Затем, путем прессования изготавливали пластины размерами 150 на 150 mm и толщиной 1-1,5 mm, из которых вырезались диски диаметром 20 mm для измерений емкости С и тангенса угла диэлектрических потерь tgδ, и полоски 8x100 mm для измерения проводимости σ. Измерения сопротивления при постоянном напряжении, по значениям которого и размерам образца рассчитывалась электрическая проводимость, производили: в высокоомных образцах с малым содержанием ТУ (5-15 wt%(массовых долей)) с помощью прибора Megger MIT1025; в низкоомных, с содержанием ТУ (20-35%) – с помощью RIGOL DM3058. Ёмкость С и tgδ на частоте 50 Hz определяли с помощью измерителя иммитанса Е7-20 в комплекте с измерительной ячейкой, имеющей круглые электроды диаметром D = 20 mm и толщиной 1.5 mm. Измерения С, по значениям которой определялась ε′, проводились по трем схемам: первый вариант – при непосредственном контакте электродов с образцом; во втором варианте, для исключения влияния тока сквозной проводимости, между образцом и каждым из электродов конденсатора помещались тонкие, толщиной 15 μm, изолирующие пленки из полиэтилентерефталата или две такие же пленки, сложенные вместе и помещенные лишь с одной стороны образца (вариант 3). Подобная конфигурация расположения имеет место при функционировании электропроводящей композитной экранной оболочки высоковольтного кабеля, где она находится между токоведущим проводником и изоляционным слоем. Для второго и третьего вариантов измерений, емкость конденсатора с образцом и изолирующими пленками рассматривалась как емкость двух последовательно соединенных конденсаторов.

Значение проводимости в диапазоне концентраций ТУ 0-15% существенно не изменяется и примерно равно $\sigma \approx 1{,}6\cdot10^{-10}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$. При увеличении ν до 20% происходит резкое возрастание проводимости до значения $\sigma \approx 3{,}2\cdot10^{-5}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$. В диапазоне ν = 25-35% ТУ зависимость σ(ν) выходит на плато до значения $\sigma \approx 0{,}27$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$. Установлено, что зависимость эффективной диэлектрической проницаемости от содержания наполнителя имеет нелинейный характер. Из сопоставления зависимостей ε'(ν) и σ(ν), следует, что между ними имеет место качественная корреляция. Значения ε' при малых концентрациях ТУ для всех трех вариантах измерения практически совпадают между собой. При содержании ТУ ν = 20% значения эффективной диэлектрической проницаемости для варианта 1 оказываются выше чем для варианта 2 и 3. Подобное поведение наблюдается также на зависимости tgδ(ν). Характер зависимости tgδ(ν), для варианта измерений 2 и 3, имеет немонотонный характер и при концентрации 20% ТУ, которая находится вблизи порога перколяции, наблюдается максимум. Наблюдающееся резкое возрастание потерь и возникновение максимума tgδ может быть связано с тем, что доминирующим становится механизм проводимости, обусловленный полевой эмиссией электронов с поверхности частиц технического углерода с последующим туннелированием. В результате проводимость возрастает на 5, и более, порядков. Для такого механизма проводимости вольт-амперная характеристика описывается выражением Фаулера-Нордгейма,

$$j = A\,\frac{E^2}{\varphi}\exp\left(-\frac{B\varphi^{3/2}}{E}\right),$$

которому соответствовала экспериментальная зависимость j(E). Здесь А и В — константы, Е – напряженность электрического поля, а φ – работа выхода электрона. Такой механизм проводимости может сопровождаться особой спецификой процессов рассеяния энергии, приводящей к возрастанию потерь, что обуславливает максимум на зависимости tgδ(ν).

УДК 667.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ЛКП АВИАЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Измалков Д.А., Ткачук А.И., Железняк В.Г.
НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ
E-mail: izmalkov_da@viamnet.local

Ключевые слова: ЛКП, 2-гидроксиэтилакрилат, гидроксилсодержащий акриловый сополимер, атмосферостойкость, изоцианат.

В промышленности широко применяют акрил-уретановые плёнкообразующие для создания атмосферостойких покрытий. Для создания таких ЛКМ перспективными являются гидроксилсодержащие акриловые сополимеры, так как в их структуре присутствует подвижный атом водорода, который легко участвует в реакциях отверждения с изоцианатными отвердителями и физических взаимодействиях с образованием водородных связей.

Целью данного исследования является синтез гидроксилсодержащих акриловых сополимеров различного состава для применения в лакокрасочных композициях с требуемым уровнем свойств.

В работе были использованы хроматографические, гравиметрические и аналитические методы анализа сополимеров, а также методы определения прочности при ударе, прочности при изгибе, адгезии, твердости и атмосферостойкости готовых покрытий.

Синтез проводили в трёхгорлой колбе с обратным холодильником и верхнеприводным перемешивающим устройством. Обогрев и контроль температуры в реакторе осуществляли с помощью масляной бани и термометра, соответственно. Получали акриловый сополимер методом растворной радикальной сополимеризации в смеси растворителей. В качестве сырья применяли (мет)акриловые эфиры, в частности 2-гидроксиэтилакрилат, стирол и нитриловые и пероксидные инициаторы. Синтезированные образцы имели молекулярные массы от 16000 до 78000 г/моль.

В полученных растворах диспергировали диоксид титана до размера частиц пигмента менее 30 мкм. Для получения модельной композиции полуфабрикат смешивали с расчётным количеством отвердителя на основе алифатического изоцианата и раствора катализатора отверждения. После разбавления до рабочей вязкости, композицию наносили на заранее подготовленные пластины пневматическим распылением.

Полуфабрикат и готовые белые покрытия исследовали на технологические и эксплуатационные характеристики, соответственно. Материал обладал высокими физико-механическими показателями: прочность при ударе около 50 см, адгезия от 0 до 1 балла и твёрдость от 0,249 до 0,411 на маятнике типа Б.

По результатам испытаний были выдвинуты предположения, что на основе низкомолекулярных гидроксилсодержащих акриловых сополимеров плёнки имели более высокую адгезию и ровную поверхность без микродефектов, а также их полуфабрикаты обладают меньшей вязкостью, что позволяет получать более концентрированные растворы плёнкообразующих с приемлемыми технологическими характеристиками.

После определения начальных координат цвета и блеска покрытий были проведены исследования на стойкость материала к атмосферным воздействиям. Образцы были помещены в климатическую камеру на 500 часов с чередованием циклов конденсации и облучения ультрафиолетом. После испытания были определены конечные показатели внешнего вида и физико-механические свойства, которые сравнивали с контрольными плёнками.

Изученные образцы незначительно изменили показатели блеска и координат цвета, прочность при ударе покрытий составила 40 см. Адгезия материала к окрашиваемым поверхностям возросла, что, предположительно, может быть связано с доотверждением плёнок и улучшением сцепления с подложкой.

Таким образом, был проведен синтез гидроксилсодержащих акриловых сополимеров различного состава и молекулярных масс. Были получены полиуретановые атмосферостойкие покрытия с высокими эксплуатационными характеристиками. Стоит отметить, что данные материалы могут быть подвергнуты модификации с целью улучшения вышеуказанных показателей. На основе полученных результатов исследований планируется создание линейки новых ЛКМ, которые могут быть использованы для внешней окраски изделий авиационной техники.

УДК 538.9

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫХ ПРОЦЕССОВ В СОПОЛИМЕРАХ ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ФЛУОРЕНОВЫХ ГРУПП

Ильясов В. Х.[1], Карамов Д. Д.[2], Пономарев А. Ф.[3], Шапошникова В.В.[4], Чеботарева А.Б.[5]
[1] Ухтинский государственный технический университет
[2] Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН
[3] Бирский филиал Уфимского университета науки и технологий
[4] Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
[5] НИИ ядерной физики имени Д. В. Скобельцына МГУ имени М. В. Ломоносова
E-mail: pt22_IlyasVH@list.ru

Ключевые слова: токи термостимулированной деполяризации, полиариленэфиркетоны, тонкие пленки, электроактивные полимеры.

В настоящее время полимеры класса полиариленэфиркетонов (ПАЭК) являются одними из наиболее востребованных конструкционных термостойких термопластов. Благодаря управляемому синтезу получено большое количество ПАЭК различного химического строения, сочетающих в себе как традиционно присущие ПАЭК свойства термо- и хемостойкости, хорошие механические и оптические свойства, так и уникальные электрофизические характеристики (анизотропия проводимости, эффекты электронного переключения, инициированные электрическим полем, давлением, термоионизацией ловушек и т.д.).

Одним из перспективных направлений применения сополимеров ПАЭК является использование их в качестве токосъемных адгезивных пленок с низким контактным сопротивлением в концентраторах солнечных элементов. Известно, что различные функциональные группы сополимеров ПАЭК и их концентрации существенным образом влияют на энергетический спектр локализованных состояний и кинетику носителей заряда. Одним из чувствительных методов исследования характеристик локализованных состояний является метод термостимулированной деполяризации (ТСД).

В данной работе были исследованы сополимеры полиариленэфиркетонов (со-ПАЭК) одинаковой молекулярной массой ($\eta_{пр}$ = 0.38 дл/г), содержащие изопропилиденовые группы и вариацию флуореновых групп в количестве 5, 15, 20 и 25% мол. При проведении измерений токов ТСД использовались образцы МДП (ITO / polymer / In). Со-ПАЭК наносился методом центрифугирования из 10 вес.% раствора в циклогексаноне на очищенную поверхность ITO, изготовленного методом спрей-пиролиза на подложке из n-Si. Верхний электрод был сформирован из олова. Толщина полимерных пленок составляла 850±50 нм. Измерение токов деполяризации проводились по классической методике, описанной в работах Лущейкина Г.А., Гороховатского Ю.А. Поляризации полимерной пленки проводилась при комнатной температуре под действием электрического поля напряженностью 2,7 В/мкм, а затем вся структура охлаждалась в приложенном поле до температуры 170 К. После этого образец нагревался по линейному закону с постоянной скоростью 5 К/мин.

Температурные зависимости токов ТСД демонстрируют две ярко выраженные области: низкотемпературную (от 180 до 300 К, а для образца с концентрацией 25 вес.% – до 350 К) и высокотемпературную (400–470 К), обусловленную сегментарной подвижностью полимерных цепей в области температур размягчения полимера. Эти области разделены протяженным плато со стабильно низким уровнем тока. В низкотемпературной области в начале спектра регистрируется участок с отрицательным значением тока, который с ростом температуры быстро переходит в положительную область. Низкотемпературная область имеет сложный ассиметричный характер, что указывает на результат, как минимум, двух релаксационных процессов: более быстрой дипольной и медленной релаксацией, связанной с высвобождением носителей заряда. С ростом концентрации флуореновых групп наблюдается увеличение максимальных значений тока, высвобождаемого заряда и смещения температуры максимума в высокотемпературную облать. Энергия активации E_a, оцененная по положению температурного максимума, увеличивается от 0,22 до 0,52.

Полученные данные свидетельствуют о том, что наблюдаемые изменения низкотемпературного пика ТСД (рост интенсивности, сдвиг максимума, увеличение энергии активации) определяются не просто суммой вкладов отдельных флуореновых групп, а их кооперативным взаимодействием. Наиболее вероятными механизмами, контролирующими релаксационные процессы, являются взаимное расположение функциональных групп в полимерной цепи, приводящее к появлению распределенной по энергиям системы ловушек с эффектами перезахвата, а также энергетические параметры интерфейса, сформированного между полимером и полупроводниковым электродом ITO.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 26-19-00857.

УДК 661.717.6

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ БИС(ФЕНИЛ)КАРБАМАТА 4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛМЕТАНА В СРЕДЕ ДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА

Исламов Д.Р., Самуилов А.Я., Самуилов Я.Д.
Казанский национальный исследовательский технологический университет
E-mail: islamD327@yandex.ru

Ключевые слова: метилендифенилдиизоцианат, бесфосгенная технология, термическое разложение.

Полиуретаны - полимеры, обладающие уникальными эксплуатационными характеристиками: химической стойкостью, эластичностью, высокой прочностью и устойчивостью к истиранию – обусловленные строением макромолекул, формирующиеся при взаимодействии полиольных компонентов с изоцианатами. В мировой практике коммерческий синте з изоцианатов базируется на реакции аминов с фосгеном. Несмотря на широкое распространение, данный метод обладает серьезными недостатками: использование токсичного фосгена и образование агрессивного побочного продукта- хлороводорода. Указанные обстоятельства привели к разработке альтернативных путей получения изоцианатов, которые исключают использование фосгена.

В ряду перспективных разработок выделяется подход, основанный на термической деструкции фениловых эфиров карбаминовых кислот. Ключевым преимуществом данной стратегии является возможность рециклинга фенола, выделяющегося на стадии разложения, что позволяет организовать производственный цикл с минимальным количеством отходов. Исходные карбаматы могут быть получены из первичных ароматических аминов и дифенилкарбоната.

Основная сложность при реализации карбаматного метода связано с обратимым характером реакции распада и развитием побочных реакции. Для смещения равновесия реакции в сторону образования целевого продукта- изоцианата необходимо удаление фенола из реакционной зоны. В нашей работе в качестве высокотемпературной среды использовали дифениловый эфир. Разложение карбамата проводили в интервале температур 238-250 °С, при непрерывной продувке реакционного объема азотом, что обеспечивало эффективный вынос образующего фенола из зоны реакции.

Содержание образовавшегося изоцианата определяли титрованием NCO-групп диэтиламином с обратным титрованием непрореагировавшего амина. Состав реакционной смеси анализировали методом ВЭЖХ, идентификацию целевого продукта подтверждали спектроскопией ЯМР 1Н, 13С. Полное превращение исходного карбамата достигается через 30 мин. Выход метилендифенилдиизоцианата (МДИ) по данным титрования составил 98% от теоретического. Отклонение температуры от определенного диапазона негативно сказывается на результатах: снижение до 230 °С приводит к неполной конверсии (менее 40%), а превышение 255 °С вызывает образование смолистых примесей- нежелательная димеризация образующегося изоцианата.

Предложенный подход позволяет получать МДИ с высоким выходом без использования фосгена, что открывает перспективы для создания экологически безопасной технологии изоцианатов.

УДК 678.074:541.64

ИСКУССТВЕННЫЙ И СОВМЕСТНЫЙ ИНТЕЛЛЕКТ ПРИ РАЗРАБОТКЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Каблов В.Ф., Рыбанов А.А., Кейбал Н.А., Соловьев М.Е., Маслова М.А.
Волжский политехнический институт (филиал) Волгоградского государственного технического университета
E-mail: vkablov5@gmail.com

Ключевые слова: эластомерные материалы, базы данных, моделирование, компьютерное материаловедение.

Использование методов компьютерного материаловедения становится все более актуальным для разработки материалов, в том числе, многокомпонентных эластомерных материалов, когда необходимо обеспечить оптимальное сочетание ряда свойств

Представлены разработки программно-информационного обеспечения нового поколения с использованием методов ИИ для решения задач компьютерного материаловедения эластомерных материалов. Рассмотрены следующие программные средства:

- Программа «PolyCompTE_1» расчета теплофизических характеристик многокомпонентного эластомерного материала по его составу. Программа содержит базу данных теплофизических характеристик ингредиентов резиновых смесей, расчетные модули, в том числе модуль «Оптимизация», предназначенный для решения задач по поиску оптимальных составов групп наполнителей разной степени дисперсности и содержания с использованием кривой Фуллера.
- Программный комплекс расчета физико-химических характеристик полимера по химической формуле мономерного звена «PolyAG_2».

В основе программного комплекса лежит метод аддитивно-групповых вкладов (метод инкрементов), позволяющий вычислять свойства полимеров как линейную функцию от количества различных функциональных групп в структуре полимера. Программа обеспечивает: расчёт физико-химических свойств (молекулярная масса, плотность, температуры фазовых переходов, теплоёмкость, вязкость и др.).

В настоящее время нами ведется работа по применению графовых нейросетей GNN для предсказания свойств полимеров. В отличие от традиционных нейронных сетей, которые работают с данными в виде таблиц или изображений, GNN работают с данными, представленными в виде графов.

- Интеллектуальный банк данных рецептур эластомерных материалов «Раббер С».

Разработана физическая схемы банка данных, алгоритмическое и информационное обеспечения и программа для информационной поддержки поиска по составу и свойствам рецептур эластомерных материалов с использованием модулей искусственного интеллекта (ИИ), машинного обучения, методов нечеткого поиска и больших языковых моделей. База данных содержит свыше 5 тыс. рецептов(составов). Это одна из крупнейших информационных материаловедческих систем, представляющая собой банк нового поколения с функциями ИИ для получения информации по свойствам и составу резин.

- Имитационное моделирования поведения огнетеплозащиных материалов (ОТЗМ) – программа «Тепло3». Разработана программа многофакторного имитационного моделирования терморазлагаемых эластомерных теплозащитных покрытий в гипертепловых условиях (свыше 1000К) и в широком диапазоне варьирования 18 факторов (физико-химических характеристик материалов и воздействующих параметров).
- Программное обеспечения для создания рецептур эластомерных материалов. Процесс рецептуростроения в настоящее время реализуется технологами преимущественно «вручную» на основе имеющейся у них информации, что обусловливает их значительную трудоемкость и существенную неполноту проработки рецепта. В настоящее время авторским коллективом ведется разработка новых систем автоматизированного проектирования составов с использованием интерактивных методов, баз данных и модулей искусственного интеллекта. Рассматривается использование ИИ и совместного интеллекта при разработке многокомпонентных полимерных материалов.

Благодарность
Работа выполнена в рамках проекта № 3.26 «Компьютерное материаловедение многокомпонентных наноструктурных эластомерных материалов с заданными свойствами для экстремальных условий эксплуатации» мероприятия по обеспечению технологического суверенитета Российской Федерации по направлению «Технологии моделирования и разработки новых функциональных материалов с заданными свойствами».

УДК 66.047.32.2

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАГНИТНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ АВАРИЙНЫХ РАЗЛИВОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Каблов В.Ф., Хлобжева И.Н., Морозова С.Д., Дородникова А.С.
Волжский политехнический институт (филиал) Волгоградского государственного технического университета
E-mail: vkablov5@gmail.com

Ключевые слова: ликвидация аварийного разлива нефтепродуктов (ЛАРН), сорбенты, пыль газоочистки, эластомеры.

Согласно официальной статистике, ежегодные потери нефти и нефтепродуктов в Российской Федерации составляют порядка 5млн.т. Ликвидация нефтяных загрязнений, особенно в водных экосистемах, представляет собой одну из наиболее комплексных и ресурсоемких проблем, что обусловлено высокой подвижностью водной среды и многогранностью процессов трансформации углеводородов в ней. Применение сорбционных технологий минимизирует вторичное воздействие нефтепродуктов на окружающую среду и тем самым снижает их токсичность.

В настоящее время имеется большое количество нефтесорбентов, однако эффективных сорбентов для сбора нефтепродуктов на каменистом побережье практически не имеется. Данная проблема особенно остро проявилась при ЛАРН на побережье Керченского пролива во время масштабной аварии танкеров в 2004году. Перспективным решением это проблемы является применение разработанных нами магнитных нефтесорбентов, имеющих высокую нефтеёмкость и позволяющих собирать нефтепродукты на каменистом побережье.

В качестве основы сорбционных материалов применяли железосодержащие отходы продукты газоочистки металлургического производства, содержащие оксиды и гидроксиды железа. Эти продукты обладают высокими магнитными свойствами и развитой удельной поверхностью, что делает их функционально эффективными для получения сорбентов. Для создания нефтесорбента использовано связующее на основе эластомеров с введением порообразователей.

Получение рабочих образцов осуществлялось смешением компонентов в резиносмесителе, с последующей термообработкой при 150^0С. Получали пористую резиновую крошку размерами частиц 1-3мм. Полученный магнитный нефтесорбент относится к классу опасности 3-4.

Принцип работы созданных сорбентов, заключается в комбинированном воздействии: с одной стороны, происходит адгезия нефтепродуктов к поверхности сорбента, а с другой – когезионные силы самой нефти способствуют удержанию значительных объемов загрязнителя на этой поверхности.

Структура полученных образцов нефтесорбентов обладает высокой пористостью, что подтверждается результатами микроскопического исследования и анализа адсорбционной активности по йоду. Доля микропор составляет до 25%, доля микропор более крупного размера составляет более 50% что в достаточной мере обеспечивает эффективное улавливание и удержание углеводородов, в том числе высоковязких мазутов.

Полученные магнитные нефтесорбенты характеризуются высоким показателем плавучести, который составляет, через 192ч. наблюдений, до 95%.

В процессе сорбции рабочие образцы уже через 5-7мин. полностью поглощали нефтепродукт. При этом, максимальная сорбционная ёмкость составила от 10 до 15г мазута на 1г сорбента.

Технология извлечения отработанного сорбента заключается в следующем: сорбенты наносят равномерным слоем на загрязненную нефтепродуктами поверхность. Толщина слоя магнитного нефтесорбента с сорбированной нефтью не должна превышать 10см. Затем единую структурную массу с магнитным нефтесорбентом удаляют при помощи постоянного магнита с поверхности воды, грунта и из полостей между камнями. После сбора нефтепродуктов отработанные сорбенты рекомендуется, вводить в состав битумных дорожных покрытий.

Промышленная партия сорбентов была применена при очистке побережья от разливов мазута в районе Анапы в мае 2005г. с положительным результатом.

УДК 54.057

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА НА СВОЙСТВА ЕГО ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Кавтрова В.Д., Ладилова Н.Ю., Репина Е.С., Корниенко П.В.
НИИ химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом
E-mail: lerakavtrova@yandex.ru

Ключевые слова: поливиниловый спирт, модифицирующая добавка, водный раствор поливинилового спирта.

Поливиниловый спирт (ПВС) представляет собой водорастворимый полимер, имеющий широкое применение в текстильной, бумажной, строительной, фармацевтической и нефтегазовой отраслях промышленности. В зависимости от технологических задач он используется в качестве загустителя, эмульгатора, адгезива или пленкообразователя.

ПВС получают щелочным методом омыления поливинилацетата, синтезированного растворным способом полимеризации в среде метанола. Выбор в сторону получения полупродукта именно методом растворной полимеризацией обусловлен возможностью совмещения технологических стадий синтеза в единой реакционной среде, что в свою очередь, исключает необходимость промежуточного выделения и сушки поливинилацетата с последующим его растворением в растворителе. Целевым продуктом являлся частично или полностью омыленный ПВС, степень омыления которого определяет совокупность его физико-химических свойств, таких как пленкообразующая способность, реологические характеристики, растворимость и, для некоторых случаев, оптическая чистота его водных растворов.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью разработки рецептуры модифицированного ПВС с улучшенными эксплуатационными характеристиками, обеспечивающими стабильность прозрачности водных растворов при хранении (отсутствие не растворившихся полимерных включений и опалесценции).

Установлено, что лимитирующим параметром, влияющим на стабильность оптических характеристик конечного продукта, является содержание остаточных ацетатных групп. Полностью гидролизованный ПВС образует более вязкие растворы, с риском гелеобразования, с меньшей прозрачностью из-за сильных водородных связей и кристалличности. Частично гидролизованные полимеры (содержание ацетатных звеньев 5-25 %) дают оптически чистые растворы благодаря статистическому распределению содержания ацетатных групп, снижающему турбидность, но не стабильных при хранении. Для получения оптически прозрачных и стабильных при хранении водных растворов ПВС требуется модифицирующая добавка в виде многоатомного спирта (этиленгликоль, глицерин, пентаэритрит, сорбит и др.), вводимого на стадии щелочного омыления. Эффект влияния модифицирующей добавки связан с разрушением водородных связей в молекуле ПВС с одновременным снижением кристалличности полимера (рисунок 1).

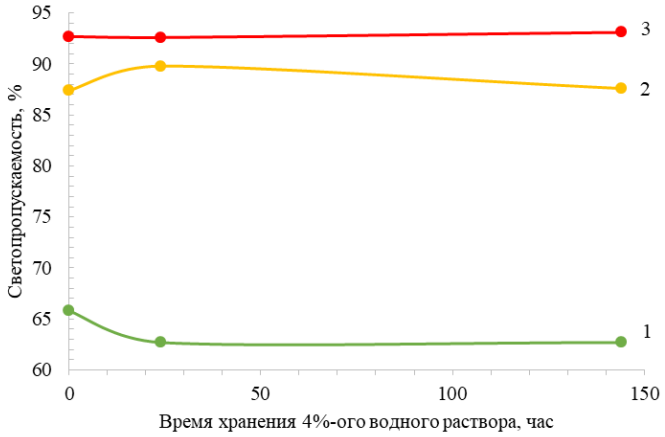


Рисунок 1. Влияние концентрации модифицирующей добавки на оптическую чистоту водных растворов ПВС в течение 150 часов: 1 – 0 %, 2 – 0,5 %, 3 – 1 %

Показано, что модификация технологии получения ПВС введением многоатомного спирта в количестве 0,5 - 1,0% обеспечивает получение оптически чистых прозрачных и стабильных при хранении водных растворов (светопропускаемость раствора не менее 85%).

УДК 622.279.72

КОМПЛЕКСНАЯ ЗАЩИТА ТРУБОПРОВОДНЫХ СИСТЕМ НЕФТЕГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ РЕАГЕНТОВ

Казакова П.Ю., Павельев Р.С., Гнездилов Д.О., Сладь Н.А., Варфоломеев М.А.
Казанский (Приволжский) федеральный университет
E-mail: kpolina2288@gmail.com

Ключевые слова: газовый гидрат, природный газ, кинетический ингибитор, ингибитор комплексного действия, полималеат.

Освоение труднодоступных нефтегазовых месторождений, в первую очередь расположенных в арктических регионах, сопряжено с комплексом эксплуатационных осложнений, обусловленных экстремальными термобарическими условиями работы промысловых трубопроводов. Одной из наиболее острых проблем является формирование газогидратных отложений — кристаллических клатратных соединений, образующихся из молекул воды и углеводородных газов при низких температурах и высоких давлениях. Их накопление приводит к снижению пропускной способности трубопровода, полной закупорке линий газогидратными пробками, а в ряде случаев — к критическому повышению давления и аварийным ситуациям с риском разгерметизации. Параллельно с гидратообразованием протекают процессы коррозии металла и отложения неорганических солей, что дополнительно снижает надёжность и безопасность эксплуатации оборудования.

Традиционные методы борьбы с гидратообразованием — тепловая обработка, снижение рабочего давления, осушка газа и применение термодинамических ингибиторов (метанол, гликоли) — обладают рядом существенных недостатков: высокой рабочей концентрацией, экологической опасностью и ускорением коррозионных процессов. Кинетические ингибиторы на основе полимерных соединений замедляют нуклеацию и рост кристаллов гидратов на молекулярном уровне и лишены большинства указанных недостатков, однако их применение в отечественной нефтегазовой отрасли пока ограничено. Актуальной задачей является разработка многофункциональных реагентов, одновременно решающих задачи предотвращения гидратообразования, ингибирования коррозии и подавления солеотложения, что позволяет сократить номенклатуру применяемых реагентов и снизить эксплуатационные затраты.

В настоящей работе проведён комплексный анализ эффективности сополимеров малеинового ангидрида и изопропилакриламида с различным соотношением мономерных звеньев, цикл которых частично или полностью раскрывался аминами различной структуры. Противогидратная активность оценивалась на установке качающихся ячеек RC5 в условиях, моделирующих эксплуатацию промысловых трубопроводов. Эффективность ингибирования кислотной коррозии определялась гравиметрическим методом, углекислотной — с использованием оборудования «Эксперт-004». Способность подавлять солеотложение исследовалась титриметрическим методом.

Установлено, что синтезированные полималеаты обеспечивают переохлаждение системы в диапазоне от 7 до 16 °C при рабочей концентрации 0,5 % в зависимости от структурных особенностей соединений. Выявлена чёткая корреляция между молекулярной структурой полимеров и их ингибирующей способностью: увеличение доли звеньев изопропилакриламида в цепи и модификация амином с большей длиной липофильного фрагмента оказывают выраженное положительное влияние на эффективность. По показателям противогидратной активности ряд синтезированных образцов продемонстрировал превосходство над коммерчески доступными ингибиторами Luvicap EG (12,7 °C) и PNIPAM (12,4 °C). Наиболее перспективный образец обеспечил защитный эффект 96 % против кислотной коррозии при рабочей концентрации 0,5 %, а также снижение скорости углекислотной коррозии в 2 раза при комнатной температуре и в 1,5 раза при 60 °C. При частичном раскрытии цикла малеинового ангидрида лидерный полимер эффективно предотвращает солеотложение на уровне 70 %.

Полученные результаты подтверждают перспективность применения разработанных сополимеров в качестве реагентов комплексного действия из преимущественно отечественного сырья, обеспечивающих одновременную защиту промысловых трубопроводов от трёх основных видов осложнений при эксплуатации нефтегазовых месторождений в сложных геологических и климатических условиях.

Благодарность
Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, проект № FZSM-2023-0014

УДК 66.086

ВЛИЯНИЕ СВЧ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПАУНДОВ

Рябова О.В.[1], Калганова С.Г.[2,1], Кадыкова Ю.А.[2,1], Сивак Т.П.[1], Горбачева Е.Ю.[1], Васинкина Е.Ю.[1], Сахаджи Г.В.[2], Сивак А.С.[1]

[1] АО «Научно-производственное предприятие «Контакт»
[2] Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
E-mail: nayka@kontakt-saratov.ru

Ключевые слова: СВЧ-обработка, модификация, эпоксидный композит, диэлектрические свойства.

Получение высоконаполненных эпоксидных заливочных компаундов сопряжено с рядом технологических трудностей, которые определяются высокой вязкостью олигомерной системы (смола и наполнитель), а также способностью к расслаиванию или оседанию фракций с более высокой плотностью. Лимитирующим является этап смешения смолы с наполнителем, определяя производительность технологии (исключая процесс отверждения) и качество полученного высоконаполненного эпоксидного композита. Ранее установлено, что обработка в СВЧ электромагнитном поле высоконаполненного эпоксидного олигомера, где в качестве наполнителя используется измельченный базальтовый щебень с размером частиц ≤140 мкм, оказывает модифицирующее воздействие на композитную систему. Физическая сущность СВЧ-модификации заключается в том, что напряженность электрического поля электромагнитной волны взаимодействует с полярными группами полимеров, создавая дополнительные энергетические возможности для образования новых межмолекулярных взаимодействий гидроксильных групп эпоксидного олигомера с ОН-группами базальта, что подтверждается результатами физико-химических методов исследования. При этом эффект СВЧ-модификации заключается не только в улучшении физико-механических свойств отвержденного композита, но и в повышении технологических характеристик компаунда. Это проявляется в том, что в результате СВЧ-обработки высоконаполненного эпоксидного компаунда не происходит расслаивание и оседание базальтового наполнителя, находящегося во взвешенном состоянии, что позволяет транспортировать, хранить компаунд с наполнителем до 60 дней, включая в технологический процесс непосредственно на этапе отверждения. Основное преимущество СВЧ-воздействия заключается в равномерной, объемной обработке компаунда (олигомера) без локальных перегревов. Данный подход был использован для исследования влияния СВЧ электромагнитного поля на высоконаполненные эпоксидные заливочные компаунды, содержащие различные полярные группы.

Цель данной работы заключалась в исследовании модифицирующего влияния СВЧ электромагнитного поля на диэлектрические свойства высоконаполненных эпоксидных компаундов. В качестве объекта исследования был выбран состав на основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 с отвердителем полиэтиленполиамином и пластификатором трикрезилфосфатом (ТКФ) с массовым соотношением компонентов 70:15:30 мас.ч. соответственно. В качестве наполнителя применялся мелкодисперсный наполнитель - декабромдифенилэтан (ДБДФЭ) в количестве 10, 20, 30 и 40 мас.ч. Для экспериментального исследования модифицирующего влияния СВЧ электромагнитного поля на эпоксидную олигомерную систему использовалась СВЧ-установка с рабочей камерой на квазикоаксиальном волноводе, в которой образец компаунда во фторопластовой оправке располагался по центру конусообразного экрана.

В результате исследований установлено, что СВЧ-обработка эпоксидного олигомера с ДБДФЭ и ТКФ улучшает технологические показатели компаундной системы, состоящие в формировании более однородной и равномерной структуры высоконаполненной системы, что подтверждается результатами оптической микроскопии, а также изменением ее динамической вязкости с 6,5 Па*с до 4,6 Па*. При этом у отвержденного композита после СВЧ-обработки олигомера увеличивается электрическая прочность в 1,7 - 2,1 раза (для различных режимов СВЧ-воздействия), улучшаются диэлектрические свойства композита, что подтверждается снижением значений тангенса угла диэлектрических потерь tgδ в среднем в 1,5 раза и водопоглощения в 5 раз для высоконаполненного композита (40 мас.ч. ДБДФЭ).

Таким образом, результаты экспериментальных исследований подтверждают эффективность использования СВЧ-обработки высоконаполненных эпоксидных олигомерных систем для улучшения их технологических характеристик. Повышение диэлектрических свойств, снижение водопоглощения являются предпосылками для использования СВЧ-модификации высоконаполненных эпоксидных олигомерных систем электроизоляционного назначения.

УДК 664.85

КОМПОЗИЦИОННОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ СОХРАНЕНИЯ ПЛОДОВ ИНЖИРА

Калмахелидзе М.В., Волик К.К., Муханова Е.А.
Южный федеральный университет
E-mail: kalmahelidze@sfedu.ru

Ключевые слова: альгинат натрия, МОКП, сохранения плодов, биоразлагаемые покрытия.

Свежие плоды быстро теряют влагу и поражаются микроорганизмами при хранении, что приводит к значительным экономическим потерям. Для решения этой проблемы разрабатываются биоразлагаемые полимерные покрытия. Перспективным направлением является модификация природных полимеров металл-органическими каркасами (МОКП), которые благодаря своей пористой структуре способны адсорбировать этилен, ускоряющий созревание плодов, а также избыточную влагу и летучие соединения, способствующие развитию микроорганизмов.

В данной работе проведена сравнительная оценка защитных покрытий из чистого альгината натрия и композита альгинат/Ca-МОКП, нанесённых на плоды инжира. Ключевым преимуществом использования Ca-МОКП является его двойная функция: ионы кальция, входящие в состав металл-органического каркаса, выступают в роли сшивателя альгината, что исключает необходимость отдельного введения сшивающего реагента (например, хлорида кальция), а пористая структура МОКП обеспечивает эффективную сорбцию этилена и паров воды, замедляя процессы старения и порчи плодов.

Эксперимент проводился при 23°C в течение 7 суток. Эффективность покрытий оценивали по динамике потери массы и визуальному состоянию плодов. На основе анализа абсолютной потери массы за 7 суток хранения установлено положительное влияние защитных покрытий на сохранность образцов инжира. Непокрытые образцы продемонстрировали наибольшую потерю массы, что свидетельствует о максимальной скорости биодеградации и испарения влаги. Нанесение покрытия из чистого альгината натрия позволило снизить потерю массы, подтверждая формирование барьерного слоя. Наиболее эффективными оказались композиционные покрытия, модифицированные Ca-МОК. Потеря массы для данных образцов составила, что является минимальным значением среди всех исследуемых серий. Таким образом, Ca-МОКП выполняет в покрытии сразу две роли: служит источником ионов кальция для сшивки альгината и одновременно работает как сорбент этилена и влаги, что усиливает защитные и сорбционные характеристики покрытия без введения дополнительных реагентов. Разработанные композиционные покрытия на основе альгината натрия и Ca-МОКП являются перспективными для применения в качестве активной биоразлагаемой упаковки плодоовощной продукции.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Программы стратегического академического лидерства Южного федерального университет («Приоритет 2030»)

УДК 678

КОМПОЗИЦИОННЫЕ И МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Васильев А.П.[1], Капитонова Ю.В.[1], Лазарева Н.Н.[1], Тарасова П.Н.[1], Сидорова Д.Н.[1], Охлопкова А.А.[1], Коржова А.Г.[2], Лапуть О.А.[2], Курзина И.А.[2]
[1]Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова
[2] Национальный исследовательский Томский государственный университет
E-mail: kapitonova-kirillina@mail.ru

Ключевые слова: политетрафторэтилен, полимерные композиционные материалы, электронно-лучевая обработка, металлополимерные материалы.

Металлополимерные гибридные материалы перспективны для добывающей промышленности благодаря высокой прочности, долговечности и коррозионной стойкости. Их целесообразно применять для изготовления деталей горнодобывающих машин, элементов трубопроводов, защитных покрытий металлоконструкций, а также антиобледенительных покрытий, предотвращающих намерзание породы в осенне-зимний период.

Политетрафторэтилен обладает уникальным комплексом свойств: высокой химической инертностью, термо- и морозостойкостью, низким коэффициентом трения и широким диапазоном рабочих температур. Однако ему присущи существенные недостатки: низкая износостойкость, хладотекучесть, низкая твёрдость и крайне слабая адгезия к металлам из-за высокой химической инертности. Для устранения низкой износостойкости ПТФЭ в работе использованы наполнители – углеродные волокна. Для получения материалов с высокой плотностью упаковки и улучшенными характеристиками применяли технологию прессования под высоким давлением. Для создания металлополимерных материалов основным препятствием является химическая инертность ПТФЭ. Одним из решений данной проблемы является модификация поверхности ПТФЭ методом электронно-лучевой обработки. Такая модификация направлена на изменение свойств поверхности полимера, что позволит повысить его адгезию к другим материалам, например, металлам.

В работе представлены промежуточные результаты по разработке металлополимерных гибридных материалов на основе сплавов металлов и политетрафторэтилена/композитов на его основе, наполненных углеродными волокнами.

В качестве полимерной матрицы использовали политетрафторэтилен (ПТФЭ) марки ПН-90 (Гало-Полимер, Россия) со средним размером частиц 90 мкм и плотностью 2,16 г/см^3. Армирующим наполнителем служили углеродные волокна (R&G, Германия) с содержанием углеродного волокна 99%; диаметром моноволокна (7 ± 2) мкм, длиной (200 ± 30) мкм. Образцы изготавливали по стандартной методике переработки ПТФЭ с варьированием удельного давления прессования: 50, 100, 150 и 200 МПа. В работе были исследованы полимерные композиционные материалы на основе ПТФЭ и углеродных волокон (УВ) с массовым содержанием 10 мас. %. Для улучшения адгезионных свойств поверхности ПТФЭ применяли электронно-лучевую обработку (длительность импульса 100 мкс, плотность тока 0,25–1,23 А/см^2, ускоряющее напряжение 8–9 кВ, давление 5–7 Па).

По результатам проведенных исследований показано, что оптимальные механические и трибологические характеристики достигаются при давлении прессования 100–150 МПа. При этом степень кристалличности повышается до 80 %, износостойкость возрастает в 800 раз при сохранении низкого коэффициента трения. Электронно-пучковая модификация существенно улучшает поверхностные свойства: краевой угол смачивания снижается до 64,5°, свободная поверхностная энергия повышается до 55,5 мН/м. При этом прочность при растяжении и модуль упругости большинства образцов увеличиваются, относительное удлинение при разрыве снижается, а основные прочностные характеристики в целом сохраняются на уровне исходного ПТФЭ. Проведены структурные исследования покрытий на основе железа и титана на поверхности ПТФЭ.

Полученные результаты подтверждают эффективность предложенного подхода: комбинация наполнения углеродными волокнами и электронно-лучевой модификации поверхности позволяет создавать металлополимерные гибридные материалы с существенно улучшенными трибологическими, адгезионными и эксплуатационными характеристиками, пригодные для работы в условиях добывающей промышленности Крайнего Севера.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант №25-13-20061.

УДК 678.55

НОВЫЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ГОМО- И СОПОЛИМЕРЫ ЦИКЛИЧЕСКИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ И КАРБОНАТОВ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Карлов С.С.
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова
E-mail: s.s.karlov@chemistry.msu.ru

Ключевые слова: биоразлагаемые полимеры, полимеризация с раскрытием цикла, полилактид, поли-ε-капролактон, политриметиленкарбонат, сополимеризация.

В настоящее время биоразлагаемые полимеры циклических сложных эфиров, такие как полилактид и поликапролактон (и другие), а также биоразлагаемые полимеры циклических карбонатов, такие как триметиленкарбонат (и другие), являются одними из наиболее эффективных альтернатив классическим полимерам на основе альфа-олефинов в области упаковки (так как несут меньший ущерб окружающей среде благодаря заметно более быстрому разложению), а также в различных областях медицинского применения в качестве шовного материала, каркасов для тканевой инженерии, средств доставки лекарств с контролируемым высвобождением. Основным методом получения этих полимеров является полимеризация с раскрытием цикла (ROP, ring opening polymerization) циклического мономера под действием инициатора, обычно представляющего собой комплекс металла. Однако гомополимеры обладают некоторыми недостатками, которые ухудшают перспективы расширения их практического применения. Существует два подхода к улучшению свойств полимерных материалов: (i) модификация путем пластификации или смешивания с другим полимером, (ii) сополимеризация с раскрытием цикла (ROCOP) с другим мономером.

Получение статистических сополимеров циклических сложных эфиров могло бы привести к биоразлагаемым материалам с улучшенными свойствами, но в большинстве случаев сополимеризация приводит к образованию блок- или градиентных сополимеров из-за разных скоростей реакций полимеризации мономеров при использовании большинства изученных инициаторов. Например, гомополимеризация ε-капролактона на различных инициаторах обычно протекает быстрее, чем лактида, в то время как сополимеризация обоих мономеров на таком же инициаторе часто приводит к первоочередному расходованию лактида из смеси мономеров. Следовательно, поиск новых инициаторов полимеризации и тестирование их в сочетании с разными мономерами является актуальной задачей. Следует особо отметить мономеры, содержащие функциональные группы. Сополимеры, содержащие подобные фрагменты представляют интерес, как соединения, которые могут дополнительно постполимеризационно функционализироваться различными молекулами, например, биологически активными веществами.

В докладе, с одной стороны, проанализированы существующие эффективные металлсодержащие инициаторы сополимеризации различных комбинаций циклических сложных эфиров и циклических карбонатов, в том числе и найденные в работах автора с коллегами. С другой стороны, обсуждаются перспективы поиска новых более эффективных инициаторов. Отдельное внимание уделяется анализу сополимеризации функционально замещенных мономеров. Отдельная часть доклада будет посвящена влиянию структуры сополимеров на их химические (гидролиз итд) и физико-механические свойства.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант №20-13-00391 и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, крупный научный проект по приоритетным направлениям научно-технологического развития, грант №075-15-2024-553.

УДК 678

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОДИФИЦИРОВАННЫХ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РАСТВОРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

Хлабыстов Е.Д., Седых В.А., Карманова О.В., Бердников В.В.
Воронежский государственный университет инженерных технологий
E-mail: kaf-tospp@vsuet.ru

Ключевые слова: микроструктура, молекулярно-массовые характеристики, каучук, сополимеризация.

Комплексное решение проблемы создания отечественных промышленных процессов производств растворных бутадиен-стирольных каучуков (ДССК), по качеству не уступающих зарубежным аналогам является приоритетным направлением стратегического развития науки в Российской Федерации. Растворные ДССК нашли широкое применение в рецептурах резин для современных шин, изготавливаемых по технологии "зелёной шины" и в резинотехнических изделиях.

Структура и молекулярно-массовые характеристики сополимеров являются важнейшими параметрами, которые определяют их физико-химические свойства, влияют на процессы дальнейшей переработки и, соответственно, на области применения. Растворные бутадиен-стирольные каучуки, полученные анионной полимеризацией с использование алкиллитиевых каталитических систем, обладают практически гомогенным составом с узкой полидисперностью. С одной стороны, это обеспечивает высокие физико-механические показатели вулканизатов на их основе, с другой стороны - осложняет их переработку на технологическом оборудовании. Для устранения данного недостатка существует несколько приемов модификации сополимеров: введение модификаторов каталитических систем на стадии синтеза, введение модификаторов полимерной цепи, модификация на стадии резиносмешения. Целью данной работы являлось установление влияния модификации полимерной цепи за счет введения третьего мономера альфа-метилстирола на структуру и молекулярно-массовые характеристики полученного бутадиен-стирольного каучука.

Образцы исследуемых каучуков ДССК и модифицированного ДМССК получены в Воронежском филиале ФГБУ «НИИСК» и переданы для проведения испытаний. Микроструктуру полученных каучуков изучали с помощью ИК-Фурье спектрометра Spectrum 100 с призмой из селенида цинка. Содержание мономерных звеньев определяли методом ЯМР на спектрометре Bruker AM-500 МГц при температуре 22 °С. По полученным спектрам также можно судить об отсутствии блочного распределения виниларомaтических звеньев, указывающего на статистический характер сополимеризации. Молекулярно-массовое распределение, фракционный состав и степень полидисперсности были установлены методом гель-проникающей хроматографией (ГПХ) с применением жидкостного хроматографа «Waters» с программным обеспечением «Breeze 2», позволяющим обрабатывать полученные хроматограммы. По данным, полученным методом ЯМР, содержание стирольных звеньев в ДССК составило 25,1 % масс., в ДМССК - 24,8 % масс., при этом на альфа-метилстирол приходится 12,1 % масс. Незначительное различие в содержании стирольных звеньев между двумя типами каучуков находится в пределах инструментальной погрешности и не может рассматриваться как фактор, определяющий различие их свойств. Установлено, что введение альфа-метилстирола в полимерную цепь не влияет на микроструктуру диеновой части сополимера, содержание 1,2-звеньев у образцов ДССК и ДМССК составило 65±3 % масс., 1,4-транс звеньев - 12 % масс., 1,4-цис звеньев - 20÷26 % масс., соответственно. Полученные значения свидетельствуют о том, что замещение атома водорода у ароматического кольца на метильную группу в третьем мономере не вносит стерических препятствий, способных изменить региоселективность присоединения диеновых звеньев. Данные каучуки полностью соответствовали требованиям потребителей, поскольку наряду с высоким содержанием винильных звеньев, количество 1,4-транс звеньев должно быть не ниже 14 % масс. Каучук ДМССК характеризуется более широким молекулярно-массовым распределением, полидисперсность, оцененная как Mw/Mn составила 2,1÷2,3, в то время как у ДССК - 1,4÷1,6. У всех исследуемых образцов наблюдалось низкое содержание высокомолекулярных фракций ($Mw>10^6$) 2÷3 % масс. Расширение молекулярно-массового распределения при введении третьего мономера объясняется различием констант скоростей передачи цепи для стирола и альфа-метилстирола, что закономерно приводит к возрастанию полидисперсности. Таким образом, введение третьего мономера в эластомерную матрицу обусловило расширение ММР, при этом структура диенового звена осталась в необходимом диапазоне. Полученные данные подтверждают перспективность использования альфа-метилстирола в качестве модифицирующего компонента без ухудшения ключевых микроструктурных характеристик диенового каучука.

Благодарности
Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № FZGW-2026-0006. Образцы исследуемых каучуков получены в Воронежском филиале ФГБУ «НИИСК».

УДК 678.7-13;53.043

ВЛИЯНИЕ ЧАСТОТЫ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОВОДИМОСТЬ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Зюзин А.М., Карпеев А.А., Гостюшов С.С., Игонченкова К.Е., Янцен Н.В.
Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева
E-mail: karpeian@yandex.ru

Ключевые слова: полимерные композиты, технический углерод, электропроводность, переменный ток.

Представлены результаты исследований по влиянию частоты *f* на удельную электрическую проводимость σ_{AC} полимерных композитов на основе матрицы из этиленвинилацетата в диапазоне 25-$3\cdot10^6$ Гц. В качестве наполнителя, обеспечивающего электропроводность, использовался технический углерод (ТУ) С40 производства «OMCARB». Измерения проводились при комнатной температуре.

Установлено, что измеренная при постоянном токе проводимость σ_{DC} практически не изменяется в пределах концентраций ТУ 0-15% (массовых долей), затем, при дальнейшем увеличении концентрации ν от 15 до 25 % происходит резкое возрастание. При увеличении ν свыше 25% возрастание σ_{DC} становится более медленным. Точка перколяции соответствует концентрации ТУ, равной 17 %.

Как следует из результатов эксперимента в композитах с концентрацией ТУ 5-15%, проводимость σ_{DC} которых равна $5\cdot10^{-12}$ $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$ и лежит ниже точки перколяции, в области малых *f* (25-200 Гц) σ_{AC} практически не зависит от частоты. При значениях *f* выше 200 Гц наблюдается резкий (примерно в 2 раза) рост проводимости. При $f \approx 3$ кГц, σ_{AC} достигает максимума и затем наблюдается ее плавное снижение, примерно на 10% при частоте 3 МГц.

По-иному ведут себя зависимости $\sigma_{AC}(f)$ композитов с концентрациями 20-30 % ТУ. В низкочастотной области проводимость также не зависит от частоты, причем ширина этой области возрастает с увеличением содержания ТУ. В композите с концентрацией ν=20%, на зависимости $\sigma_{AC}(f)$, для которого σ_{DC} составляет $2\cdot10^{-7}$ $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$, наблюдается ярко выраженный максимум, в котором проводимость σ_{AC} в 10,5 раз превышает значение σ_{DC}. Из результатов эксперимента также следует, что с увеличением концентрации ТУ положение максимума смещается в область более высоких частот. Так для композита с содержанием 20% ТУ пик наблюдается при частоте 35 кГц. Для композита с 25% ТУ, $\sigma_{DC}=3\cdot10^{-4}$ $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$, пик наблюдается при 450 кГц, а проводимость σ_{AC} в 8 раз превышает значение σ_{DC}. Для композита с 30% ТУ σ_{DC} составляет $5\cdot10^{-3}$ $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$, пику соответствует частота 1 МГц, при этом σ_{AC} в 2 раза превышает значение σ_{DC}. Явное различие в кривых проводимости от частоты выше и ниже точки перколяции связано, по-видимому, с различием механизмов проводимости.

Зависимость проводимости на переменном токе σ_{AC} от частоты может быть описана выражением:

$$\sigma_{AC} = \sigma_{DC} + 2\pi f \varepsilon''$$

где *f* – частота, ε'' – коэффициент потерь.

Первое слагаемое не зависит от частоты (ионная/электронная проводимость). σ_{DC} становится преобладающим при концентрации электропроводящего наполнителя, при которой в полимерной матрице образуются непрерывные проводящие сети, образованные частицами наполнителя. Второе слагаемое зависит от частоты и возникает из-за поляризации, связанной с зарядами на границе раздела наполнитель-полимер. Таким образом, суммарная поляризация представляет собой сумму дипольной поляризации, и межфазной поляризации, возникающей из-за присутствия частиц наполнителя.

Для исследуемых композитов при содержании ТУ ниже 20% проводимость σ_{AC} в основном определяется током смещения и увеличивается с повышением частоты:

$$j = \frac{\partial D}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_0 E + P)$$

где *E* – напряженность электрического поля, *P* – поляризованность.

При содержании ТУ 20% и выше образуются непрерывные проводящие сети из частиц наполнителя. В результате общая проводимость в основном обусловлена вкладом σ_{DC}, и, таким образом, σ_{AC} становится практически не зависящим от частоты при малых частотах.

Наблюдаемый максимум проводимости носит характер, похожий на резонансный, и может быть также связан с возникновением фрагментов структуры электропроводящий наполнитель-диэлектрическая полимерная матрица, обладающих свойствами RC или RLC-цепей.

УДК 577.112:577.114

ВЫСОКОПРОЧНЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ И ПОРИСТЫЕ ТРЕХМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ХИТОЗАНА И КОЛЛАГЕНА

Качалова А.И.[1], Апрятина К.В.[1], Смирнова Л.А.[1], Ковылин Р.С.[1, 2]
[1] Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
[2]Институт металлоорганической химии имени Г. А. Разуваева
E-mail: an2888@mail.ru

Ключевые слова: хитозан, коллаген, блок-сополимер, прочность, пористость, газопроницаемость, биосовместимость

Современные тенденции развития науки в области биомедицины и тканевой инженерии выдвигают на передний план задачи по разработке новых материалов: гелей, пленок, губок, агентов для доставки и контролируемого высвобождения лекарственных средств, способствующих активной регенерации повреждений различной этиологии. Такие материалы должны быть биосовместимыми, биоразлагаемыми, газопроницаемыми, обладать оптимальными механическими свойствами. В качестве их основы особенно перспективны биополимеры, среди которых выделяют хитозан и коллаген. Хитозан - полисахарид, характеризующийся биосовместимостью, отсутствием токсичности, биодеградируемостью, волокно- и пленкообразующими свойствами. Коллаген представляет собой фибриллярный белок, который обладает структурообразующими и каркасными свойствами, высокой скоростью биодеградации.

Целью работы является получение пленочных и трехмерных композиций на основе блок-сополимеров хитозана и коллагена и исследование их физико-химических свойств. Композиции получены смешиванием растворов гомополимеров в их различных соотношениях по массе. Блок-сополимеры синтезированы методом высокочастотного ультразвукового диспергирования смесей исходных биополимеров. В растворы вводились модифицирующие агенты – формальдегид и глицерин. Пленки формовались методом полива растворов на лавсановую подложку, с последующей испарительной сушкой растворителя. Трехмерные композиции получены методом лиофильной сушки соответствующих растворов.

Величина разрушающего напряжения пленочных образцов на основе блок-сополимеров хитозана и коллагена при испытаниях на растяжение в 1,5 раза выше по сравнению с образцами на основе смеси и достигает 110 МПа. Введение модифицирующих агентов повышает прочность блок-сополимеров до 170 МПа. Наилучшими механическими характеристиками среди трехмерных композиций обладают образцы на основе смеси гомополимеров состава хитозан:коллаген = 2:1, напряжение на сжатие в 10% составляет 0,11 МПа, и образцы на основе блок-сополимера - 0,07 МПа. Пористость трехмерных композиций определена методом ртутной порометрии. Показано, что диаметр пор в образцах гомополимеров варьируется в широком интервале - от 100 до 1000 мкм. Для смеси и блок-сополимера основной диаметр, приходящийся на большее количество пор, составляет около 300 мкм.

Изменение свойств как смесей, так и блок-сополимеров обусловлено структурными преобразованиями при взаимодействии полисахарида и белка, что показано на микрофотографиях топографии их пленок, исследованных методом атомно-силовой микроскопии. Увеличение коллагена в составе образцов приводит к формированию ажурной и крупноячеистой структуры поверхности. Для блок-сополимера более ярко выражены по сравнению со смесью вертикально ориентированные образования пирамидального типа с перепадом по высоте до 200 нм, собранные в последовательности в виде цепочек. В структуре пленок на основе сшитого блок-сополимера наблюдается образование более крупных агрегатов по сравнению с несшитыми композициями.

Установлено, что для всех пленочных композиций значения газопроницаемости по отношению к кислороду соответствуют показателю для кожных покровов.

Биосовместимость всех образцов показана в опытах по адгезии и пролиферации клеток фибробластов человека линии BJ-5ta на поверхности их пленок.

Композиции на основе блок-сополимера хитозана и коллагена могут найти применение при разработке ранозаживляющих, кровоостанавливающих материалов и материалов функционального назначения в биомедицине и тканевой инженерии.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

УДК544.654.076.324.4

КАРБОНИЗИРОВАННЫЙ ПЭТ В КАЧЕСТВЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ СИНТЕЗА H_2O_2

Кашпарова В.П., Токарев Д.В., Ларина В.Д., Катария Я.В.
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова
E-mail: kashparova2013@mail.ru

Ключевые слова: карбонизация, ПЭТ, электрокатализатор, газодиффузионный электрод

Пероксид водорода (H_2O_2) – универсальное химическое соединение, широко используемое в различных секторах экономики благодаря своей превосходной окислительной способности в сочетании с экологичностью. Электрохимический синтез H_2O_2 посредством двухэлектронной реакции восстановления кислорода в последние годы вызвал значительный интерес, прежде всего благодаря потенциальной возможности экономически эффективного и децентрализованного производства H_2O_2, исключающего транспортные расходы и риски, связанные с транспортировкой H_2O_2 высокой концентрации. Сплавы на основе благородных металлов, такие как Pt–Hg, Pd–Hg и Ag–Hg, широко известны как превосходные катализаторы для производства H_2O_2 благодаря относительно слабой энергии связи промежуточных продуктов (*OOH) с поверхностью катализатора. К сожалению, высокая стоимость и дефицит драгоценных металлов ограничивают их широкое применение. Углеродсодержащие материалы рассматриваются как перспективная замена благородных металлов в качестве электрокатализаторов для производства H_2O_2 вследствие их относительно низкой стоимости, распространенности, хорошей электропроводности и стабильности. На сегодняшний день для электрохимического производства H_2O_2 исследованы различные углеродсодержащие материалы, такие как сажа, углеродные нанотрубки и др. В то же время полиэтилентерефталат (ПЭТ), один из наиболее часто используемых полимеров для упаковки и контейнеров для напитков,из-за своей превосходной стабильности, устойчивости к биоразложению в обычных условиях, что приводит к серьезным экологическим проблемам. В последнее время изучается возможность преобразования ПЭТ в высокоценные углеродные материалы для различных применений в области возобновляемой энергетики. Ранние исследования синтеза пористых углеродных нанолистов с большой площадью поверхности путем каталитической карбонизации ПЭТ и активации KOH показали, что этот углеродный материал служит идеальным электродом для двухслойных суперконденсаторов, демонстрируя превосходные емкостные характеристики. Настоящая работа направлена на изучение возможности применения карбонизированного ПЭТ в качестве потенциального электрокатализатора для производства H_2O_2.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 25-19-00280).

УДК 547:544.77:547.022

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕРНЫХ И СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКОМПОЗИТА «НАНОЧАСТИЦА СЕРЕБРА-ПОЛВИНИЛПИРРОЛИДОН-ЭРИТРОМИЦИН»

Киппер А.И., Плющенко А.В., Гаркушина И.С.
Филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ – ИВС
E-mail: kipper@imc.macro.ru

Ключевые слова: нанокомпозит, эритромицин, ПВП, Ag, УФ-и видимые спектры, ДРС.

Образование нанокомпозита антибиотика с серебром препятствует формированию лекарственной устойчивости и способствует повышению эффективности применяемых антибиотиков за счет синергетического эффекта. В качестве стабилизатора для ограничения роста AgНЧ в процессе синтеза использовали поливинилпирролидон (ПВП), свойства которого находят применение как для пролонгации действия лекарственных препаратов, так и для их модификации с помощью AgНЧ. Работу проводили с антибиотиком эритромицином (ЭМ). Эритромицин проявляет биологическую активность в отношении внутриклеточных инфекций, и часто используется как альтернативный препарат, не вызывающий аллергических реакцией на его применение.

Наночастицы серебра (AgНЧ) получали в результате химической реакции восстановления нитрата серебра боргидридом натрия (при 24-х кратном избытке количества боргидрида натрия) в присутствии полимерного стабилизатора при температуре 4°С и атмосферном давлении. В качестве стабилизаторов AgНЧ использовали поли-N-винилпирролидон (ПВП) с молекулярной массой 55000. Было установлено, что ЭМ сам по себе не стабилизирует AgНЧ.

Композит НЧ(Ag+PVP) с антибиотиком получали двумя способами:

1-й способ: проводили реакцию синтеза AgНЧ в присутствии смеси ПВП и ЭМ, далее (/ПВП+ЭМ/+Ag);

2-й способ: проводили реакцию синтеза НЧ серебра в присутствии ПВП, а антибиотик добавляли на следующие сутки после синтеза AgНЧ, далее (/Ag+ПВП/+ЭМ).

Концентрации компонентов: AgНЧ – 0.005 масс.%, ПВП – 0.1 масс.%, ЭМ – 0.005 масс.%.

Добавление ЭМ обоими способами в дисперсии AgНЧ, стабилизированных ПВП, не оказывало влияния на их агрегативную устойчивость. Полученные системы представляли собой прозрачные дисперсии светло-желтого цвета, окраска которых в обоих случаях сохранялась при наблюдении около месяца, что свидетельствовало об устойчивой стабилизации Ag НЧ системой (ПВП - ЭМ).

Спектры поглощения растворов полученных комплексов во всех случаях фиксируют полосу поглощения в области λ~400 нм соответствующей поверхностному плазмонному резонансу (ППР) образующихся НЧ-Ag. Введение ЭМ в дисперсии НЧ(Ag+PVP) первым и вторым способами приводило к незначительному сдвигу полосы ППР AgНЧ с 400 нм до 398 и 395 нм, соответственно. При этом в случае нанокомпозита (/Ag+ПВП/+ЭМ) наблюдался значительный гипохромный эффект в области ППР AgНЧ.

Гидродинамические радиусы (R_h) наноструктур 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). Обработку результатов регистрации корреляционных функций флуктуаций интенсивности рассеянного света проводили с помощью программы DynaLS («Гелиос», Россия). Гидродинамические радиусы R_h рассчитывали по формуле Стокса-Эйнштейна для сферических частиц: $R_h = kT/6\pi D\eta_s$, где k − константа Больцмана, T − температура, D −коэффициент поступательной диффузии, η_s − вязкость растворителя.

Радиусы R_h для нанокомпозитов полученных 1-м и 2-м способом практически одинаковы – 22 нм и 20 нм, соответственно, но значительно меньше значений R_h=30 нм для НЧ(Ag+PVP).

Благодарность
Работа выполнена по теме НИР (код № 1023031700040-5-1.4.4).

УДК 691.175.5/.8

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ С МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИМИ НАНОНАПОЛНИТЕЛЯМИ

Кириллов В.Е.[1], Юрков В.Г.[2], Юрков Г.Ю.[1]
[1] ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
[2] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
E-mail: kirillovladislav@gmail.com

Ключевые слова: нанокомпозиты, полиэтилен, золото, палладий, наночастицы, электропроводность, магнитные свойства, ЭПР, EXAFS, биоцидность.

Синтезированы полимерные нанокомпозиционные материалы на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) с наночастицами золота и палладия методом расплавного смешения. Исследовано влияние концентрации наполнителя на электрофизические, магнитные и биоцидные свойства материалов.

Методом EXAFS-спектроскопии установлено, что наночастицы сохраняют кристаллическую структуру с локальным упорядочением, характерным для ГЦК-решётки; взаимодействие с полимерной матрицей носит физический характер без образования химических связей. Данные ЭПР-спектроскопии выявили два типа парамагнитных центров с различными временами спиновой релаксации, что указывает на электронную гетерогенность композитов.

Электрофизические измерения демонстрируют снижение объёмного удельного сопротивления на 1–4 порядка относительно чистого ПЭНП. Композиты с палладием проявляют выраженную частотную зависимость диэлектрической проницаемости, обусловленную медленной межфазной поляризацией; для систем с золотом частотные зависимости слабо выражены, что коррелирует с их химической инертностью.

Исследование магнитной восприимчивости показало одинаковую картину для обоих композитов, характерную для парамагнетиков. Наблюдаемый парамагнетизм в золотосодержащих системах, нетипичный для объёмного диамагнитного Au, интерпретирован в рамках модели поверхностного орбитального магнетизма: пространственное ограничение электронных орбит на границе наночастица/матрица формирует локализованные состояния с нескомпенсированными магнитными моментами.

В ходе работы также изучалась антимикробная активность исследуемых материалов. Полученные данные свидетельствуют о том, что, во-первых, биоцидность и фунгицидность возрастали во всех случаях относительно исходного образца. Во-вторых, действие композитов оказалось селективным: оно затрагивает в первую очередь грамположительные бактерии. Это имеет существенную практическую ценность, так как грамположительные бактерии имеют более мощную клеточную стенку, и подавить их жизнедеятельность значительно сложнее.

Отдельного внимания заслуживает золото, которое вновь демонстрирует аномальное поведение. В своем объемном виде этот металл не обладает биоцидными свойствами, поэтому классические механизмы, описанные для других металлов, в этом случае не применимы: на поверхности золота не образуются ионы и активные формы кислорода. В ходе теоретического анализа был выдвинут механизм гиперполяризации. Из исследования электрофизических свойств известно, что на поверхности наночастиц золота сконцентрирован электрический заряд. Он влияет на бактерию, вызывая ее поляризацию; это приводит к разрушению пептидогликановой сетки, утечке цитоплазмы и, как итог, к гибели клетки. Для подобных материалов такой эффект зафиксирован впервые.

Таким образом, установлено корреляционное соответствие между концентрацией нанонаполнителя, электронной структурой межфазного слоя и комплексом функциональных свойств (электропроводность, магнитный отклик, биоцидность); описаны аномальные магнитные и биоцидные эффекты в полимерных композитах с наночастицами золота, обусловленные поверхностными квантовыми явлениями. Полученные данные обосновывают перспективность данных материалов для создания многофункциональных покрытий в электронике и биомедицине.

Благодарность
Работа выполнена по гос. заданию ФИЦ ХФ РАН 125012200641-2.

УДК 629.7.01, 620.1, 004.9

ОСОБЕННОСТИ СЕРТИФИКАЦИИ ИЗДЕЛИЙ ИНТЕРЬЕРА ГРАЖДАНСКИХ ВОЗДУШНЫХ СУДОВ ИНОСТРАННОГО ПРОИЗВОДСТВА, ИЗГОТАВЛИВАЕМЫХ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Кирьянова Е.В.
ПАО «Аэрофлот»
E-mail: evkiryanova@aeroflot.ru

Ключевые слова: аддитивные технологии, полимерные материалы, авиационные интерьеры.

Аэрофлот является одобренным Разработчиком авиационной техники и обеспечивает комплексную техническую поддержку более 300 эксплуатируемых Группой «Аэрофлот» воздушных судов (ВС) иностранного производства, включая самые современные дальнемагистральные самолёты Boeing 777 и Airbus A350.

В рамках разработки и сертификации изменений типовой конструкции ВС одной из приоритетных целей является обеспечение исправного технического состояния конструктивных и декоративных элементов интерьера салона в соответствии с применимыми нормами лётной годности и эксплуатационной документацией, а также обеспечение мер по сохранению презентабельного внешнего вида элементов интерьера и возможности их восстановления в случае износа и повреждений.

Аддитивные технологии послойного синтеза изделий приобретают всё большее распространение во многих отраслях промышленности, поскольку сравнительно быстро позволяют получить изделия сложной формы. Перспективы промышленного использования этой технологии в авиастроении обсуждаются всё чаще. Однако её промышленное внедрение в авиастроении ограничено рядом технических и регуляторных условий.

В соответствии с требованиями норм лётной годности гражданских самолётов транспортной категории при внедрении изделий, изготавливаемых с использованием аддитивных технологий, важно обеспечить следующее:

1) Все материалы, как исходное сырьё, так и вспомогательные материалы, подлежат общей квалификации со стороны разработчиков этих материалов. Материалы должны сопровождаться документацией, удостоверяющей, что уровень их свойств соответствует заявленной разработчиками материалов области применения;
2) Прочностные характеристики материала в конечном изделии и их расчётные значения должны учитывать изменения, обусловленные переходом от сырья к материалу в конечном изделии с учётом всех допустимых пределов применяемого технологического процесса и в связке с используемым оборудованием. При этом, квалификация оборудования, его калибровка, мониторинг технологических процессов приобретают первостепенное значение при разработке и сертификации внедрения в типовую конструкцию гражданских ВС изделий, изготавливаемых с использованием аддитивных технологий;
3) Применяемая технология производства и сырьё должны обеспечивать постоянство необходимого качества изготовления конструкции и постоянство заданных характеристик конечного изделия во всём диапазоне ожидаемых условий эксплуатации ВС.

С точки зрения сертификации, разработчик сырья должен являться одновременно разработчиком технологии для послойного синтеза изделий и изготовителем конечного изделия, причем сертифицированным в соответствии с действующими Федеральными авиационными правилами, Часть 21, раздел G. Это позволит:

- подробно описать и документально зафиксировать процесс перехода сырья к материалу в изделии, включая термические, механические, химические обработки заготовки изделия после печати;
- результатами испытаний подтвердить, что требуемые химические и физико-механические свойства материала в изделии достигнуты, и уровень его свойств обеспечит нормальную работу изделия, изготавливаемого с применением аддитивных технологий, во всем диапазоне ожидаемых условий эксплуатации ВС;
- проанализировать и оценить влияние внешних воздействующих факторов на изделие, изготавливаемое с применением аддитивных технологий.

Следует отметить, что на сегодняшний день нормативная документация, которая регламентировала бы методики учёта, контроля трансформации свойств исходного сырья в свойствах изделия, которая стандартизировала бы требования к технологиям постобработки изделий, изготавливаемых из полимерных материалов с использованием аддитивных технологий, критериям их выбора и методам контроля качества после выполнения этой обработки, либо носит обобщённый характер, либо отсутствует.

Нестабильность физико-механических свойств готовых изделий, изготавливаемых с применением метода аддитивных технологий, анизотропия и внутренние напряжения затрудняют сертификацию установки таких изделий и ограничивает область их применения в интерьерах кабин гражданских воздушных судов. Тем не менее, интеграция усилий разработчика авиационной техники и разработчика сырья, который одновременно отвечает за определение соответствующей технологии переработки, позволит выстроить сквозной контроль процесса трансформации сырья в материал изделия, провести необходимые испытания и разработать комплект документации для успешного внедрения аддитивных технологий в разработку и изготовление из полимерных материалов изделий авиационной техники гражданского назначения.

УДК 544.773.432:544.23.022:547.458:541.183:544.723:661.124

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКИСЛЕННОЙ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ СИСТЕМ КОНТРОЛИРУЕМОГО ВЫСВОБОЖДЕНИЯ

Кислюк М.В.[1,2], Огородников В.Э.[1,2], Пристромова Ю.И.[1,2], Шевченко М.А.[1,2], Кузич А.А.[1], Юркштович Т.Л.[2], Ивашкевич О.А.[2], Бычковский П.М.[1,2,3], Хрипунов А.К.[4], Смыслов Р.Ю.[4]
[1] Учебно-научно-производственное республиканское унитарное предприятие «УНИТЕХПРОМ БГУ»
[2] Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ
[3] ООО «ЖивицаФарм»
E-mail: bychkovsky@tut.by

Ключевые слова: окисленная бактериальная целлюлоза, полиэлектролитные комплексы, наночастицы диоксида церия, гидрогели, контролируемое высвобождение, сорбция, биосовместимые материалы

Разработка функциональных биоматериалов на основе наноцеллюлозы является актуальным направлением современной биомедицины и фармацевтики. Бактериальная целлюлоза благодаря высокой степени чистоты, развитой нанофибриллярной структуре и биосовместимости рассматривается как перспективная матрица для создания систем доставки лекарственных веществ. В то же время её ограниченная химическая функциональность требует модификации поверхности для повышения сорбционных свойств и контролируемого высвобождения.

В работе проведена химическая модификация бактериальной целлюлозы окислительными методами с использованием оксида азота (IV) в органической среде и нитрита натрия в азотной кислоте. Показано, что увеличение времени окисления приводит к росту обменной емкости образцов (до 3,85–4,31 ммоль/г), что свидетельствует о повышении содержания карбоксильных групп, и сопровождается снижением степени набухания вследствие разрушения надмолекулярной структуры материала. Структурные изменения подтверждены данными ИК-спектроскопии, где наблюдается появление интенсивной полосы карбонильных групп в области 1750 $см^{-1}$.

Синтезированы наночастицы диоксида церия размером 5–8 нм с отрицательным дзета-потенциалом, обеспечивающим их дисперсное состояние в водных системах. Установлено, что их концентрация может быть определена спектрофотометрически благодаря линейной зависимости оптической плотности от содержания частиц. Исследование процессов сорбции показало, что наночастицы удерживаются в матрице окисленной целлюлозы преимущественно за счёт физического включения и межмолекулярных взаимодействий.

Показано, что высвобождение наночастиц из матрицы носит пролонгированный характер и зависит от степени окисления и способа подготовки образцов. Установлено, что наиболее адекватно кинетика процесса описывается моделью Ритгера–Пеппаса, что свидетельствует о диффузионно-контролируемом механизме с участием процессов набухания полимерной матрицы.

Получены полиэлектролитные комплексы окисленной бактериальной целлюлозы с хитозаном, формирующиеся за счёт взаимодействия карбоксильных и аминогрупп. Установлено, что образование межполимерной сетки приводит к снижению степени набухания и повышению структурной устойчивости материалов. Изменения структуры подтверждены данными ИК-спектроскопии и кинетикой водопоглощения.

Таким образом, окисленная бактериальная целлюлоза является эффективной платформой для создания функциональных материалов, способных иммобилизовать наночастицы и формировать полиэлектролитные комплексы с регулируемыми свойствами. Полученные системы представляют интерес для разработки биосовместимых материалов с контролируемыми сорбционными характеристиками и высвобождением.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор № Х25УЗБ-014 от 05 марта 2025 г.).

УДК 615.012.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ПОЛИМЕРОВ PLGA/PLGA-PEG НА КИНЕТИКУ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ 1,2-ДИКАРБОЛИДА КОБАЛЬТА ИЗ НАНОЧАСТИЦ

Клименко М.А.[1], Сокол М.Б.[1], Яббаров Н.Г.[1], Моллаева М.Р.[1], Чиркина М.В.[1], Гуляев И.А.[1], Камаева О.Е.[1,2], Вершинин М.И.[1,2], Прилуцкая Д.Л.[1,3], Клейменова С.А.[1,3], Друзина А.А.[4], Сиваев И.Б.[4], Никольская Е.Д.[1]

[1] Институт Биохимической Физики им. Н.М. Эмануэля РАН
[2] Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
[3] Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
[4] Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
E-mail: klimenko.makcim@yandex.ru

Ключевые слова: бор-нейтронозахватная терапия, наночастицы, PLGA, PLGA-PEG, дизайн Бокса-Бенкена.

Бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) представляет собой перспективный метод лечения онкологических заболеваний, которые остаются одной из главных причин смертности во многих странах. Суть метода заключается в ядерной реакции, при которой стабильный изотоп ^{10}B поглощает нейтрон и распадается с образованием ^{7}Li и альфа-частицы. Энергия и малый радиус действия альфа-частиц соответствуют размеру клеток млекопитающих, что обеспечивает прицельное воздействие на раковые клетки без повреждения здоровых тканей. Для эффективного лечения необходимо обеспечить достижение концентрации ^{10}B примерно 20 мкг на грамм опухолевой ткани. Одним из современных направлений решения этой задачи являются наноразмерные системы доставки.

Ранее нами были получены наночастицы на основе сополимера молочной и гликолевой кислот (PLGA) с добавлением полиэтиленгликоля (PEG) и включением в полимерную матрицу 1,2-дикарболлида кобальта ([8,8′-I-3,3′-Co(1,2-$C_2B_9H_{10})_2$] (COSAN) в форме натриевой соли.

Используя дизайн эксперимента с помощью планов Бокса-Бенкена, удалось оптимизировать технологию синтеза с получением наночастиц со следующими характеристиками: средний диаметр 152±13 нм, дзета-потенциал -21,3±3,4мВ, общее содержание препарата 3,8 масс. %.

Было изучено влияние добавления PEG на физико-химические свойства наночастиц. Были синтезированы наночастицы с различным соотношением полимеров PLGA-PEG к PLGA (100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80 и 0:100). Установлено, что добавление PLGA-PEG способствует увеличению общего содержания COSAN в полимерной матрице; в частности, при соотношении 60:40 удалось достичь максимальной загрузки на уровне 11,7 масс. %.

Также была изучена кинетика высвобождения COSAN из полимерной матрицы PLGA/PLGA-PEG в двух средах: при pH 7.4, имитирующем физиологические условия, и при pH 5.0, моделирующем лизосомальное окружение. Показано, что в условиях pH 5.0 наблюдается тенденция к более замедленному высвобождению COSAN по сравнению с физиологическим pH.

Дополнительно проведен анализ кинетических кривых с использованием математических моделей, что позволяет более точно описать механизмы высвобождения и может быть использовано при планировании дальнейших экспериментов *in vitro* и *in vivo*.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о перспективности разработанных наночастиц для применения в терапии злокачественных новообразований с использованием метода БНЗТ. Для окончательного подтверждения эффективности необходимы дальнейшие исследования *in vitro* и *in vivo.*

УДК 661.742.24+502/504

СИНТЕЗ ДИМЕТАКРИЛОВОГО ЭФИРА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ НА ОСНОВЕ ПРИНЦИПОВ «ЗЕЛЕНОЙ ХИМИИ»

Кобякова Н.К.
ООО «НЭО «ХимПро» (ООО «Экофин»)
E-mail: kobyakovank@mail.ru

Ключевые слова: метакриловые мономеры, метилметакрилат (ММА), диметакриловый эфир этиленгликоля (ДМЭГ), монометакриловый эфир этиленгликоля (ММЭГ), этиленгликоль (ЭГ), способ получения, методы «зеленой химии».

Настоящая работа является продолжением темы «Синтез (мет)акриловых мономеров на основе принципов «зеленой химии», представленной в 2025 году на XXI конференции «Микитаевские чтения».

Диметакриловый эфир этиленгликоля – востребованный продукт, который находит применение в различных отраслях промышленности, его используют в качестве сшивающего агента для получения клеевых композиций, смол, стоматологических составов, полимерных композиционных материалов. Благодаря комбинации функциональных групп ДМЭГ обеспечивает полимерному композиту прочность, стабильность, регулируемые термические, адгезионные свойства и т.п.

Известны способы получения ДМЭГ этерификацией метакриловой кислоты этиленгликолем в присутствии кислотного катализатора или переэтерификацией метилметакрилата в среде растворителя, толуола или циклогексана. Эти способы характеризуются высокими показателями селективности, выхода и качества целевого продукта. Но оба процесса сопровождаются образованием значительного количества отходов, в том числе кислотных, что вызвано необходимостью проведения большого числа промывок. Кроме того, наличие в целевом продукте остаточных следов растворителя неприемлемо для многих сфер применения, в частности, при изготовлении стоматологических материалов. Иными словами, оба процесса противоречат философии «зеленой химии», цель которой сделать химическую продукцию и сам процесс производства безопасными и безотходными. Необходимость и важность соблюдения хотя бы части принципов «зеленой химии» признана всем мировым научным сообществом.

При разработке способа получения ДМЭГ мы руководствовались следующими положениями «зеленой химии»: принцип № 1 «Упреждение» - лучше не допускать образования отходов, чем заниматься их переработкой или уничтожением; принцип № 5 «Использование менее опасных реагентов» - по возможности избегать применения вспомогательных реагентов, в частности, растворителей; и дополнительный принцип № 13 – «Если вы делаете все так, как привыкли, то и получите то, что обычно получается».

В основе нового способа лежит известная реакция переэтерификации ММА этиленгликолем без растворителя с удалением образующегося метанола в составе двойного азеотропа метанол:ММА. Реакцию осуществляют в мольном избытке ММА к ЭГ, равном (3÷5):1, т.е. растворителем работает метилметакрилат, в дальнейшем возвращаемый в рецикл. Катализаторами служат доступные соединения на основе щелочных и щелочноземельных металлов. Новым техническим приемом является выделение ММА, метанола, катализатора простым способом, не требующим дополнительного оборудования, например, ректификационных колонн, - экстракцией компонентов этиленгликолем; данный прием основан на избирательной растворяющей способности ЭГ.

По окончании синтеза в реактор добавляют расчетное количество ЭГ, проводят экстракцию с образованием рафината-1 и экстракта-1. Из рафината-1 путем вакуумной дистилляции последовательно удаляют ММА, который направляется на последующие синтезы, и целевой продукт – ДМЭГ. Экстракт-1 содержит промежуточный продукт ММЭГ и катализатор и полностью возвращается в рецикл.

Азеотропная смесь ММА и метанола собирается в приемник, содержащий ЭГ; происходит экстракция с получением рафината-2 и экстракта-2. Рафинат-2 – метилметакрилат возвращается в рецикл; из экстракта-2 путем простой дистилляции удаляют метанол, который может быть использован как товарный продукт, а оставшийся в кубе ЭГ в дальнейшем направляется на стадию экстракции азеотропа.

В ходе исследований были подобраны такие количества ЭГ для экстракции, которые полностью использовались в последующих синтезах без потери экстракционных свойств и без образования отходов.

Выход ДМЭГ с одной операции составляет 90% масс. при содержании основного вещества 99,1% масс. При проведении серии синтезов с возвращением в рецикл ММЭГ и полным его превращением в целевой продукт выход увеличивается до 97-98%. Это шаг к достижению принципа «зеленой химии» №2 «Экономия атомов» - все материалы, использованные в процессе, должны быть максимально переведены в конечный продукт.

Таким образом, разработан способ получения важного и востребованного продукта с применением нескольких принципов «зеленой химии»: без растворителей, с высокими показателями выхода и качества целевого продукта, без образования отходов и при полном возвращении в рецикл компонентов реакции.

УДК 675.92.066

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ КОЖ НА ОСНОВЕ РАСТВОРОВ И ДИСПЕРСИЙ ПОЛИУРЕТАНОВ

Коваленко Г.М.[1], Бокова Е.С.[1], Капустин И.А.[2]
[1] РГУ им. А.Н. Косыгина
[2] ООО «ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ»
E-mail: gregoryi84@mail.ru

Ключевые слова: синтетические кожи, полиуретаны, фазовое разделение растворов, водные полиуретановые дисперсии, гидрофильные модификаторы, пористая структура, гигиенические свойства.

Согласно концепции технологического развития Российской Федерации (РФ) до 2030 года (утверждена Распоряжением Правительства РФ от 20.05.2023 №1315-р) одной из ключевых стратегий развития российской экономики, направленной на стимулирование отечественного производства, является стратегия импортозамещения и достижения технологического суверенитета.

Выполненная работа полностью соответствует этой доктрине, так как основным предметом ее проектирования является синтетическая кожа (СК) на основе растворов полиэфируретанов ПЭУ, которая в настоящее время в РФ не выпускается, а технология ее производства, реализуемая в СССР до начала 1990-х годов, полностью утрачена и требует восстановления, но уже с учетом тех мировых тенденций и инноваций, которые определяют современный вектор разработок этого уникального и востребованного вида продукции. Такой интерес к синтетическим кожам продиктован не только все возрастающим спросом на них со стороны производителей обуви, одежды и галантерейных изделий, но и автомобильной, авиационной промышленности, а также таких наукоемких сегментов потребления как изготовление сорбентов, разделительных мембран, фильтрующих элементов, носителей катализаторов, шлифовально-полировальных материалов и др.

За годы стагнации отечественного производства СК в мировой практике наметились и реализуются различные инновационные подходы к ее разработке. Например, использование новых видов нетканых волокнистых материалов; синтез новых марок полиуретанов, в том числе в виде гранулята; комплексные приемы модификации, направленные на формирование микропористой структуры связующего как в основе, так и в лицевых покрытиях; снижение экологической нагрузки на производство и окружающую среду за счет частичной или полной замены растворов ПЭУ на водные дисперсии полимера; разработка и применение новых технических решений в рамках классической технологии производства СК в зависимости от назначения и требуемого комплекса свойств готовой продукции. Все вышеперечисленные тенденции и инновации нашли отражение в настоящей работе.

Целью работы является разработка научных основ и технологических решений производства синтетических кож на основе растворов и водных дисперсий полиуретанов, включая их модификацию и сочетание технологических приёмов структурообразования, направленных на получение материалов с высокими показателями эксплуатационных свойств и восстановление технологического суверенитета производства данного вида продукции.

Впервые реализована переработка через растворы ПЭУ отечественного (Витур-ТМ-1413-85, Витур-ТМ-0533-90, Витур-ТМ-0333-95 и ТПУ-2) и зарубежного производства (Desmopan 9873 и Desmopan 385S) с равным соотношением гибких и жёстких блоков (индекс NCO/OH=1:1) методом фазового разделения в среде нерастворителя. Выявлено влияние природы диизоцианата и полиола, молекулярной массы и соотношения NCO/OH групп на реологические свойства растворов полиуретанов и их структурообразование в процессе фазового разделения в среде нерастворителя.

Проведена модификация растворов ПЭУ гидрофильными полимерами - ПАК, ПВС, ПВП. Впервые разработаны условия синтеза ИПК ПАК-ПВП в структуре растворов отечественных полиуретанов в ДМФА и предложена модель для оценки корреляции между параметром концентрации раствора ПЭУ и стехиометрией поликомплекса, позволяющая прогнозировать свойства модифицированных материалов и покрытий. Впервые разработан способ синтез интерполимерных комплексов ПАК-ПВС, ПАК-ПЭГ в водных дисперсиях ПЭУ, включающий формирование комплексов при pH критическом комплексообразования с последующим введением в них водной дисперсии полимера. Методами ИК и ДСК доказано образование сетки межмолекулярных водородных связей между ПЭУ и комплексообразующими полимерами в зависимости от типа диизоцианата в исходных дисперсиях.

Это позволило установить технологические условия получения СК с низким процентом усадки (0,7 %), высоким показателем паропроницаемости (12 мг/(см^2 час), гигроскопичностью (11,3%) и удовлетворительными параметрами физико-механических свойств по сравнению с ранее производимыми материалами; гибкие полировальные материалы повышенной твердости (39 Шор А); высокопористые гидрофильные мембранные материалы; однослойные синтетические кожи типа картона. Ряд материалов получен и апробирован в ООО «ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ».

УДК 66.095.262-911.48

СИНТЕЗ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ СОПОЛИМЕРИЗУЕМЫХ ПАВ

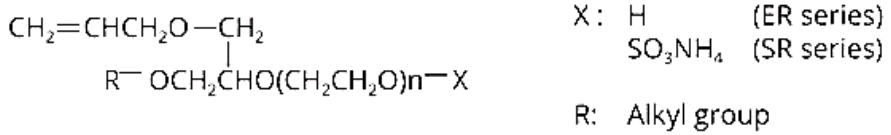
Коваленко Я.О., Анисимова С.В.
ООО «Компания Хома»
E-mail: Kovalenko-ya@homa.ru

Ключевые слова: сополимеризуемые эмульгаторы, (мет)акриловые сополимеры, поверхностное натяжение.

Основная роль поверхностно-активных веществ (ПАВ) при эмульсионной полимеризации – обеспечение механизма процесса и стабилизация дисперсных частиц. Но наличие эмульгаторов может далее отрицательно влиять на пленкообразование и свойства формируемых покрытий. Попадая в структуру полимерной пленки, они препятствуют коалесценции частиц, способствуют повышению водопоглощения, снижают прочностные показатели. Поэтому задача выбора и уменьшения содержания эмульгаторов является актуальной. Одним из приемов эффективных решений выступает использование так называемых реактивных эмульгаторов – сополимеризуемых ПАВ (или сурфмеров), которые встраиваются в структуру полимера на стадии синтеза, имея в составе двойные связи, то есть одновременно обладают способностью к эмульгированию различных мономеров (в том числе (мет)акриловых эфиров и стирола) и сополимеризации с ними.

Объектами исследования являлись водные дисперсии сополимеров составов:
Стирол – Бутилакрилат – Акриловая кислота (Ст/БА/АК=49/49/2 мол.%),
Метилметакрилат – Бутилакрилат – Акриловая кислота (ММА/БА/АК=49/49/2 мол.%).
Выбор стирола (растворимость в воде 0,24 г/100 мл при 20 °С) и метилметакрилата (растворимость в воде 1,59 г/100 мл при 20 °С) в качестве сомономеров сделан направленно для изучения влияния соответственно гидрофобного и гидрофильного мономера.

Синтез проводился методом эмульсионной полимеризации в присутствии водорастворимых инициаторов с использованием сополимеризуемых ПАВ при их содержании 1,0-1,5% от мономеров. Проведены исследования с применением анионных (серия SR) и неионогенных (серия ER) ПАВ следующего строения:



Получены агрегативно устойчивые дисперсии с диаметром частиц 140-160 нм с содержанием нелетучих веществ ~50% в присутствии анионных SR как для Ст/БА/АК, так и для ММА/БА/АК, причем только при участии мицеллообразующего анионного ПАВ оксиэтилированного алкилсульфоната аммония, вводимого в начале процесса. С повышением степени оксиэтилирования встраиваемого ПАВ серии SR с 10 до 20 стабильность дисперсий снижается и не изменяется при увеличении его содержания. Замена стирола на метилметакрилат уменьшает выпадение полимера при синтезе вследствие участия гидрофильного мономера в стабилизации частиц. Совместное использование анионных SR и неионных ER значительно укрупняет частицы дисперсии с частичным образованием коагулюма, причем увеличение количества оксиэтилированных групп в неионном ПАВ серии ER с 30 до 40 приводит к получению грубодисперсного продукта с размером частиц 300 нм.

Мономеры, близкие по температурам стеклования гомополимеров (Ст с Tg~95°С и ММА с Tg от 95 °С до 115 °С) в синтезированных эмульсионных сополимерах проявляют отличия при фиксировании минимальных температур пленкообразования (МТП), не зависимо от используемых сурфмеров. Дисперсии сополимеров Ст/БА/АК имеют МТП +12÷15°С, что выше расчетной Tg сополимера +5,8°С. Дисперсии сополимеров ММА/БА/АК имеют МТП +1÷2°С, что несколько ниже расчетной Tg сополимера +4,4°С. Это объяснено разной активностью встраивания мономеров в полимерную частицу вследствие их растворимости в воде. При исследовании дисперсии сополимера Ст/ММА/БА/АК = 24,5/24,5/49/2 мол.% с участием как гидрофобного, так и гидрофильного мономера в присутствии анионного SR со степенью оксиэтилирования 10 фиксируется совпадение значений МТП и Tg полимера (+6,4°С и +6,1°С соответственно), что указывает на упорядоченность встраивания мономерных звеньев Ст, ММА и БА.

При разбавлении дисперсий водой до концентраций 25%, 10%, 1% фиксируемые значения поверхностного натяжения 46-50 мН/м подтверждают отсутствие избытка мигрирующих в водную фазу сурфмеров. Закрепление ПАВ в составе сополимеров подтверждено и механической устойчивостью дисперсий при высокоскоростном перемешивании без нарастания вязкости и пенообразования.

УДК 678.674(043)

РЕАКЦИЯ (ПОЛИ)ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ КАК МЕТОД СИНТЕЗА НОВЫХ ПИРРОЛСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ

Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Кожемова К.Р., Санакоева М.О., Байказиев А.Э., Алтуева А.М., Бесланеева З.Л.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
E-mail: kozhemova88@mail.ru

Ключевые слова: ароматические дикетоксимы, полиариленпирролы, гетероциклизация.

Полипирролы представляют собой один из наиболее перспективных классов полимерных материалов. Полимерные системы, включающие пиррольные фрагменты, характеризуются уникальным набором функциональных свойств: электропроводностью металлического типа, фоточувствительностью, антимикробной активностью, что обуславливает повышенное внимание исследователей к данному классу соединений. В современной науке особый интерес вызывают электропроводящие полимерные материалы, среди которых полипирролы занимают лидирующие позиции. Достижения в этой области неоднократно отмечались Нобелевскими премиями. На базе таких полимеров уже разработаны оптические волокна, полупроводниковые транзисторы и тиристоры. Сегодня ведутся интенсивные исследования по применению данных полимеров для создания ультратонких дисплеев, информационных табло, плоских мониторов, конденсаторных устройств, элементов компьютерной памяти, фотоэлектрических преобразователей, а также оптоэлектронных коммутаторов.

Способы получения полипирролов варьируются в зависимости от природы исходных мономеров: применяются методы химического или электрохимического инициирования полимеризации. Формирование полимерной цепи может происходить либо за счёт модификации пиррольного цикла (с нарушением сопряжения), либо через винильную группу. В 1970 году Б.А. Трофимовым была открыта методика синтеза пирролов посредством гетероциклизации кетоксимов с ацетиленом и его производными в апротонном диполярном растворителе — диметилсульфоксиде (ДМСО) в присутствии суперосновной системы ДМСО–сильное основание. Данным методом были получены разнообразные низкомолекулярные соединения с пиррольными циклами, а также N-винилпирролы, которые впоследствии полимеризовались по винильной группе с образованием полиэтиленпирролов.

Авторским коллективом разработан оригинальный метод синтеза полиариленпирролов различной архитектуры через реакцию полигетероциклизации ароматических дикетоксимов с диэтинилпроизводными. Особенность подхода заключается в том, что пиррольные циклы интегрируются непосредственно в основную сопряжённую полимерную цепь без структурных изменений. Синтез проводился в ДМСО в присутствии суперосновной пары. Для формирования пиррольного цикла необходимо наличие метильного или этильного заместителя у атома азота. На примере модельной реакции изучено влияние концентрации реагентов и температуры на выход целевого продукта. Установлено, что оптимальные условия достигаются при концентрации дикетоксима 0,4 моль/л и температуре 100 °C. Превышение концентрации 0,5 моль/л приводит к гетерогенизации системы и снижению эффективности процесса. Полученные полиариленпирролы не имеют структурных аналогов и характеризуются наличием в основной цепи пиррольных циклов, ароматических фрагментов и мостиковых групп. Такая архитектура способствует повышению термостабильности, увеличению молекулярной массы и улучшению растворимости полимеров. Исследования показали, что синтезированные полимеры обладают высокой приведённой вязкостью, растворяются в органических растворителях и формируют прочные эластичные плёнки из хлороформных растворов. Материалы демонстрируют отличную адгезию, термостойкость и не проводят электрический ток в недопированном состоянии. После допирования удельная электропроводность достигает значений 10–100 См/см. Проведённые исследования подтвердили перспективность разработанного метода полигетероциклизации для получения новых функциональных полимерных материалов. Данные элементного анализа и спектроскопических исследований соответствуют предполагаемым структурам синтезированных соединений.

В результате проведенных исследований разработан инновационный метод синтеза полиариленпирролов различной архитектуры через реакцию полигетероциклизации ароматических дикетоксимов с диэтинилпроизводными. В результате проведенных исследований разработан инновационный метод синтеза полиариленпирролов различной архитектуры через реакцию полигетероциклизации ароматических дикетоксимов с диэтинилпроизводными.

УДК 544.77

АНИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ И НАНОГЕЛИ КАК КОМПОНЕНТЫ МЕДИЦИНСКИХ АДГЕЗИВОВ

Кожунова Е.Ю., Пантелеева К.М., Кузнецова Е.К., Вышиванная А.В., Плуталова А.В., Потемкин И.И., Ма. Ч., Черникова Е.В.
МГУ им. М.В. Ломоносова
E-mail: kozhunova@polly.phys.msu.ru

Ключевые слова: полимеры, наногели, хитозан, полиэлектролитный комплекс, термочувствительный, поли(N-изопропилакриламид), синтез.

В современной медицине способ заживления ран при помощи адгезивов (медицинских клеёв) рассматривается как многообещающая альтернатива традиционной методике наложения швов при помощи иглы и шовного материала из-за значительного снижения травматизма от шовных игл, что, в свою очередь, также снижает риск передачи инфекционных заболеваний. Не менее важно то, что состав адгезивов можно подобрать таким образом, чтобы обеспечить более быстрое закрытие ран (к примеру, за счет введения факторов роста тканей) и придать дополнительные лечебные свойства (антисептические, противовоспалительные). Таким образом, идеальный клей для регенеративной медицины должен сочетать в себе биосовместимость, биоактивность и сильную адгезию к тканям организма, но при этом быть адаптивным и гибким, чтобы реагировать на процесс роста, когда подвижные клетки динамически меняют свое положение. Однако эта проблема пока не решена - создать такой активный медицинский клеевой состав попрежнему сложно.

Решением данной проблемы может стать переход к клеевым составам, формирующимся путем возникновения динамических и нековалентных связей (гидрофобных, электростатических) между полимерами различного состава и свойств. Это позволит приблизиться к решению проблем, общих для медицинских клеев: улучшить механические свойства, разработать методики включения лекарственных препаратов, придать составу «умные» свойства (термо- или pH- чувствительность), и, таким образом, создать биомедицинский препарат следующего поколения, подходящий для заживления ран в водных условиях, т. е. внутри организма.

Полиэлектролитные наногели и линейные полимеры это перспективные чувствительные материалы для биомедицинских и экологических применений благодаря уникальному сочетанию большой площади поверхности, контролируемого высвобождения переносимых веществ и чувствительности к внешним воздействиям. Среди них особую ценность представляют термочувствительные системы на основе поли(N-изопропилакриламида) (ПНИПАМ), поскольку температура их фазового перехода (около 32ºС) близка к физиологическим условиям.

В данном исследовании сообщается о синтезе наногелей и линейных полимеров путём сополимеризации НИПАМ с анионным мономером — стиролсульфонатом натрия (ССНа) — в диапазоне 2–10 мол.%. Подробно изучен механизм сополимеризации этих мономеров. Исследовано, как содержание ССНа влияет на стабильность, размер и термочувствительные свойства образующихся частиц. Наличие групп ССНа обеспечивает электростатическое связывание противоположно заряженных частиц, таких как макромолекулы хитозана, формирование коацервата зависит от баланса зарядов в смеси.

Полученные наногели и линейные полимеры П(НИПАМ-ССНа) сочетают термочувствительность с полиэлектролитной функциональностью, что делает их пригодными не только для адгезивных смесей, но и для доставки лекарств, очистки сточных вод и стабилизации эмульсий. Таким образом, данная работа даёт представление о разработке многофункциональных чувствительных наноносителей с настраиваемыми свойствами.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Российского Научного Фонда, грант № 24-43-00049.

УДК 541.64

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПОЛИДИМЕТИЛДИАЛЛИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА С ИОНАМИ МЕДИ(II) И КОБАЛЬТА(II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Кокоева А.А., Малкандуев Ю.А.
Кабардино-Балкарский государственный университет
E-mail:al-aneta@mail.ru

Ключевые слова: четвертичные аммониевые соли, полидиметилдиаллиламмоний хлорид (ПДМДААХ), комплексообразование, ионы меди, ионы кобальта, спектрофотометрия, катионные полиэлектролиты.

Полидиметилдиаллиламмоний хлорид (ПДМДААХ) относится к классу водорастворимых катионных полиэлектролитов, широко применяемых в процессах очистки воды, нефтедобыче и производстве косметических средств. Благодаря наличию в основной цепи четвертичных аммониевых групп, несущих постоянный положительный заряд, ПДМДААХ способен к электростатическому и координационному взаимодействию с различными анионами и полярными молекулами. Особый интерес представляет его способность связывать ионы переходных металлов, таких как медь(II) и кобальт(II), что открывает перспективы создания новых сорбционных и каталитических материалов.

В настоящей работе спектрофотометрическим методом исследованы закономерности комплексообразования ПДМДААХ с катионами Cu^{2+} и Co^{2+} в водных растворах при контролируемых значениях pH и ионной силы. Эксперименты проводились при комнатной температуре (25 °C) с использованием серий растворов, в которых мольное отношение [ПДМДААХ]/[M^{2+}] варьировалось от 0,5 до 5,0. Оптические спектры регистрировались в диапазоне 350–800 нм в кварцевых кюветах с толщиной слоя 1 см. Предварительно были определены длины волн максимального поглощения для индивидуальных компонентов: для водного раствора ПДМДААХ λ_max составила 490 нм, для аквакомплекса $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ – также около 490 нм, а для $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ – 540 нм. Смешение полиэлектролита с хлоридами металлов привело к значительным спектральным сдвигам, что однозначно свидетельствует об образовании новых координационных соединений. Для системы ПДМДААХ–Co^{2+} наблюдался максимум при 560 нм, а для системы ПДМДААХ–Cu^{2+} – при 715 нм. Эти изменения нельзя объяснить простым наложением спектров компонентов; они указывают на изменение лигандного окружения ионов металла, вероятнее всего, за счёт замещения молекул воды на хлорид-ионы или атомы кислорода карбонильных групп. Известно, что в присутствии достаточно высокой концентрации хлорид-ионов (которые поступают как из соли металла, так и из полимера) ионы Cu^{2+} и Co^{2+} склонны образовывать тетраэдрические галогенидные комплексы, характеризующиеся полосами поглощения в видимой области. Наблюдаемый сдвиг для меди до 715 нм типичен для дисторгированных октаэдрических или плоскоквадратных структур, а для кобальта – 560 нм соответствует тетраэдрической геометрии.

Дополнительным подтверждением образования стабильных комплексов послужили зависимости оптической плотности от концентрации полиэлектролита. При фиксированной концентрации иона металла и постепенном увеличении содержания ПДМДААХ оптическая плотность в максимуме поглощения сначала линейно возрастала, а затем выходила на плато. Линейный участок подчиняется закону Бугера–Ламберта–Бера, а область насыщения указывает на полное связывание всех доступных ионов металла. Такой характер кривых позволяет исключить неспецифическую агрегацию и подтверждает формирование дискретных комплексов с определённой стехиометрией. На основе данных из линейной области рассчитаны молярные коэффициенты поглощения: для комплекса с медью при 715 нм ε = 120 ± 15 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$, для комплекса с кобальтом при 560 нм ε = 85 ± 10 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$. Эти значения типичны для d–d-переходов в комплексах переходных металлов и дополнительно подтверждают координационную природу взаимодействия.

Влияние pH на комплексообразование оказалось существенным: устойчивые комплексы формируются в слабокислой и нейтральной областях (pH 5,5–6,5 для меди и 6,0–6,5 для кобальта); при более низких pH конкуренция со стороны протонов приводит к снижению оптической плотности, а при щелочных значениях начинается гидролиз ионов металла. В ходе дополнительных экспериментов с использованием референс-ПАВ (катамин АБ) было показано, что мономерные четвертичные аммониевые соли не дают столь выраженных спектральных сдвигов, что подчёркивает особую роль полимерной природы ПДМДААХ – эффект «клубка» и локального концентрирования противоионов.

Таким образом, полученные результаты расширяют фундаментальные представления о взаимодействии катионных полиэлектролитов с ионами переходных металлов. Практическая значимость работы заключается в обосновании использования ПДМДААХ в качестве селективного сорбента для извлечения меди и кобальта из водных растворов, а также в качестве матрицы для создания каталитических систем с контролируемым высвобождением ионов металлов.

УДК 547.917:541.458.8

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ ДЛЯ ДОСТАВКИ ГИДРОФОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Колесникова А.В., Апрятина К.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
E-mail: essence28@list.ru

Ключевые слова: полиэлектролитный комплекс, полисахариды, хитозан, карбоксиметилцеллюлоза, хлорид кальция, масло тимьяна.

Доставка гидрофобных биологически активных веществ, например, эфирных масел, в организме затрудняется из-за их низкой растворимости в водных средах, утраты активности при действии ферментов, возможности аллергической реакции при прямом контакте. Перспективным решением этой задачи является инкапсуляция таких веществ в полимерные наночастицы. Особый интерес в качестве носителей вызывают полисахариды и формируемые на их основе полиэлектролитные комплексы (ПЭК). Среди них особый интерес исследователей вызывают хитозан (ХТЗ) и натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) из-за высокой биосовместимости, биоразлагаемости, нетоксичности и способности к образованию наноразмерных ПЭК за счёт электростатических взаимодействий.

Целью исследования является получение агрегативно устойчивых комплексов ХТЗ/Na-КМЦ с узким распределением по размерам, исследование их коллоидной стабильности и оценка влияния загрузки модельного гидрофобного вещества на физико-химические характеристики.

ПЭК получали двухстадийным методом, сочетающим ионотропное гелеобразование и полиэлектролитное комплексообразование. На первой стадии в раствор $CaCl_2$ вносили Na-КМЦ — ионы Ca^{2+} сшивали карбоксильные группы полимера, формируя плотное отрицательно заряженное «ядро». На второй стадии добавляли положительно заряженный хитозан, который адсорбировался на поверхности ядра, образуя защитную «оболочку». Хлорид кальция при этом выполнял двойную функцию: сшивающего агента и регулятора ионной силы, предотвращающего неконтролируемую агрегацию ПЭК. В качестве модельного гидрофобного вещества использовали эфирное масло тимьяна, основными компонентами которого являются карвакрол и тимол — производные фенола, обладающие высокими антибактериальными, противовоспалительными и антиоксидантными свойствами.

Исследовали влияние массового соотношения полимеров и их концентрации, а также воздействие ультразвука (УЗ) на коллоидную стабильность и распределение частиц ПЭК по размерам в растворе. На первом этапе варьировали соотношение ХТЗ к Na-КМЦ при постоянной концентрации Na-КМЦ. Составы Na-КМЦ:ХТЗ=1:0.30; 1:0.35 и 1:0.40 стабильны до и после воздействия УЗ. Состав 1:0.45 после УЗ обработки агрегирует, что указывает на достижение критической плотности заряда на поверхности частиц и избыточное полиэлектролитное комплексообразование. Затем почти вдвое увеличили концентрацию Na-КМЦ и изучили два соотношения Na-КМЦ:ХТЗ - 1:0.2 и 1:0.4. Первая система оказалась стабильной, вторая — агрегирует после УЗ. При дальнейшем повышении концентрации Na-КМЦ система теряла устойчивость сразу при введении хитозана.

На основании проведённых экспериментов оптимальной оказалась композиция состава Na-КМЦ:ХТЗ=1:0.35. Она оказалась устойчивой к УЗ обработке, сохранила стабильность, размер частиц ≈ 314 нм и значение дзета-потенциала -21 мВ до и после загрузки эфирного масла тимьяна. Размер частиц и дзета-потенциал определяли методом динамического светорассеяния (NanoBrook Omni, Brookhaven Instruments, USA), коллоидную стабильность оценивали спектрофотометрическим методом на приборе UV-1650 PC (Shimadzu, Япония) и по значению дзета-потенциала в течение недели хранения.

Экспериментально подтверждено, что варьирование условий синтеза и соотношения компонентов позволяет получать наноразмерные структуры ПЭК на основе ХТЗ и Na-КМЦ с узким распределением по размерам, что является важным параметром для систем направленной доставки лекарственных средств, поскольку от него зависят их фармакокинетика и биораспределение. Разработанные нанокомплексы перспективны как платформа для доставки гидрофобных биоактивных веществ, включая эфирные масла.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

УДК 661.18

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ РАСТВОРОВ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТНО АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Колосова А.Н., Терешко А.Е.
Ярославский государственный технический университет
E-mail: lyapisnuska@yandex.ru

Ключевые слова: поверхностно активные вещества, синергизм, раствор, метод Вельгельми.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) широко используются в различных отраслях промышленности для улучшения свойств поверхностных. Однако их поведение существенно изменяется в зависимости от среды, что важно для стабилизации дисперсных систем, эмульсий и пен. Цель данной работы - изучение влияния различных сред (ПВС, глицерин, КМЦ, ОП-7, ПЭГ-4000) на основные поверхностные характеристики ряда ПАВ: критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ), поверхностную активность, предельную адсорбцию и размермолекулярной площадки.

Исследования проводились в различных средах и при двух концентрациях (0,2%, 0,5%). В качестве среды использовались: вода, поливиниловый спирт (ПВС), глицерин, КМЦ, ОП-7, ПЭГ-4000. В качестве исследуемых обзоров использовались следующие ПАВ: BYK-21, Acrisol2020, Orotan-731A, Orotan-681, сульфанол, триполифосфат натрия, ОС-20.

В воде наибольшую поверхностную активность проявили сульфанол (0,44 мН/м), BYK-21 и Orotan-731A (0,37 мН/м). Минимальная ККМ у Orotan-681 (0,015 моль/л) указывает на высокую склонность к мицеллообразованию. Размер молекулярной площадки варьировался от $8{,}4\cdot10^{-21}$ м² (BYK-21) до $18{,}4\cdot10^{-21}$ м² (ТПФNa). Таким образом, вода является эталонной средой, относительно которой в дальнейшем оценивается влияние других сред.

В ПВС наблюдается избирательное изменение: активность BYK-21 возрастает с 0,370 до 0,625 мН/м, сульфанола – с 0,332 до 0,503 мН/м, ОС-20 – с 0,380 до 0,385 мН/м, тогда как для Acrisol2020 и Orotan-731A активность снижается. В растворе ПВС размер молекулярной площадки для большинства ПАВ находится в диапазоне близком по значению к воде.

В среде глицерина значительно повышается активность всех ПАВ. Особенно тех, кто проявлял малую активность в воде (Acrisol2020, ТПФNa, ОС-20). Поверхностная активность достигает 0,632 мН/м, предельная адсорбция – до $1{,}79\cdot10^{-4}$ моль/м². Размер молекулярной площадки в глицерине несколько увеличился для большинства ПАВ, что может указывать на изменение ориентации молекул. Так же, это может быть связно из-за сольватации полярных групп.

В среде КМЦ наблюдается увеличение поверхностной активности у большинства ПАВ, хоть и в меньшей степени, чем в глицерине. Предельная адсорбция составляет $1{,}08\cdot10^{-4}$ –$1{,}69\cdot10^{-4}$ моль/м².

ОП-7 даёт узкий диапазон предельной адсорбции ($1{,}43\cdot10^{-4}$ –$1{,}58\cdot10^{-4}$) моль/м², что указывает на формирование однородного адсорбционного слоя. Для Acrisol2020 отмечено аномально высокое значение ККМ (0,891 моль/л) по сравнению с другими средами (вода, ПВС, глицерин, КМЦ). Это может указывать на подавление мицеллообразования в пользу адсорбции на поверхности.

Поверхностную активность всех ПАВ в среде ПЭГ-4000 выше, по сравнению водой. Предельная адсорбция варьируется от $1{,}42\cdot10^{-4}$ до $1{,}81\cdot10^{-4}$ моль/м². Размер молекулярной площадки в ПЭГ-4000 минимальный среди прочих сред (воды, ПВС, глицерин, КМЦ, ОП-7) для некоторых ПАВ: Orotan-731A, триполифосфат натрия, ОС-20. Это указывает на высокую поверхностью плотность молекул.

Таким образом среда существенно влияет на технологические свойства ПАВ. Наиболее универсальным усилителем поверхностной активности является глицерин. КМЦ и ОП-7 действуют избирательно. ПВС даёт как синергизм (BYK-21, сульфанол, ОС-20), так и ингибирует процессы для остальных ПАВ. Полученные данные позволяют целенаправленно выбирать среду для регулирования свойств ПАВ в технологических процессах (стабилизация эмульсий, пенообразование).

УДК 547.728

СИНТЕЗ СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИБЕНЗОКСАЗИНОВ НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ БИОМАССЫ И ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Колыхалов Д.А.[1], Голышева А.Н.[1], Гуров Д.С.[1], Николаева И.В.[1], Карлинский Б.Я.[1,2]
[1] *Тульский государственный университет*
[2] *Институт органической химии им. Зелинского РАН*
E-mail: Laften_71rus@mail.ru

Ключевые слова: фураны, бензоксазины, возобновляемая биомасса, клик-химия, полимеры.

Переход к возобновляемым источникам углеродсодержащего сырья является одним из центральных направлений развития полимерной химии в настоящее время. Одной из важных групп полимеров являются термореактивные полимеры, занимающие важную нишу в производстве конструкционных композитов, электроизоляционных материалов и огнезащитных покрытий. Традиционные подходы к их получению опираются на нефтяные ароматические амины и фенолы, что вступает в противоречие с современными принципами «зелёной» химии. В связи с этим закономерный интерес вызывают полибензоксазины, синтезируемые, например, из фурфуриламина — продукта аминирования фурфурола, А также флороглюциа - 1,3,5-тригидроксибензола – возобновляемого фенола, которой может быть получен из возобновляемой биомассы.

Синтез бензоксазинового цикла основан на трёхкомпонентной реакции Манниха с участием фенольного производного, первичного амина и формальдегида. Термически инициируемая полимеризация бензоксазинов протекает по катионному механизму через стадию образования иминиевого интермедиата с последующей электрофильной атакой *орто*-положения фенольного кольца.

Другой метод полимеризации, который активно изучается в последнее время – это получение «клик»-полимеров посредством медь(I) катализируемой реакции азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC). Реакция между азидной и ацетиленовой группами в присутствии солей меди(I) протекает с образованием 1,4-дизамещённого 1,2,3-триазольного цикла.

В данной работе было решено использовать два процесса полимеризации одновременно: сначала реакция между бензоксазиновым мономером содержащем несколько терминальных алкиновых связей и диазидом содержащем фурановый гетероцикл. Это позволит получить сшитый «клик»-полимер, который за счет наличия в нем бензоксазинового ядра возможно в дальнейшем раскрыть с получение сверхсшитого полимерного материала. В качестве фенольного производного выбран флорглюцин, а в качестве амина – пропаргиламин. Это позволяет получить бензоксазин содержащий три терминальных алкиновых связи, что как раз и позволит получать не линейный полимер, а сшитый. Реакция получения бензоксазина проводилась с использованием этилацетата в качестве растворителя при температуре 80 °C, в течении 24 часов. Затем полученный продукт отмывался раствором гидроксида натрия, для удаления непрореагировавших фенольных групп. После высушивания при температуре 90 °C получено твердое вещество желтого цвета. Для получения фуранового диазида за основу использовался 5-(гидроксиметил)фурфурол – «спящий гигант» зеленой химии, который на первом этапе подвергается реакции замещения гидроксильной группы на бром с применением бромоводородной кислоты. Затем оставшаяся карбонильная группа взаимодействует с пентаэритритом образуя ацеталь. На последнем этапе происходит реакция нуклеофильного замещения галогена на азидную группу с применением азида натрия.

Для бензоксазинового мономера определены химические сдвиги: ^{1}H ЯМР (300 МГц, Хлороформ-*d*) δ 4,84 (s, 7H), 3,91 (s, 7H), 3,54 (d, *J* = 2,6 Гц, 7H), 1,25 (t, *J* = 7,2 Гц, 3H). ^{13}C ЯМР (76 МГц, Хлороформ-*d*) δ 149,9, 99,5, 81,3, 79,9, 72,8, 45,2, 41,1. Также получены ТГА-ДСК-термограммы бензоксазинового мономера с разной скоростью нагрева образца: 2, 5, 10 °C/мин. Из них видно, что потеря массы образца начинается после 275 °C, а энергия активации термической полимеризации, рассчитанная по методу Киссинджера составляет 123кДж/моль.

В дальнейшем планируется провести реакцию CuAAC между синтезированным бензоксазином и фурановым диазидом, а также изучить термогравиметрические характеристики такого полимера. Последним этапом работы будет являться изучение свойств сверхсшитого полимера после CuAAC реакции и термического раскрытия кольца.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РНФ (грант № 25-13-20010) и поддержана правительством Тульской области.

УДК 667.613

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ПИГМЕНТ/СВЯЗУЮЩЕЕ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КАТАФОРЕЗНЫХ ПОКРЫТИЙ

Кольцов И.Г., Ильин А.А.
Ярославский государственный технический университет
E-mail: ilyinaa@ystu.ru

Ключевые слова: пигментная паста, катафорезная грунтовка, соотношение пигмент-связующее.

Цель настоящей работы – изучение влияния соотношения пигмент/связующее в составе катафорезной грунтовки на технологические и эксплуатационные свойства формируемых покрытий.

Основным связующим катафорезной грунтовки служила водная дисперсия эпоксиаминного аддукта нейтрализованного уксусной кислотой с сшивающим агентом (блокированным толуилендиизоцианатом), катализатором (солью висмута в количестве 1,5 % масс.), и добавками целевого назначения. Пигментная паста катафорезной грунтовки представляла собой вышеописанное связующее с добавлением пигментной части (диоксида титан, каолина, сульфата бария, углеродной сажи, добавок целевого назначения) при степени наполнения 13,1 % об. Получение образцов катафорезной грунтовки с различным соотношением пигмент/связующее проводилось путем смешения основного связующего и пигментной пасты с таким расчетом, чтобы массовая доля нелетучих веществ составляла около 20,5 % масс.

После стабилизации композиций катафорезной грунтовки с разным соотношением пигмент/связующее в диапазоне от 0 до 0,5 определяли удельную электрическую проводимость, концентрацию ионов водорода, массовую долю нелетучих веществ. Составленные композиции, демонстрирующие стабильность указанных показателей, могут служить модельными системами для изучения влияния соотношения пигмент/связующее на свойства разрабатываемой катафорезной грунтовки.

При изучении технологических свойств составленных композиций установлено, что с увеличением содержания пигментов в грунтовке эквивалент осаждения снижается — это может указывать на изменение электрокинетических свойств системы. Одновременно возрастает удельный расход грунтовки из-за роста плотности покрытия и вязкости состава: для достижения заданной толщины требуется больше материала. Эффективность электроосаждения, характеризуемая выходом по кулонам, демонстрирует немонотонную зависимость от соотношения пигмент/связующее: до уровня 0,20 выход по кулонам снижается благодаря повышению электропроводности суспензии и росту плотности частиц, а выше этого значения — возрастает из-за увеличения вязкости композиции и формирования агрегатов частиц, затрудняющих массоперенос. При всех соотношениях пигмент/связующее в результате электроосаждения формируются сплошные мокрые плёнки, устойчивые к смыванию при повторном погружении в ванну.

При соотношении пигмент/связующее до 0,30 покрытия получаются однородными и гладкими — без кратеров, пор и морщин. Превышение данного значения приводит к росту вязкости композиций, ухудшению розлива мокрых плёнок и возникновению слабовыраженной шагрени после отверждения. Дальнейшее увеличение соотношения вызывает появление выраженной шагрени, однако кратеры, поры и морщины по-прежнему не наблюдаются.

Противокоррозионные свойства сформированных катафорезных покрытий оценивались по их стойкости в камере соляного тумана согласно стандарту ISO 9227. При увеличении соотношения пигмент/связующее до 0,3 наблюдается заметное улучшение противокоррозионных свойств покрытия — время до появления коррозии возрастает с 600 до 1000 часов, что обусловлено наличием пигментов и наполнителей, создающих дополнительный барьер для проникновения коррозионно-активных веществ (ионов хлора, кислорода и влаги) к металлической подложке. Однако дальнейшее увеличение соотношения пигмент/связующее (выше 0,3) приводит к снижению стойкости покрытий в камере соляного тумана (время до появления коррозии сокращается до 700–800 часов) из-за ухудшения сплошности покрытия и возникновения микропор и трещин. Это связано с уменьшением доли связующего, которое провоцирует рост внутренних напряжений при сушке и отверждении, нарушает формирование непрерывной полимерной матрицы, способствует агломерации частиц пигмента и образованию локальных ослабленных участков.

Таким образом, оптимальный диапазон соотношения пигмент/связующее, обеспечивающий максимальный баланс между технологическими, декоративными и защитными свойствами покрытий, составляет 0,2–0,3 — в этих условиях достигается высокая плотность упаковки частиц без нарушения целостности полимерной структуры, минимальная пористость и максимальная защита от коррозии (до 1000 часов в камере соляного тумана), что позволяет целенаправленно подбирать состав катафорезной грунтовки под требуемый уровень коррозионной стойкости для конкретных условий эксплуатации.

УДК 54.03

ВЛИЯНИЕ УСКОРИТЕЛЕЙ НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ АНАЭРОБНОЙ КОМПОЗИЦИИ НА РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СУБСТРАТАХ

Кондин А.С.
АО «НИИ полимеров»
E-mail:aa-rrr-1414@mail.ru

Ключевые слова: анаэробные адгезивы, ацетилфенилгидразин, диметилпаратолуидин, металлические субстраты, прочностные характеристики, стабильность при хранении.

Анаэробные композиции (АК) представляют собой жидкие многокомпонентные составы, способные длительное время сохраняться в исходном состоянии без изменения свойств и отверждаться в узких зазорах металлов при нарушении контакта с кислородом воздуха с образованием прочного полимера. Они нашли применения в различных областях промышленности.

Одной из главных проблем, связанных с разработкой АК заключается в подборе оптимальной инициирующей системы, обеспечивающей высокую скорость полимеризации и стабильность анаэробного состава с сохранением заявленных прочностных характеристик. Сбалансированность инициирующей системы напрямую влияет на область применения АК. АК работоспособны на различных металлических поверхностях. Природа материала герметизируемого изделия оказывает большое влияние на скорость отверждения АК и его свойства.

Целью работы было изучение влияния ускорителей на скорость полимеризации и прочностные характеристики АК в зависимости от контактирующих металлических субстратов.

Исследования проходили на модельной композиции, содержавшей в своем составе: олигоуретанметакрилат с молекулярной массой 1000 г/моль, реакционноспособные метакриловые мономеры, промоутер адгезии, ингибиторы, стабилизаторы, инициатор гидропероксид кумола, ускоритель ортобензсульфимид (ОБСИ). В качестве второго ускорителя применяли ацетилфенилгидразин (АФГ) или диметилпаратолуидин (ДМПТ) в концентрациях от 0,1 до 0,8 % мас.

У полученных образцов исследовали следующие характеристики:

Предел прочности при отрыве определяли по ГОСТ 14760 на образцах, изготовленных из следующих металлов: сплав алюминия Д16АТ, конструкционная сталь 45 и латунь Л63.

Прочность клеевого шва в зазорах резьбовых соединений оценивали по моменту отвинчивания в соответствии с ISO-10964-1993.

Сохранение исходных свойств АК в течение гарантийного срока хранения определяли термокалориметрическим методом на приборе ДСК марки DSC 204 F1 Phoenix по ГОСТ Р 56755-2015.

В результате проведенных работ были сделаны следующие выводы:

1. Скорость отверждения и максимальная прочность АК с ускорителем АФГ выше, чем с ДМПТ при склеивании плоских рабочих поверхностей из сплава алюминия Д16АТ и конструкционной стали 45;
2. На латунной поверхности разница в используемых ускорителей практически не обнаружена;
3. Увеличение содержания ускорителей с концентрации 0,4 % до 0,8 % мас. не приводит к существенному повышению прочностных характеристик;
4. Установлена зависимость жизнеспособности анаэробной композиции от содержания ускорителей: ДМПТ гарантирует жизнеспособность анаэробных композиций в концентрациях от 0,1 до 0,8 % мас., АФГ – только при концентрациях не выше 0,2%;
5. По результатам исследования было подобранно оптимальное соотношение компонентов инициирующей системы для анаэробной композиции с целью достижения высоких прочностных характеристик и быстрой скорости отверждения.

УДК 691.175.5

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИАНИЛИНОМ

Константинова Д.А., Полунин С.В., Шутов В.В., Горбунова И.Ю., Нечаева А.М., Гривин А.В., Межуев Я.О.
РХТУ им. Д.И. Менделеева
E-mail: darya.konstantinovaa@nemarkos.ru

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, полианилин, дифференциальная сканирующая калориметрия, кинетика отверждения.

Эпоксидные смолы широко распространены в различных областях промышленности, поскольку они могут использоваться как в качестве матрицы для полимерных композиционных материалов, так и являться основой при производстве термореактивных клеев. При этом зачастую связующие модифицируют, вводя в их состав различные наполнители, термопласты или активные разбавители. Это необходимо для того, чтобы регулировать свойства эпоксидных систем, а также улучшить эксплуатационные характеристики готовых изделий. Однако введение модификаторов может оказывать влияние на процесс отверждения связующего, что необходимо учитывать при его переработке. В электронной промышленности, например при производстве микросхем и дисплеев, существует потребность в проводящих эпоксидных клеях. Так как эпоксиды являются диэлектриками, электропроводность можно обеспечить введением в их состав проводящих полимеров, например, полианилина. Данный термопласт широко применяется при производстве солнечных и литий-ионных батарей, биосенсоров, электродов, жидкокристаллических дисплеев и т.д. По литературным данным диапазон его проводимости составляет от $\sigma \leq 10^{-10}$ См/см до $\sigma \geq 10^{1}$ См/см. С целью подробного изучения влияния добавления полианилина в состав эпоксидной смолы представляет интерес исследовать кинетику отверждения и определить энергию активации данного процесса при помощи различных моделей.

В работе кинетику процесса отверждения изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 Phoenix F1 в сканирующем режиме со скоростью нагрева 2.5, 5.0 и 10.0 К/мин, в изотермическом – при 60, 70, 80 ºС.

В качестве объектов исследования взяли эпоксидный олигомер марки ЭД-20, в качестве термопластичного модификатора использовали полианилин (ПАНИ), специально синтезированный для данной работы на кафедре биоматериалов в РХТУ им. Д.И. Менделеева, а в качестве отвердителя применяли триэтилентетрамин (ТЭТА). Полианилин в количестве 5, 10 и 15 массовых частей (м.ч.) смешивали с эпоксидным олигомером при помощи верхнеприводной мешалки при температуре 60 ºС.

На первом этапе работы изучали кинетику процесса отверждения методом ДСК в неизотермическом режиме. В результате проведенных исследований было установлено, что при введении полианилина экзотермический пик сигнала ДСК смещается в сторону низких температур, что может быть вызвано наличием в термопласте аминогрупп, способствующих протеканию реакции. Средняя теплота реакции составила 439 ± 14 Дж/г. На основании полученных данных было выявлено, что процесс отверждения исследуемых систем описывается кинетической моделью Камала-Сурура с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.999$ и порядком реакции $n = 1.5$. При помощи данной модели, а также методами Киссинджера, Фридмана и Вязовкина была определена энергия активации процесса отверждения. Ее значение в среднем составило 58 ± 7 кДж/моль. При этом энергия активации при введении ПАНИ в состав эпоксидной системы меняется несущественно.

На втором этапе работы процесс отверждения эпоксидных связующих был исследован в изотермическом режиме при трех температурах. В случае 60 и 70 ºС при описании реакции в соответствии с кинетическим уравнением второго порядка было установлено, что в определенный момент времени процесс переходит из области кинетического контроля в область диффузионных ограничений. Для всех исследуемых связующих на зависимостях констант, полученных с помощью уравнения Рабиновича, от времени отверждения для данных температур наблюдается пересечение диффузионной константы и константы скорости реакции из уравнения Аррениуса. Время, при котором это происходит соответствует времени стеклования системы, которое в среднем составляет 54 минуты. При 80 ºС этого не происходит, поскольку изотерма отверждения оказывается выше температуры стеклования системы. При применении для описания процесса уравнения второго порядка с автоускорением энергия активации составила 52 ± 5.

Благодарность
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №25-69-00012, https://rscf.ru/project/25-69-00012 .

УДК 678.067:620.17:620.193.2

ИЗМЕНЕНИЕ УПРУГО-ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ СТЕКЛО-УГЛЕПЛАСТИКОВ В УСЛОВИЯХ ХОЛОДНОГО КЛИМАТА

Копырин М.М.[1], **Кычкин А.К.**[2]
[1] *ФИЦ Якутский научный центр СО РАН*
[2] *Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН*
E-mail: mkopyrin91@gmail.com

Ключевые слова: стеклопластик, углепластик, гибридные композиты, арктические условия, прочность.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью оценки поведения полимерных композиционных материалов в условиях низких температур и экстремального климата, характерных для арктических и субарктических регионов. В таких условиях конструкционные материалы подвергаются длительному охлаждению, температурным перепадам и эксплуатационным нагрузкам, что может приводить к изменению их упруго-прочностных характеристик. Особый интерес представляют гибридные композиты, сочетающие стекло- углеткани, поскольку такое армирование позволяет получить более сбалансированный комплекс свойств по сравнению с традиционными стеклопластиками и углепластиками. Изучение изменения свойств этих материалов в холодном климате и их сопоставление с однотипно армированными композитами важно для обоснования выбора материалов, предназначенных для эксплуатации при экстремально низких температурах.

Для исследования, в качестве связующего использовали эпоксидную систему на основе смолы ЭД-20, отвердителя изо-МТГФА и ускорителя УП-603/2. Армирующими наполнителями служили стеклянная ткань ТР-560-30А (100) и углеродная ткань ТВИЛ 2/2-1000-12k-400. Были изготовлены образцы стеклопластика (СП), углепластика (УП) и гибридных стеклоуглепластиков с различным уровнем гибридизации по слоям – 75/25, 50/50 и 25/75 % стеклянной и углеродной ткани соответственно (СП75УП25, СП50УП50 и СП25УП75 соответственно). Изменение упруго-прочностных свойств оценивали по результатам механических испытаний на растяжение. Результаты приведены на рисунке 1.

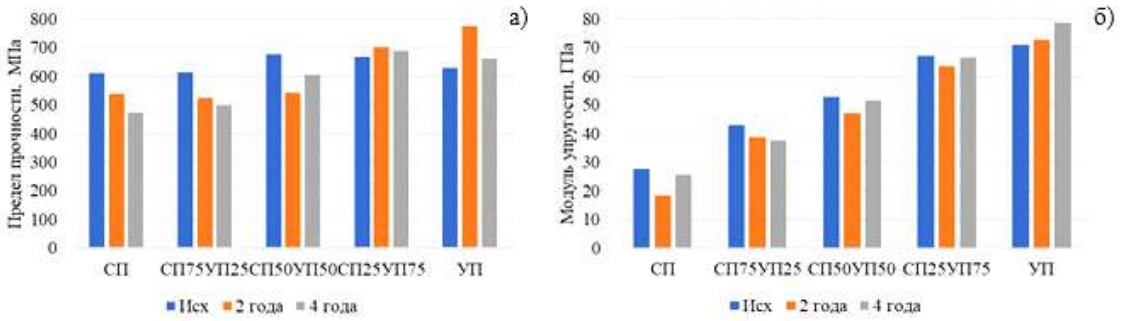


Рисунок 1 – Изменение показателей а) предела прочности при растяжении и б) модуля упругости исследуемых образцов

Для стеклопластика наблюдается устойчивое снижение прочности в течение всего периода экспонирования, аналогичная тенденция характерна и для гибрида СП75УП25, содержащего повышенную долю стеклоткани. У образца СП50УП50 снижение прочностных свойств также выражено достаточно заметно: коэффициент сохранения прочности составил 0,80 после 2 лет и 0,89 после 4 лет экспонирования. Наиболее высокую стабильность продемонстрировал углепластик, у которого прочность не снижалась, а, напротив, возрастала относительно исходного уровня. Среди гибридных материалов лучшие показатели сохранения прочности характерны для состава СП25УП75: его свойства оставались практически на исходном уровне: прочность сохранялась на уровне около 680 МПа, а модуль упругости ~66 ГПа.

В целом увеличение доли углеродной ткани способствует более стабильному сохранению прочностных характеристик материала в арктических условиях.

Благодарность
Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема №124103000033-3 «Разработка моделей оценки сохранения заданных свойств ПКМ на основе комплексного исследования структуры и свойств при деструкции и биокоррозии в экстремальных условиях холодного климата») с использованием научного оборудования ЦКП ФИЦ ЯНЦ СО РАН.

УДК 678

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ОСТЕОПЛАСТИКИ

Коржикова-Влах Е.Г.[1], Соломаха О.А.[1], Степанова М.А.[1], Гофман И.В.[1], Рабчинский М.К.[2], Виноградова Т.И.[3], Петухова В.В.[3], Эсмедляева Д.С.[3], Нащекина Ю.А.[4], Сердобинцев М.С.[3]
[1] Филиал НИЦ Курчатовский институт - ПИЯФ - ИВС
[2] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
[3] Санкт-Петербургский НИИ фтизиопульмонологии Министерства здравоохранения РФ
[4] Институт цитологии Российской академии наук
E-mail: vlakh@hq.macro.ru; eg.vlakh@gmail.com

Ключевые слова: полимерные материалы, композиты, 3D-печать, остеопластические материалы.

Актуальность восстановления костных дефектов, возникающих после тяжелых травм, инфекционных (включая туберкулез кости) и онкологических поражений, обусловлена ростом числа таких патологий и ограниченными возможностями существующих методов. Традиционный подход, включающий использование аутогенных трансплантатов, имеет существенные недостатки, такие как необходимость проведения дополнительной операции, ограниченный объем забираемого материала, который может быть изъят, а также возможные осложнения в месте его забора. Ксенографты (костные заменители животного происхождения) широко применяются для регенерации небольших костных дефектов. Однако, в отличие от аутографта, ксенографты не содержат ростовых факторов, живых клеток или морфогенетических белков, обеспечивая лишь пассивную поддержку. Ксенографты характеризуются низкими механическими свойствами, часто крошатся или вызывают фиброзное, а не костное замещение. В связи с этим приоритет смещается в сторону разработки биорезорбируемых персонализированных трехмерных материалов, обладающих механическими свойствами, приближенными к характеристикам костной ткани, и стимулирующих регенерацию собственной костной ткани. Помимо механических свойств, другими ключевыми требованиями к таким материалам являются биосовместимость, способность к деградации в условиях организма, а также пористость, необходимая для миграции клеток и роста сосудов. Решением выступает сочетание биодеградируемых полимеров с наполнителями, индуцирующими клеточную адгезию и минерализацию материалов, а также методов 3D-печати, позволяющими создавать имплантаты с заданной геометрией, соответствующей размерам дефекта кости, и обладающие контролируемой скоростью деградации.

В настоящей работе с использованием метода 3D-печати предложено получение новых композиционных материалов для регенерации костной ткани. В качестве биодеградируемой полимерной основы предложено использовать поли(ε-капролактон) (ПКЛ), а в качестве наполнителей – различные производные целлюлозы, наночастицы оксида графена и оксида церия, в том числе, модифицированные полианионами для улучшения остеокондуктивных свойств целевых материалов. На первом этапе работы был оптимизирован состав и содержание наполнителя в полимерной матрице. Однородность распределения наполнителя в матрице, механические свойства на растяжение и *in vitro* биологические свойства материалов были оценены для композитов, изготовленных в виде пленок. Дополнительно было проведено изучение влияния наполнителя на скорость деградации матричного полимера при инкубировании композитов в водно-солевых растворах в течение длительного времени (> 3 месяцев). На следующем этапе работы, на основе отобранных оптимальных составов методом послойной 3D-печати были изготовлены трехмерные матрицы, механические свойства которых в режиме одноосного сжатия были сопоставлены с таковыми, полученными для 3D-матриц, изготовленных методом горячего прессования.

Для наиболее перспективных 3D-матриц исследовали их способность к биоминерализации с использованием мезенхимальных стволовых клеток (МСК) в условиях остеогенной дифференцировки на поверхности выбранных материалов. Кроме того, лучшие 3D-матрицы были изучены в процессах регенерации костной ткани *in vivo* (кролики), с использованием как здоровых животных, так и модели инфекционного воспаления (костный туберкулез). В качестве контроля использовали 3D-матрицы на основе ПКЛ, не содержащие наполнителей, а также аутогенный костный трансплантат (положительный контроль). Дополнительно была проведена оценка влияния предимплантационной адгезии МСК на поверхности материалов на эффективность восстановления костного дефекта. Эффективность регенерации костной ткани оценивали с использованием методов микрокомпьютерной томографии (микро-КТ), гистологического анализа, а также анализа различных маркерных белков крови в различные промежутки времени после проведения имплантации. Некоторые из разработанных материалов продемонстрировали значительный потенциал в качестве остеопластических средств.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант №26-13-00196).

УДК 544.773.432:616-002.5-022

БИОСОВМЕСТИМЫЕ РН- И ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ГИДРОГЕЛИ ДЛЯ ЛОКАЛЬНОЙ ТЕРАПИИ ВНЕЛЕГОЧНОГО ТУБЕРКУЛЕЗА

Коржиков-Влах В.А.[1], Багаева И.О. [1], Синицына Е.С. [1], Гуляева П.С. [1], Шенцев М.А. [1], Петухова В.В. [1,2], Виноградова Т.И. [1,2]
[1] Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
[2] Санкт-Петербургский НИИ фтизиопульмонологии Минздрава РОСИИ
E-mail: v.korzhikov-vlakh@spbu.ru

Ключевые слова: Туберкулез, локальная терапия, гидрогели, pH- и термочувствительность.

Туберкулез остается одной из ведущих причин смерти в мире, при этом внелегочные формы (в частности, туберкулез костей) трудно поддаются лечению из-за низкой биодоступности антибиотиков в очаге инфекции и системной токсичности. Разработка систем локальной доставки, обеспечивающих пролонгированное и контролируемое высвобождение противотуберкулезных препаратов, является перспективным направлением современной фтизиатрии.

В данной работе в качестве лекарственной формы для терапии внелегочного туберкулеза предложено использовать композитный гидрогель, вводимый в организм пациента с помощью инъекции. В основе данного гидрогеля лежит привитой сополимер гиалуроновая кислота-графт-поли(N-изопропилакриламид), содержащий в своем составе наночастицы на основе поли(молочной кислоты). Гиалуроновая кислота обеспечивает формирование гидрогеля, а поли(N-изопропилакриламид) — его термочувствительные свойства. Молекулы антибиотиков были загружены внутрь наночастиц на основе поли(молочной кислоты), а также в массу гидрогеля. Таким образом было обеспечено соинкапсулирование и пролонгированное высвобождение из гидрогеля двух антимикобактериальных веществ с различным механизмом действия. Наночастицы на основе поли(молочной кислоты), помимо инкапсулирования молекул лекарства, модифицированные аминогруппами, выполняли роль сшивающего агента для регулирования реологических свойств гидрогеля. Также это препятствовало вымыванию наночастиц из гидрогеля.

Для придания гидрогелю способности ускорять высвобождение молекул лекарства при закислении среды в его состав был введен специально синтезированный кетальный линкер. Данный линкер обеспечивал сшивку молекул гиалуроновой кислоты в нейтральных условиях, но приводил к разрушению сшивок при снижении pH среды ниже 6,5. В свою очередь, разрушение сшивок приводило к ускоренному высвобождению распределенного в гидрогеле антибиотика.

На клеточных линиях HEK293 и NIH/3T3 была изучена способность гидрогелей, нагруженных антибиотиками, влиять на жизнеспособность клеток. Также была изучена способность полученных лекарственных форм оказывать влияние на жизнеспособность микобактерий in vitro. Наконец, были проведены первые эксперименты с использованием экспериментальных животных, которые показали перспективность предлагаемой стратегии.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке РНФ, грант №24-15-00185 «Полимерные системы доставки антибиотиков для повышения эффективности лечения туберкулёза различной локализации». Авторы благодарят Ресурсные центры "Магнитно-резонансные методы исследования", «Методы анализа состава вещества», «Развитие молекулярных и клеточных технологий», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники» Научного парка СПбГУ за исследование структуры и свойств образцов полимеров и гидрогелей.

УДК 539.3:620.17

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЛАГОПОГЛОЩЕНИЯ И ПЛАСТИФИКАЦИИ ПКМ ПРИ УВЛАЖНЕНИИ ПОСЛЕ КЛИМАТИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ

Корниенко Г.В., Старцев О.В., Двирная Е.В.
НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ
E-mail: admin@viam.ru

Ключевые слова: Климатическое старение, ПКМ, влагопоглощение, пластификация, модуль сдвига в плоскости листа.

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) находят широкое применение в таких отраслях промышленности, как авиастроение, судостроение и т.д., в связи с чем данные материалы могут эксплуатироваться в различных климатических регионах. При воздействии агрессивных внешних факторов свойства ПКМ неизбежно снижаются, поэтому актуальной задачей является изучение вклада отдельных факторов на свойства материала, а также вклада экспозиции в различных климатических зонах. Влага способна оказывать значительное влияние на свойства ПКМ. Различают обратимый эффект влияния влаги, связанный в основном с процессами пластификации полимерного связующего, а также необратимый эффект, который, прежде всего, выражен деструкцией в ходе гидролиза.

Известен подход изучения состояния материала за счет изменения кинетики процесса влагопереноса. В ряде работ образцы ПКМ разного состава или с разной предысторией увлажняли и строили зависимость влагосодержания от времени увлажнения $w(t)$. Данные экспериментальные кинетические зависимости чаще всего аппроксимировали с помощью классического второго закона Фика или его усложнения, модели Ленгмюра. В результате моделирования определяли коэффициенты, характеризующие состояние материала, коэффициент диффузии (D_w) и предельное влагосодержание (w_0), которые показывают, насколько материал способен сопротивляться процессу влагопереноса.

В нашем исследовании представлены значения данных констант, полученные в ходе сушки и увлажнения стеклопластика ВПС-48/7781 и углепластиков КМКУ-3м.150.Р14535 и ВКУ-39, прошедших длительную экспозицию на открытых климатических площадках г. Москва, г. Геленджик, г. Владивосток, г. Дальние Зеленцы и г. Звенигород. Увлажнение образцов проводили в эксикаторах в условиях повышенной влажности и температуры (T = 60 °C, RH = 95±5 %) после предварительной сушки при T = 60 °C.

После экспозиции для большинства материалов наблюдалось увеличение D_w и w_0, что свидетельствует о деградации структура материала после длительного климатического старения. Согласно результатам обеих моделей наибольшее значение коэффициента диффузии на стадии увлажнения для всех материалов наблюдалось для образцов, прошедших экспозицию в г. Геленджик. Данное явление можно объяснить наибольшей агрессивностью атмосферы в теплом и влажном климате г. Геленджик. Термовлажностное старение, а также высокие дозы солнечной радиации приводят к наибольшей деградации материала, которая сказывается, в том числе и на способности материала сопротивляться влагонасыщению. Таким образом, среди образцов, прошедших экспозицию, наименьшие значения D_w демонстрировали образцы из г. Москва и г. Звенигород с наиболее мягкими условиями в сравнении с остальными климатическими зонами.

Важной особенностью нашего исследования является дополнительный контроль изменения модуля сдвига в плоскости листа (G) тех же самых образцов с помощью неразрушающего метода кручения в соответствии с ГОСТ 33843-2016 (ISO 15310:1999). При увлажнении, масса образцов увеличивалась, при этом значение G закономерно снижалось за счет пластификации. В результате были получены кинетические зависимости относительного изменения модуля сдвига (ΔG) от времени сушки и увлажнения, которые были аппроксимированы аналогами моделей Фика и Ленгмюра. Полученные в результате аналог коэффициента диффузии (D_G) и предельное изменение модуля (ΔG_0), характеризовали способность материала сопротивляться пластифицирующему действию влаги.

В соответствии с аналогами обеих моделей значение ΔG_0 для стеклопластика ВПС-48 увеличивался в 2-3 раза, а для углепластика КМКУ-3м.150.Р14535 – более чем в 10 раз. При этом для углелпастика ВКУ-39 данный показатель практически не изменился до и после экспозиции, что свидетельствует о высокой устойчивости данного материала к климатическому старению. При этом для всех материалов наибольшее изменение ΔG_0 в результате климатического старения наблюдалось для образцов, также прошедших экспозицию в г. Геленджик, что подтверждает наивысшую коррозионную активность данной климатической зоны.

Благодарность
Данная работа финансировалась за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00009.

УДК 675.043.84

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОСТАТИСТИЧНЫХ ПОЛИЛАКТОГЛИКОЛИДОВ НА ОСНОВЕ L-МЕТИЛГЛИКОЛИДА: ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ НА ГИДРОЛИТИЧЕСКУЮ ДЕГРАДАЦИЮ

Королёва Е.А.[1,2], Шляхтин А.В.[1,3], Рябова А.В.[4,5,6], Нифантьев И.Э.[1,2,3], Кретов Е.А.[1, 2], Ивченко П.В.[1,3], Багров В.В.[1,3], Тавторкин А.Н.[1]
[1] Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
[2] Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»
[3]Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова
[4]Институт общей физики им А.М. Прохорова
[5]Национальный исследовательский университет «МИФИ»
[6]Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы
E-mail: ekalkoroleva@edu.hse.ru

Ключевые слова: PLGA, *L*-метилгликолид, микроструктура полиэфиров, гидролитическая деградация, флуоресцентный pH-сенсор, 4-PYMPO.

Сополимеры молочной и гликолевой кислот (PLGA) широко используются для изготовления изделий биомедицинского назначения – микрокапсул для доставки лекарств, хирургических нитей, тканеинженерных конструкций, имплантов. Разница в активности лактида и гликолида при синтезе PLGA приводит к образованию полигликолидных блоков, обладающих повышенной гидрофильностью и активностью, что усиливает гидролиз, ускоряет набухание и способствует накоплению низкомолекулярных кислых продуктов, способных провоцировать нежелательные воспалительные реакции в окружающих тканях.

В работе реализован альтернативный подход к получению PLGA с более равномерным распределением гликолидных звеньев, заключающийся в использовании вместо гликолида *L*-метилгликолида (*L*-MeGL) — сомономера промежуточной реакционной способности по сравнению с лактидом и гликолидом.

Для проведения исследования были синтезированы сополимеры лактида и гликолида с содержанием лактида 70 и 85 мол. % - PLGA 70/30, PLGA 85/15, сополимеры лактида с *L*-MeGL - PLMG 70/30, PLMG 85/15, и гомополимер *L*-MeGL - PLMG 0/100 с преимущественно чередующимися звеньями.

Микроструктуру и термические свойства материалов исследовали методами ^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии и ДСК, соответственно, а набухание и гидролитическую устойчивость — на литых образцах и тонких плёнках, с использованием двухфотонной флуоресцентной микроскопии и pH-чувствительного флуоресцентного сенсора 4-PYMPO. Также мы оценили влияние основного наполнителя – микрочастиц карбонатапатита CAp, на закисление тонких пленок во время гидролитической деградации. Для этого были получены пленки PLGA 85/15, содержащие 25 вес. % микрочастиц CAp.

Было показано, что сополимеризация *L*-MeGL с лактидом позволяет получать высокомолекулярные (со)полимеры (M_n ≈150–160 кДа для PLMG 85/15, PLMG 70/30 и PLMG 0/100). Средняя длина гликолидных последовательностей G_n в *L*-MeGL-содержащих сополимерах PLMG составляет порядка 1.1–1.2 звена против 2.3–2.4 для образцов PLGA. Для гомополимера PLMG 0/100, синтезированного с участием циркониевого комплекса, подтверждена высокая региоселективность (95 %) раскрытия цикла, средняя длина лактидных и гликолидных звеньев ≈1.

Статистичесикй анализ флуоресцентных изображений пленок с флуоресцентным pH-сенсором 4-PYMPO, подвергаемых гидролитической деградации на протяжении 50-дневного эксперимента, показывает, что сополимер с наибольшим содержанием гликолида - PLGA 70/30, ожидаемо образует наибольшее количество кислотных продуктов деградации. PLMG 85/15 и PLMG 0/100 являются незакисляющими на протяжении эксперимента. PLGA 85/15 и PLMG 70/30 имеют одинаковое содержание гликолидных фрагментов, однако скорость высвобождения кислотных фрагментов в случае PLGA 85/15 выше.

Сравнение образцов PLGA 85/15 и PLGA 85/15, содержащего CAp, показывает, что добавление CAp снижает закисление на протяжении всего эксперимента, действуя как буфер.

Полученные данные по измерению набухания образцов вследствие поглощения воды коррелируют с содержанием гликолида в сополимерах и средней длиной гликолидных фрагментов. Так, наибольшее поглощение воды 23 – 22 масс. % наблюдается для PLGA 70/30 и PLGA 85/15, с наибольшей длиной G_n≈2.4. PLMG 70/30, с тем же содержанием гликолида, что PLGA 85/15, но со средней длиной G_n≈1.2, поглощает 12 масс. % воды. PLMG 0/100, имеющий изолированные гликолидные фрагменты, и содержащий 50 мол. % гликолидных звеньев, поглощает 5.4 масс. % воды. PLMG 85/15, с наименьшим содержанием гликолида и средней длиной G_n≈1.1, поглощает наименьшее количество воды 1.8 масс. %.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке РНФ, грант № 21-73-30010-П

УДК 691.16

МОДИФИКАЦИЯ БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ РЕЗИНОВОЙ КРОШКОЙ

Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Горбунова И.Ю.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
E-mail: kostromina.n.v@muctr.ru

Ключевые слова: битум, резиновая крошка, модификация, вторичное сырье, суперконцентрат.

Долговечность дорожных покрытий напрямую связана с качеством используемых битумов. Они не отвечают современным требованиям дорожного строительства и ремонта в России по следующим причинам:
- недостаточно трещиностойки в условиях России;
- имеют недостаточный температурный интервал работоспособности, при требуемой для обеспечения необходимой теплостойкости покрытий – температуре размягчения (порядка 50 °С) – они не обладают даже минимально требуемой температурой хрупкости (– 25 °С);
- не эластичны, а в условиях современного грузонапряженного и интенсивного движения автомобилей, обусловливающего многократные динамические воздействия на покрытие, должны быть эластомерами и характеризоваться высокой эластичностью – способностью к большим обратимым деформациям во всем диапазоне эксплуатационных температур. Одними из самых распространенных модификаторов свойств битумов является стирол-бутадиен-стирольный сополимер (СБС). Однако годы практического использования СБС в качестве модификатора битумного вяжущего, показали, что он не лишены серьезных недостатков. В частности, материалам свойственны относительно короткий срок жизни готового вяжущего и его расслоение в случае несоблюдения температурно-временного режима при транспортировке и хранении. Отклонение температуры всего на 1-2 °С может создать серьезные проблемы при сливе и потребовать дополнительного подогрева. Еще одна проблема - нестабильность параметров такого материала в результате деструкция СБС при эксплуатации битумных вяжущих.

В Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева разработана технология приготовления полимерно-битумных вяжущих с учетом нестабильных свойств их компонентов. Разработан состав резинонаполненных битумных вяжущих, эксплуатируемых в широких температурных интервалах, с повышенной температурой размягчения, сохраняющих эластичность при отрицательных температурах (по технологии «мокрого» способа поучения) на основе вторичных полиолефинов и резиновой крошки, полученной путём утилизации автомобильных шин. В исследовании приводится решение проблемы утилизации шин путем их использования в процессе модификации дорожного вяжущего. Исследования полученного продукта методом экстракции в тетрагидрофуране показали, что при указанных условиях происходит полная деструкция макромолекулярной трехмерной структуры резины и продукт реакции представляет собой тонкодисперсную суспензию нерастворимого в тетрагидрофуране наполнителя шинной резины, сажи и неорганических добавок в гомогенном растворителе, состоящем из продуктов совместного окисления гудрона и соединений, полученных при термическом сольволизе резины.

Результаты подтверждают возможность повышения качества модифицированного дорожного вяжущего и перспективу задачи утилизации отработанных шин. Битумные вяжущие, модифицированные резиновой крошкой, в отличие от обычных дорожных битумов, обеспечивают получение автодорожных покрытий с более высокими физико-механическими характеристиками и длительным сроком эксплуатации. Разработаны и рекомендованы для практического использования в составе асфальтобетонных смесей модифицированные полимерами битумные композиции, содержащие комплексный полимерный модификатор.

Получен гранулированный суперконцентрат на основе модифицированной резиновой крошки и вторичного сырья – стрейч-пленки для модификации асфальто-битумных материалов по технологии «сухого» способа. В работе использовали гранулированное вторичное сырье, которое для равномерного совмещения с модифицированной резиновой крошкой измельчали на дробилке. Для получения высоконапоненного гранулята использовали двухшнековый экструдер, обеспечивающий равномерное продвижение системы по зонам. Определены технологические режимы получения экструдата: от 120 ºС до 140 ºС по зонам экструдера. Установлено, что полученные гранулированные супрконцетраты сохраняют стабильность свойств при хранении в течение не менее четырех месяцев. Сцепление компонентов полимерно-битумного вяжущего с поверхностью минеральной части повышается за счет образования между ними прочных химических связей. Это приведет к повышению сдвигоустойчивости, снижению колейности, увеличению межремонтных интервалов дорожных покрытий. Теплостойкость полимерно-битумных составов повышена на 7-10 ºС по сравнению с немодифицированными битумными материалами при сохранении эластичности покрытий при отрицательных температурах. Это позволит использовать материалы для автомобильных дорог в регионах с различным климатом.

УДК 677.494

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КАЛАНДРИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕТКАНЫХ ПОЛИИМИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СЕПАРАТОРОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Крафт В.Е.[1,2], Ваганов Г.В.[1,2], Красилина Д.А.[2], Курындин И.С.[3]
[1]*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого*
[2]*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН*
[3]*Национальный исследовательский университет ИТМО*
E-mail: Sparta3006@inbox.ru

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, полиимид, нетканые материалы, сепараторы, электроформование.

Последнее десятилетие отмечено бурным расширением сфер применения литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), в связи с чем также возрастают требования к их эксплуатационным характеристикам, в частности к удельным энергоёмкости и мощности [1,2]. Одним из вариантов их повышения является использование металлического лития в качестве анода, подверженного, однако, процессам дендритообразования на своей поверхности, особенно при высоких токах заряда/разряда. Использование достаточно пористого и вместе с тем прочного сепаратора может способствовать предотвращению процесса роста дендритов за счёт выравнивания потока ионов лития, а также успешному сопротивлению проколу дендритом с последующим коротким замыканием. В качестве такого сепаратора предлагается использовать нетканый термостойкий полиимидный (ПИ) материал.
Цель работы - исследование влияния температуры каландрирования на структуру, механические и электрохимические свойства нетканых материалов, полученных методом электроспининга из полиимида ПМ-ДАДФЭ. Образцы, обрабатывались на каландре на стадии полиамидокислоты с дальнейшей термической имидизацией [3]. Для анализа изменений использовались методы сканирующей электронной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии, изучение структуры, механических испытаний на растяжение и исследование проницаемости. В результате процесса каландрирования наблюдается значительное улучшение механических характеристик: прочность при растяжении увеличивается в 5 раз, а модуль упругости более чем
в 4 раза по сравнению с исходными образцами. Показано, что горячее каландрирование является высокоэффективным и технологичным методом обработки для целенаправленного управления свойствами нетканых полиимидных материалов.
Полученные нетканые ПИ материалы имеют высокую термостойкость (T = 550 °C) и прочность на растяжение 50-80 МПа. Диапазон пористости полученных материалов составляет 40-70%. Образцы хорошо смачиваются электролитом TC-E918 (Tinci), 1 М раствор LiPF6 в смеси EC/PC/DEC/EMC/PA (этиленкарбонат, пропиленкарбонат, диэтилкарбонат, этилметилкарбонат, пропилацетат). Таким образом обеспечиваются высокие (2.6 мСм/см) значения ионной проводимости по Li^+. Гальваностатические измерения показали, что созданные нетканые ПИ сепараторы обеспечивают стабильно высокую удельную емкость макетов при работе на высоких токах.

Благодарность
Исследование выполнено за счет гранта Санкт-Петербургского научного фонда и Российского научного фонда № 25-19-20096, https://rscf.ru/project/25-19-20096 .

УДК 678.7

МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТИРОЛ-ЭТИЛЕН-БУТИЛЕН-СТИРОЛЬНОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРА ПЕРОКСИДНЫМ ИНИЦИАТОРОМ В ПРОЦЕССЕ РЕАКЦИОННОЙ ЭКСТРУЗИИ

Кривогуз Ю.М., Шевченко В.В., Макаренко О.А., Кузнецова Ю.С.
Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого НАН Беларуси
E-mail: krivoguz@mpri.org.by

Ключевые слова: СЭБС, пероксидный инициатор, модифицирование, реакционная экструзия, свойства, структура.

В настоящее время в мировом промышленном производстве не предполагается освоение новых синтетических полимеров. Поэтому современный этап развития полимерного материаловедения характеризуется переходом к глубокой структурно-химической модификации уже существующих промышленных полимеров. Особое место среди методов модификации занимает модифицирование полимеров органическими пероксидами. Являясь эффективными источниками свободных радикалов, пероксидные инициаторы позволяют осуществлять направленное изменение молекулярно-массовых характеристик полимерных цепей. При этом особый интерес представляет проведение модифицирования полимеров непосредственно в ходе реакционной экструзии, что позволяет совместить стадию модифицирования полимера и его формования изделия в одном высокопроизводительном технологическом цикле.

Стирольные блок-сополимеры, в частности стирол-этилен-бутилен-стирол (СЭБС), широко востребованы в качестве термопластичных эластомеров. Однако вопросы их химической трансформации под действием пероксидов в условиях экструзионной переработки остаются недостаточно освещенными в литературе. В связи с этим изучение влияния пероксидного модифицирования на структуру и комплекс свойств СЭБС является актуальной научной и практической задачей.

В работе использовали СЭБС марки Masflex 60112 (производства «Руспласт», РФ) и свободнорадикальный инициатор 1,3-бис(трет-бутилпероксиизопропил) бензол (торговая марка Perk-14, производство Akzo Nobel, Нидерланды). Смешение компонентов осуществляли в двухшнековом экструдере TSSK-35/40 (Zhangjiagang Jorbin Machinery, КНР) при температуре 180 ºС, частоте вращения шнеков 300 об/мин и времени пребывания расплава в цилиндре ~0,5 мин. Концентрация инициатора варьировалась в диапазоне 0,05–0,3 мас. %. Экспериментальные образцы получали методом литья под давлением на термопластавтомате EN-30 (Hengsen, Тайвань).

Эффективность модифицирования оценивали по показателю текучести расплава (ПТР) на приборе 5MPCA (Ray-Ran, Великобритания) в соответствии с ГОСТ 11645. Плотность образцов оценивали методом гидростатического взвешивания (ГОСТ 15139), а механические характеристики определяли при испытаниях на растяжение на машине Shimadzu AGS-X (Япония) согласно ГОСТ 11260.

В результате проведения исследований установлено, что модифицирование СЭБС пероксидным инициатором Perk-14 привело к изменению реологических и механических свойств конечных продуктов. Увеличение концентрации пероксида от 0,05 мас. % до 0,3 мас. % сопровождалось снижением вязкости расплава, прочности при разрыве и относительного удлинения модифицированного СЭБС. Данные изменения свидетельствуют о протекании деструкции полимерных цепей. Вероятно, что первичные радикалы, генерируемые пероксидом Perk-14, направлено воздействуют на третичные атомы углерода в этилен-бутиленовых сегментах СЭБС, что приводит к реакциям β-расщепления основной цепи и снижению молекулярной массы. Снижение молекулярной массы напрямую объясняет падение вязкости расплава, прочности и относительного удлинения модифицированного СЭБС.

Параллельно наблюдается рост плотности модифицированных образцов СЭБС, что может быть объяснено увеличением степени упаковки более коротких и подвижных цепей. Данные о повышении плотности позволяют сделать вывод о структурных изменениях, направленных в сторону укорочения макроцепей и уплотнения надмолекулярной структуры СЭБС вследствие минимизации свободного объема системы.

Благодарность
Исследование выполнено в рамках задания 4.2.4 ГПНИ 7 «Современное материаловедение, перспективные материалы и новые технологии», подпрограмма, 7.4 «Порошковые и композиционные материалы» на 2026-2030 годы.

УДК 620.22

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОГНЕСТОЙКИХ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЗОТФОСФОРСОДЕРЖАЩИМ АНТИПИРЕНОМ

Кривогуз Ю.М., Давыдов А.А., Шевченко В.В., Макаренко О.А.
Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого НАН Беларуси
E-mail: krivoguz@mpri.org.by

Ключевые слова: полиолефины, антипирен, структура, свойства, стойкость к горению, полимерный композит.

Полиолефины (ПО) находят широкое применение в строительстве, автомобилестроении и электротехнике благодаря сочетанию низкой стоимости, высокой химической стойкости и удовлетворительных прочностных характеристик. Однако высокая горючесть ПО существенно ограничивает их эксплуатацию в отраслях с повышенными требованиями к пожарной безопасности. Для повышения огнестойкости ПО эффективным решением является применение азотфосфорсодержащих антипиренов, сочетающих в себе преимущества обоих типов добавок. Следует учитывать, что введение антипиренов неизбежно отражается на реологическом поведении расплавов ПО, определяющем их технологические режимы переработки, и на механических свойствах готовых композиций. В данной работе изучено влияние азотфосфорсодержащего антипирена на реологические и механические показатели композиций на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП).

В качестве полимерной матрицы использовали ПЭВП марки 276-73 (ОАО «Казаньоргсинтез», РФ). В качестве замедлителей горения применяли азотфосфорсодержащий антипирен (АФА) с содержанием фосфора 13,0 мас. % и борат цинка (БЦ) состава $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3{,}5H_2O$. Образцы получали методом смешения компонентов в расплаве на двухшнековом экструдере TSSK-35/40 (Zhangjiagang Jorbin Machinery, КНР) с однонаправленным вращением шнеков (L/D = 40). Температурный режим по зонам материального цилиндра поддерживался на уровне 190 °С, частота вращения шнеков составляла 300 об/мин. Суммарная концентрация антипирирующих добавок в композициях достигала 23,0 мас. %.

Реологические характеристики расплавов определяли на пластометре LMI 5000 Series (Dynisco, США). Значения показателя текучести расплава (ПТР) фиксировали согласно ГОСТ 11645 при температуре 190 ºС и нагрузке 21,6 Н. Механические испытания при растяжении проводили на универсальной машине Shimadzu AGS-X (Япония) в соответствии с ГОСТ 11262.

Как показали наши исследования, введение антипирирующих добавок АФА и системы АФА + БЦ в количестве до 23,0 мас. % приводит к снижению ПТР по сравнению с исходным ПЭВП. Значение ПТР для исходного ПЭВП составляет 0,80 г/10 мин. Добавление антипиренов снижает ПТР до 0,50 г/10 мин для композита ПЭВП + АФА и до 0,46 г/10 мин для ПЭВП + АФА + БЦ.

Анализ температурной зависимости вязкости показал, что в диапазоне 190–270 ºС значение ПТР исходного ПЭВП возрастает с 0,8 до 2,5 г/10 мин. Для антипирированных композиций при 270 ºС ПТР составляет 1,6 г/10 мин (ПЭВП+АФА) и 1,9 г/10 мин (ПЭВП+АФА+БЦ). Меньший относительный прирост текучести модифицированных композиций при повышении температуры свидетельствует о более высокой реологической стабильности расплава ПЭВП в присутствии исследуемых антипирирующих систем.

Исследование показателя чувствительности расплава к скорости сдвига (K_R) при 230 ºС позволило установить, что композиты с антипиренами характеризуются более низкими значениями показателя K_R по сравнению с матричным полимером. Низкие значения K_R указывают на повышенную технологическую стабильность расплавов: поведение материалов становится более предсказуемым в широком диапазоне скоростей сдвига, что минимизирует влияние геометрии перерабатывающего инструмента на вязкостные характеристики.

Изучение механических свойств показало, что введение антипиренов способствует росту модуля упругости при растяжении и предела текучести, что характерно для армированных полимерных систем. Однако при этом наблюдается закономерное снижение относительного удлинения при растяжении вследствие ограничения конформационной подвижности макроцепей на границе раздела фаз «полимер – антипирен».

В целом результаты проведенных исследований позволяют заключить, что введение антипирена АФА и его комбинации с БЦ позволяет получать огнестойкие композиты на основе ПЭВП, обладающие улучшенным комплексом технологических и прочностных характеристик.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, грант № Т25В-005.

УДК 678:547.458

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

Критченков А.С.[1, 2]
[1] *Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси*
[2] *Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы*
E-mail: platinist@mail.ru

Ключевые слова: хитозан, полимерные плёнки, наночастицы, ультразвук, плазма.

Хитозан является одним из наиболее перспективных природных полисахаридов для создания функциональных материалов нового поколения. Его привлекательность определяется сочетанием биосовместимости, биоразлагаемости, низкой токсичности, наличия реакционноспособных аминогрупп и способности образовывать пленки, гидрогели, наночастицы и полимерные комплексы. Однако сам по себе хитозан имеет существенные ограничения: низкую растворимость при нейтральных значениях pH, недостаточно стабильные физико-химические характеристики и умеренную антимикробную активность. Поэтому ключевым направлением современных исследований становится химическая модификация хитозана и получение материалов с заданными биологическими и технологическими свойствами.

В ряде наших работ и других авторов показано, что эффективным подходом к созданию таких материалов является направленная функционализация хитозана с использованием ультразвукового воздействия, клик-реакций и введения катионных, бетаиновых, триазольных и других гетероциклических фрагментов. Ультразвуковая активация позволяет ускорять полимераналогичные превращения, повышать селективность процессов и при этом иногда сохранять целостность полисахаридной цепи. Это особенно важно для получения воспроизводимых материалов, поскольку молекулярная масса и степень замещения напрямую влияют на растворимость, заряд, способность к самоорганизации и биологическую активность производных хитозана.

Особый интерес представляют наночастицы на основе модифицированного хитозана. За счет катионной природы они способны эффективно взаимодействовать с отрицательно заряженными поверхностями бактериальных клеток и биомолекул. В ряде исследований показано, что производные хитозана и полученные из них наночастицы проявляют выраженную антибактериальную, противогрибковую и трансфекционную активность. Это открывает перспективы их применения в биомедицине: для доставки генетического материала, создания антимикробных покрытий, ранозаживляющих систем и носителей лекарственных веществ.

Не менее значимым направлением являются активные пищевые покрытия. Композиции на основе сукцинилхитозана и триазол-бетаиновых производных хитозана могут формировать тонкие биоразлагаемые пленки с антибактериальными свойствами. Такие материалы потенциально способны продлевать срок хранения пищевой продукции, снижать микробную обсемененность поверхности и служить экологичной альтернативой синтетическим упаковочным материалам. Также особый интерес представляет обработка хитозановых пленок холодной плазмой, что было показано в ряде в том числе и наших работ.

Таким образом, наши и другие исследования демонстрируют, что хитозан следует рассматривать не просто как природный биополимер, а как универсальную платформу для конструирования многофункциональных материалов. Наиболее перспективными областями применения являются биомедицинские наноматериалы, антибактериальные покрытия, активная упаковка, катализ и системы доставки биологически активных веществ. Дальнейшее развитие этой области связано с оптимизацией методов модификации, изучением механизмов биологического действия и переходом от лабораторных образцов к масштабируемым технологиям получения безопасных и эффективных хитозановых материалов.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке БРФФИ (проекты Т25УЗБ-121, Т26У-006), а также при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (ГЗ FSSF-2026-0043) в рамках федерального проекта «Разработка технологий управляемого термоядерного синтеза и инновационных плазменных технологий».

УДК 631.823

СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЧВЕННЫХ КОНДИЦИОНЕРОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ И БИОФУНГИЦИДА «ТРИХОДЕРМИН»

Крылач И.В.[1], Олехнович Р.О.[2], Успенская М.В.[2]
[1] *Университет ИТМО*
[2] *Санкт-Петербургский государственный университет*
E-mail: ivkrylach@itmo.ru

Ключевые слова: акриловая кислота, биофунгицид, гидрогель, набухание, почвенный кондиционер.

Почвенные кондиционеры на основе акриловой кислоты и ее производных активно применяются для регулирования водного режима почв. Их широкое применение обусловлено превосходными сорбционными свойствами, связанными с полиэлектролитной природой полиакрилатов.

Благодаря высокой чувствительности акриловых гидрогелей к pH растворов, их поведение можно прогнозировать путем исследования сорбционных характеристик в растворах с различными значениями pH. Это необходимо для понимания сорбционных процессов в полевых условиях, поскольку значения pH почвы могут значительно различаться в зависимости от типа и местоположения.

Наряду с регулированием водного режима важной задачей является поддержание биологического баланса почв. Потенциал акриловых почвенных кондиционеров может быть значительно расширен за счёт их модификации агентами биологической защиты, позволяющими регулировать численность вредных организмов. В этом случае сорбирующая полимерная матрица защищает биоагент от неблагоприятных факторов окружающей среды и способствует его медленному высвобождению в почву.

Одним из наиболее распространённых агентов биологической защиты растений является гриб *Trichoderma harzianum* благодаря его широкому спектру действия в отношении большого количества фитопатогенов, а также способности стимулировать устойчивость и рост растений.

Таким образом, целью представленной работы является изучение влияния доли биофунгицида – *Trichoderma harzianum* на сорбционные характеристики почвенных кондиционеров на основе акриловой кислоты и акриламида.

В качестве источника *Trichoderma harzianum* использовался биофунгицид «Триходермин», содержащий $2 \cdot 10^9$ спор/г.

В работе методом свободно-радикальной полимеризации были синтезированы акриловые гидрогели, модифицированные биофунгицидом «Триходермин» с концентрацией 0 – 10 мас. %.

Исследована кинетика набухания полученных полимерных образцов в дистиллированной воде и физиологическом растворе (pH=5,7), определены равновесные степени набухания. Рассчитаны коэффициенты диффузии и определены механизмы сорбции растворителей.

Показано, что введение биофунгицида «Триходермин» в полимерную матрицу приводит к увеличению сорбционной емкости всех модифицированных образцов как в дистиллированной воде, так и в физиологическом растворе. Наибольшие значения сорбционной емкости показал образец акрилового гидрогеля, модифицированный биофунгицидом «Триходермин» в концентрации 5 мас. %. Равновесная степень набухания в дистиллированной воде составила 585 г/г, в физиологическом растворе – 57 г/г.

Исследование кинетики набухания полученных образцов показало, что введение биофунгицида «Триходермин» не изменяет механизмы сорбции. Для всех образцов акриловых гидрогелей характерен механизм аномальной диффузии, при котором скорость диффузии жидкости в полимер сопоставима со скоростью релаксации полимерной цепи ($0{,}5 < n < 1$).

Таким образом, полученные результаты подтверждают, что модификация акриловых почвенных кондиционеров биофунгицидом «Триходермин», содержащим споры грибов *Trichoderma harzianum*, не только придает им фунгицидную активность, но и улучшает сорбционные характеристики материала в целом.

УДК (547.458.61+543.632.523):615.33

СИНТЕЗ КОНЪЮГАТОВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ С ОКИСЛЕННЫМ КРАХМАЛОМ В ЖИДКОЙ И ТВЕРДОЙ ФАЗАХ

Крюк Т.В., Тюрина Т.Г., Шевчук Н.О.
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко
E-mail: ktvl2010@mail.ru

Ключевые слова: конъюгаты, окисленный крахмал, цефотаксим, сульфаниламид, бензокаин, механообработка, высвобождение.

Конъюгаты полимер–лекарство (КПЛ) рассматриваются как эффективные фармацевтические средства благодаря возможности адресной доставки, контролируемого высвобождения, повышения биодоступности и снижения токсичности лекарственных веществ (ЛВ), преодоления антибиотикорезистентности и пр. Огромным потенциалом для создания систем доставки ЛВ обладают природные полимеры – полисахариды, благодаря наличию у них биосовместимости, гидрофильности, высокой стабильности, безопасности, биоразлагаемости и отсутствию токсичности. Ковалентное присоединение ЛВ к полисахаридам обычно проводят после функционализации макромолекулы полимера-носителя, разновидностью которой является периодатное окисление диольных групп глюкозных структур до альдегидных с последующей реакцией полиальдегида с ЛВ, содержащим первичную аминогруппу.

Целью настоящей работы являлся синтез конъюгатов ЛВ различного терапевтического действия с использованием в качестве матрицы окисленных крахмалов (картофельного, кукурузного, пшеничного), с содержанием ~70 мол.% звеньев с группой CHO в жидкой и твердой фазах, изучение состава и структуры полученных КПЛ, а также высвобождения ЛВ из матричной формы.

В растворе при нагревании (1–2 ч при 50–80 °C) происходит образование азометинового производного окисленного полисахарида с ЛВ, что доказано данными ИК, ^{1}H ЯМР и УФ спектроскопии. В реакции натрия цефотаксима с окисленным крахмалом (ОКр) мольное соотношение исходных глюкозидных звеньев полисахарида, диальдегидных непрореагировавших и связанных с ЛВ азометиновой связью составляет 1:3:1. В случае получения КПЛ сульфаниламида или бензокаина с полимерной цепью продукт содержал ~ 55 или 46 мас.% ЛВ.

При обработке ультразвуком водной суспензии, содержащей эквимольную смесь ОКр с ЛВ, реакция протекает в течение нескольких минут при комнатной температуре. Найдено, что диальдегидные звенья полисахарида полностью реагируют с аминогруппами сульфадимидина и бензокаина, при этом в продуктах содержатся исходные ЛВ в соотношении 77:23 и 72:28 (связанный:свободный) соответственно.

Возможность твердофазного синтеза КПЛ изучали при использовании измельчающих аппаратов различного типа и мощности: лабораторной шаровой мельницы MLW KM-1, вибрационной мельницы SPEX 8000, планетарной мельницы АГО-2, вибрационного аппарата 75Т-ДрМ. Установлено, что сульфаниламид взаимодействует с ОКр достаточно быстро даже при низкой нагрузке (в шаровой мельнице), при этом степень конверсии снижается при длительной механообработке; после прекращения внешнего воздействия образование химических связей между исходными веществами продолжается в течение 20 суток. Бензокаин взаимодействует с ОКр в твердой фазе только в присутствии кислотного катализатора, независимо от величины прилагаемой нагрузки. В целом твердофазное взаимодействие подчиняется известным закономерностям механоактивированных процессов – повышается при увеличении внешнего воздействия и/или длительности измельчения, протекает во времени после завершения механообработки.

Высвобождение ЛВ из полученных матричных форм происходит в результате расщепления азометиновой связи. Процесс высвобождения в различных биорелевантных средах (0,1 н HCl, физраствор, фосфатный буфер, буфер Трис-HCl) характеризуется наличием двух стадий: быстрой, продолжительностью ~1 ч, и медленной, приближающейся к равновесной. Обработка кинетических данных по уравнениям 1-го порядка, Хигучи и Корсмейера–Пеппаса позволила установить механизм высвобождения: первоначально протекает гидролиз связи C=NH с отщеплением молекул ЛВ от полимерной матрицы, затем набухание и растворение находящихся на поверхности макромолекул ОКр, в результате чего затрудняется массоперенос ЛВ в объем раствора и скорость высвобождения снижается.

Таким образом, на основе диальдегида крахмала возможно получение коньюгатов с широким кругом фармацевтических субстанций, различных по природе и механизму действия. В жидкой фазе образование КПЛ происходит с высокой степенью конверсии исходных веществ (более 50 мол%), при этом твердофазный синтез КПЛ, соответствующий принципам экологичной «зеленой» химии, является достаточно эффективным. Все полученные матричные формы ЛВ можно рассматривать как потенциальные системы доставки терапевтического агента с пролонгированным высвобождением.

Благодарность
Исследование выполнено в рамках госзадания Министерства образования и науки Российской Федерации, проект FRES-2026-0012.

УДК 678.7:615.28

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ АМИНИРОВАННОГО ПОЛИГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА

Кугрышева Т.Д., Тарасова Е.А., Винокуров В.А.
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
E-mail: tazhigalina@mail.ru

Ключевые слова: биообрастание, гибридные полимерные материалы, противообрастающие покрытия, полиглицидилметакрилат, антибактериальная активность.

Биологическое обрастание поверхностей представляет собой многостадийный процесс, начиная с адсорбции органических молекул и последующей колонизации поверхности микроорганизмами. Формирование биоплёнок на поверхности материалов, погружённых в водную среду, является одной из наиболее актуальных проблем в судоходстве и морской технике. Данный процесс приводит к увеличению шероховатости поверхности, гидродинамического сопротивления, коррозии и повышению затрат на обслуживание. В связи с ужесточением экологических требований и запрет трибутилолова необходимо разработать новые противообрастающие покрытия, не содержащих токсичных соединений.

Одним из перспективных направлений является использование гибридных полимерных покрытий на основе полиглицидилметакрилата (ПГМА), характеризующихся высокой химической устойчивостью и механической прочностью. Введение аминогрупп в структуру ПГМА способствует формированию положительно заряженных центров, препятствующих адгезии микроорганизмов за счёт взаимодействия с клеточными мембранами клеток.

Целью настоящей работы является получение антибактериальных покрытий на основе аминированного ПГМА. Необходимость исследования антибактериальной активности обусловлена тем, что процесс формирования биоплёнок включает адгезию бактериальных клеток к поверхности материала, которые служат основой для колонизации поверхности микроводорослями, грибами, простейшими и другими организмами, включая беспозвоночных.

Оценка антибактериальной активности основана на определении количества жизнеспособных клеток на поверхности образца после инкубации. В качестве тест-микроорганизмов использовали бактерии *Bacillus subtilis*. Свежую бактериальную культуру наносили на поверхность исследуемого материала и контрольного образца в определённом объёме и накрывали стерильной плёнкой для обеспечения равномерного контакта инокулята с поверхностью, а затем инкубировали при температуре 37°C в течение 24 часов в условиях повышенной влажности. По истечении времени бактериальную суспензию смывали с поверхности образцов, проводили серию десятикратных разведений и высеивали на агаризированную питательную среду для определения числа колониеобразующих единиц. Антибактериальная активность рассчитывалась путем сравнения количества жизнеспособных бактериальных клеток на контрольных и модифицированных образцах. По результатам эксперимента установлено, что модифицированное покрытие обладает антибактериальными свойствами. Полученные данные позволяют предположить возможность их применения для ингибирования ранних стадий биообрастания.

Таким образом, исследование антибактериальной активности модифицированных покрытий позволяет оценить их потенциальную эффективность в качестве противообрастающих покрытий. Полученные результаты могут служить основой для разработки новых функциональных полимерных покрытий, направленных на подавление начальных стадий биообрастания.

УДК 668.6

ВЛИЯНИЕ ПИГМЕНТА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ОТХОДА, НА СТЕПЕНЬ СШИВКИ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Кудрявцев Я.В., Терешко А.Е.
Ярославский государственный технический университет
E-mail: kudryavtsevyv@ystu.ru

Ключевые слова: железооксидные пигменты, полимерные покрытия, степень сшивки, прибор Сокслет, выход трехмера, пленкообразователи, физико-механические свойства.

Пигменты в полимерных покрытиях определяют не только цвет и укрывистость, но и активно влияют на процесс отверждения, адсорбируя отвердители или катализируя побочные реакции. Это изменяет степень сшивки полимерной матрицы, а следовательно – химическую стойкость, твёрдость и барьерные свойства покрытия. Количественная оценка сшивки возможна методом экстракции горячим растворителем в аппарате Сокслета с определением выхода гель-фракции (трехмера), соответствующей доле химически связанной сетки.

Цель работы – исследование влияния природы и степени наполнения красными железооксидными пигментами различного производства, включая пигмент, полученный в лабораторных условиях из гранулированного оксида железа – отхода металлургического производства (пигмент 3), на выход трехмера покрытий на основе алкидного лака ПФ-060 и эпоксидной смолы ЭД-20.

Для ненаполненного покрытия на основе ПФ-060 выход трехмера составил 71,39%. Введение каждого из трёх пигментов повышало этот показатель: для пигмента 1 (Казахстан) выход вырос с 73,07% (наполнение 20%) до 80,93% (50%); для пигмента 2 (Ярославль) – от 94,52% (20%) до 95,62% (40%) с последующим снижением до 92,89% (50%); для пигмента 3 (из отхода) достигнут максимум 98,83% при 30% наполнения, после чего снизился до 93,40% при 50%. Повышение сшивки в алкидной матрице объясняется каталитическим действием поверхности железооксидных пигментов на окислительную полимеризацию. При этом для покрытия, наполненного пигментом, полученным из отхода, при максимальной степени сшивки характерен комплекс необходимых физико-механических свойств покрытия: высокая твердость по маятниковому прибору(0,440), ударная прочность (100 см), эластичность (1 мм) и адгезия методом решетчатых надрезов (1 балл).

В эпоксидном связующем ЭД-20 выход трехмера ненаполненного покрытия равен 92,79%. Введение пигментов 1 и 2 привело к увеличению степени сшивки: пигмент 1 – от 94,03% (20%) до 97,40% (40%); пигмент 2 – от 96,13% (20%) до 99,27% (40%). Пигмент 3, напротив, снижал выход трехмера до 88,01% при 20% наполнения и минимально до 86,05% при 50%, что указывает на его ингибирующее действие на отверждение эпоксидной смолы. Однако умеренное снижение степени сшивки может рассматриваться как преимущество для получения покрытий более стойких к ударным нагрузкам с низкой хрупкостью и внутренними напряжениями. Для большинства составов наблюдался максимум выхода трехмера при степени наполнения 30–40% масс., что соответствует критической объёмной концентрации пигмента.

Таким образом, пигмент, полученный из железосодержащего отхода металлургического производства, демонстрирует гибкое поведение в зависимости от природы плёнкообразователя: в алкидных покрытиях он значительно повышает степень сшивки (до 98,8%), сохраняя комплекс необходимых физико-механических свойств покрытий, а в эпоксидных – умеренно снижает её по сравнению с ненаполненной смолой, что позволяет целенаправленно регулировать твёрдость, эластичность и внутренние напряжения покрытий.

УДК 666.651

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ СО СЛУЧАЙНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ЧАСТИЦ НАПОЛНИТЕЛЯ

Кудрявцева Д.А., Комлев А.Е., Алтынников А.Г., Платонов Р.А.
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)
E-mail: dakudriavtseva@etu.ru

Ключевые слова: моделирование, композитные материалы, диэлектрическая проницаемость, политетрафторэтилен

Композитные материалы, широко применяемые в СВЧ-электронике, характеризуются значением диэлектрической проницаемости, которая определяется свойствами составляющих фаз, а также их морфологическими особенностями, включая форму, размеры частиц и характер их распределения в объёме. Традиционно для оценки диэлектрической проницаемости композитов используются различные правила смеси, полученные на основе аналитических и полуэмпирических моделей (например, Максвелла-Гарнетта, Лихтенекера и т.д.). Расчет на основе методов численного моделирования позволяет учесть большее количество параметров исходных материалов, что делает их использование универсальным и более достоверным. Авторами разработана численная модель, позволяющая учитывать случайный характер распределения частиц наполнителя в объёме матрицы и влияние их параметров на величину диэлектрической проницаемости композитного материала.

В разработанной модели композитный материал описывается представительным объёмом материала-матрицы, в котором геометрическое положение частиц наполнителя определяется стохастическим алгоритмом, обеспечивающим их случайное пространственное распределение при строгом запрете взаимного пересечения и выхода за пределы расчётной области. Геометрическая конфигурация, формируемая в результате выполнения алгоритма, используется для расчета эффективной диэлектрической проницаемости среды методом конечных элементов. Использование представительного объема и алгоритма случайного распределения частиц наполнителя в отличии от элементарных ячеек позволяет относительно просто реализовать моделирование многокомпонентного композита.

В качестве материала-матрицы рассматривался политетрафторэтилен (ПТФЭ, $\varepsilon \approx 2{,}1$), являющийся одним из наиболее широко применяемых полимерных диэлектриков благодаря низким диэлектрическим потерям, химической инертности и стабильности характеристик в широком диапазоне температур. При моделировании двухкомпонентного композита в качестве наполнителя использовался диоксид титана, известный достаточно высокой диэлектрической проницаемостью (TiO_2, $\varepsilon \approx 80$) и хорошей совместимости с полимерными матрицами. Для оценки адекватности разработанной модели было проведено сравнение результатов моделирования и экспериментального исследования образцов изготовленных методом компрессионного прессования. Сравнение показало расхождение с экспериментом не более 3 % при объемных долях наполнителя до 30%.

На основе разработанной модели был проведен ряд численных экспериментов, посвященных исследованию влияния параметров частиц наполнителя на эффективную диэлектрическую проницаемость композитного материала. Параметры наполнителей, такие как объемная доля, диэлектрическая проницаемость, размер частиц и характер их распределения, изменялись в широком диапазоне. Результаты моделирования показали, что учёт случайного распределения частиц повышает эффективную диэлектрическую проницаемость на 5–10 % по сравнению с упрощёнными численными моделями, что связано с особенностями распределения электрического поля в неоднородной среде.

Таким образом, предложенная модель позволяет эффективно описывать влияние свойств компонентов на характеристики системы и может быть использована для анализа и проектирования композитных материалов с заданными диэлектрическими свойствами. Его применение позволяет оптимизировать состав и структуру материалов на этапе численного моделирования и сокращать объём экспериментальных исследований при разработке новых композитов.

Благодарность
Исследование выполнено в рамках Государственного задания № 075–01438–22–07 (FSEE–2025–0009).

УДК 541.64

НОВЫЕ ПОЛИИМИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВЫСОКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

Кузнецов А.А.
Институт синтетических полимерных материалов РАН
E-mail: kuznetsov@ispm.ru

Ключевые слова: полиимиды, композиционные материалы, аэрогели, аддитивные технологии,

Ароматические полиимиды (ПИ), благодаря выдающемуся сочетанию свойств, находят все более широкое применение в областях, где при эксплуатации могут возникнуть экстремальные условия, в которых применение других полимеров невозможно. Это относится, прежде всего, к условиям открытого космического пространства. В связи с интенсивным освоением космоса и наметившейся тенденции к использованию аппаратов многократного использования все более жесткими становятся требования для материалов, предназначенных для работы в космосе. Они должны проявлять устойчивость к ионизирующему и фото-излучению, термическую стойкость, криогеностойкость, высокие прочностные свойства; устойчивость к атомарному кислороду и к работе в вакууме, диэлектрические свойства, радиопрозрачность, и т.д. В этом отношении ПИ являются практически незаменимым классом полимеров. Полипиромеллитимидная пленка, которая сохраняет механические свойства при криогенных температурах и в радиационных полях; первые признаки ухудшения механических свойств наблюдаются при поглощенной дозе гамма- излучения 10^7 Гр (1000 Мрад). ПИ пленка проявляет также высокую фото-стойкость, что важно для работы при длительном фотооблучении от Солнца. При этом материал сохраняет хорошее относительное удлинение, что важно для разворачивающихся пленочных конструкций, хорошие диэлектрические свойства, что необходимо для электрических кабелей. ПИ пленки имеют также довольно высокую устойчивость к воздействию атомарного кислорода, что важно для работы на низкоорбитальных станциях. Для полимерных материалов внутри космических и авиационных летательных аппаратов крайне важной характеристикой является огнезащищзенность; по этому параметру ПИ также имеют высокие показатели (КИ=47).

Значительные успехи достигнуты при использовании ПИ в качестве термостойких лаков для оболочки световодов и кабельной изоляции. Некоторые ПИ, растворимые в органических растворителях, такие как Matrimide™ 5218? используются для получения половолоконных мембран для эффективного газоразделения. Большие перспективы имеют полиимидные аэрогели, сочетающие указанные выше достоинства ПИ с крайне низкой теплопроводностью.

За последние примерно 10 лет в связи с развитием аддитивных технологий в мире резко повысился интерес к термостойким термопластам, в том числе, к термопластичным полиэфиримидам (ПЭИ). Активно устраняются недостатки, ранее вызывавшие некоторый скепсис по поводу возможности достижения прочностных показателей, близких к аналогичным показателям для литьевых изделий. Для получения покрытий и изделий из ПЭИ наиболее часто используется метод наплавления нити (ФДМ, FFF). Разработаны новые более технологичные материалы, облегчающие использование этого метода, например, Ultem™ 9085 –сплав ПЭИ с поликарбонатом. Активно развивается 3D печать наполненными ПИ композициями, в том числе, с использованием электропроводящих наполнителей. Для получения ПИ покрытий используется также другой метод –т.н. DIW (deposition ink writing) - печать жидкой композицией (раствор полиамидокислоты –кремнийсодержащий аэрогель) с последующей сублимационной сушкой и термической твердофазной имидизацией. Материал обладает низкой теплопроводностью и может быть применен для эффективной тепловой защиты электрических аккумуляторов. Используется также 3D печать методом MJ (material injection) - капельным инжекционным распылением фотополимеризующегося олигомера с быстрым УФ-отверждением. Механические свойства напечатанных материалов можно существенно повысить армированием волокнами, и др.

В докладе приводится краткий обзор результатов работ в области ПИ материалов, проводимых в ИСПМ РАН за последние несколько лет, в том числе, по безрастворному синтезу ПЭИ из мономероа АВ, синтезу растворимых ПИ для эффективных газоразделительных мембран, ПИ аэрогелей, частично кристаллических полимидов, и др.

Благодарность
Доклад подготовлен в рамках Госзадания Министерства высшего образования и науки FFSM-2024-0002

УДК 665.939.5

ПОДХОДЫ В ОЦЕНКЕ ОСОБЕННОСТЕЙ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Кузнецов В.А., Люсова Л.Р., Котова С.В.
МИРЭА-Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
E-mail: vadimkuzn2000@yandex.ru

Ключевые слова: эластомерные материалы, клеевые композиции, параметр растворимости, прогнозирование, поверхностная энергия.

Тема работы: В исследовании рассматривается, как технологические параметры и структурные характеристики влияют на особенности адгезионной прочности клеевых составов из бутадиен-стирольных термоэластопластов. Дополнительно изучается возможность минимизации затрат при прогнозировании прочности соединения.

Ключевые результаты исследования:

Для разработки более эффективных клеевых материалов необходим пересмотр подходов к оценке адгезионных свойств. В частности, требуется учитывать технологические аспекты, ранее остававшиеся без должного внимания: совместимость ингредиентов, поверхностные параметры готовых швов и специфику условий склеивания.

При создании клеящего состава первым шагом должна стать проверка совместимости всех компонентов. В этих целях рекомендуется применять параметр растворимости, который отражает способность полимера растворяться в различных средах и характеризует молекулярное взаимодействие полимера и растворителя. Этот параметр можно вычислить, опираясь на сведения о строении полимера и природе растворителя. В качестве основных подходов были оценены подходы расчета, предложенные Смоллом, Ван-Кревеленом, Аскадским, Хансеном и Хоем. Наиболее точными и широкими данными обладают подходы Хансена и Хоя. Проведя исследование, было решено использовать метод расчета параметра растворимости, предложенный Хоем. Данный метод более точный и проще, нежели подход, предложенный Хансеном. Метод Хансена очень перспективный метод при его возможно использовать в дальнейшем. Проведённые эксперименты подтвердили наличие прямой корреляции между показателем растворимости и уровнем адгезионной прочности.

Изучение адгезионных качеств клеевых покрытий считается важнейшим этапом при создании адгезивов. Чтобы оценить поверхностные свойства клеевых плёнок, экспериментально определяют краевые углы смачивания при контакте с разными растворителями. Данный параметр также продемонстрировал положительную корреляцию с прочностью. Кроме того, при нанесении капель клея на соединяемую поверхность о качестве подложки можно судить по характеру растекания капли и скорости испарения растворителя. Для анализа поверхностных характеристик применяется математический аппарат, основанный на уравнении Оунса — Вендта — Рабеля — Кьельбле (ОВРК).

Упомянутое уравнение позволяет рассчитать поверхностную энергию адгезионного слоя, разделяя её на дисперсионную и полярную составляющие. От величины этой энергии напрямую зависит способность клеевой плёнки прилипать к разным по природе материалам. Выявлена чёткая закономерность: чем выше поверхностная энергия плёнки, тем сильнее её адгезионное взаимодействие с основанием.

Для оценки особенности адгезионной прочности готовых клеевых композиций необходимо было выявить структурные особенности с помощью ИК-спектроскопии. Благодаря данному методу и сопоставлении данных, полученных с помощью гониометра, можно качественно оценить влияние структуры и состава на адгезионную прочность клеевого соединения и оценить какие особенности в значительной степени влияют на прочность связи субстрат-субстрат.

Благодаря математической обработке данных экспериментов по термоактивации удалось спрогнозировать прочность соединения при расслаивании — в зависимости от температурного режима и длительности теплового воздействия на склеенные образцы. Для прогноза использовалась двухфакторная математическая модель, показавшая высокую точность результатов, что позволило оценить степень межфазного взаимодействия, не прибегая к масштабным экспериментам.

Было выявлено, что именно комплексный подход с изучением поверхностных явлений клеевых композиций раскрывает особенности адгезионной прочности, за счет выявления закономерностей при подборе совместимых компонентов и изучении влияния строения различных бутадиен-стирольных термоэластопластов, используемых в качестве смесевых систем в клеевых композициях. Данные технологические факторы имеют особое влияние на конечную прочность клеевых композиций

УДК 541.64:542.952:537.311.33

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА ПТАА НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРА И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Кузнецов И.Е.[1], Заморецков Д.С. [1], Агапитова А.А.[1,2], Живчикова А.Н. [2], Теплякова М.М. [2], Аккуратов А.В. [1]

[1]ФИЦ ПХФ И МХ РАН, г. Черноголовка
[2]Сколковский институт науки и технологий
E-mail: kusnetsovilja@gmail.com

Ключевые слова: ПТАА; политриариламин; перовскитные солнечные элементы; дырочно-транспортный материал; окислительная полимеризация; реакции кросс-сочетания

Сопряженные полимеры широко применяются в органической и гибридной электронике. Развитие перовскитных солнечных элементов (ПСЭ) связано с использованием полимерных полупроводников в качестве дырочно-транспортных материалов (ДТМ). Включение сопряженных полимеров в архитектуру ПСЭ способствовало повышению эффективности преобразования энергии и эксплуатационную стабильность устройств.

В настоящее время поли[бис(4-фенил)(2,4,6-триметилфенил)амин] (ПТАА) используется как один из референсных ДТМ в перовскитной фотовольтаике. Его практическое применение ограничивается высокой стоимостью, связанной со сложностью синтеза, глубокой очисткой и строгими требованиями к качеству материала. Задача данного исследования заключается в поиске экономически целесообразного способа синтеза ПТАА, обеспечивающего воспроизводимые свойства полимера и требуемые характеристики устройств. Остаточные примеси, включая следы катализаторов и побочные продукты, могут влиять на работу ПСЭ, выступая центрами безызлучательной рекомбинации, снижая подвижность носителей заряда или инициируя химическую деградацию перовскита. Поэтому метод синтеза может существенно влиять на эффективность и стабильность ПСЭ.

ПТАА получали четырьмя способами: окислительной полимеризацией и реакциями кросс-сочетания Сузуки, Кумаду и Ямамото (Схема 1). Эти подходы различаются по сложности, стоимости и потенциальному составу остаточных примесей. Окислительная полимеризация проводиться с использованием более доступных реагентов, тогда как каталитические методы требуют предварительно функционализированных мономеров, палладиевых или никелевых катализаторов и более строгого контроля условий реакции.

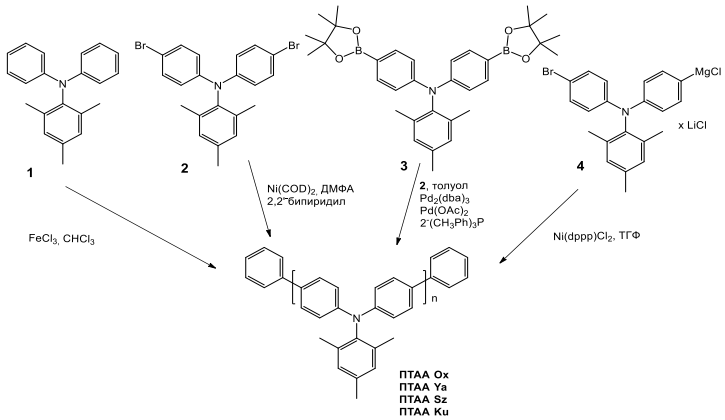


Схема 1. Получение ПТАА различными методами.

ПСЭ на основе всех исследованных образцов ПТАА демонстрировали близкую начальную эффективность, составлявшую около 17%. При этом наиболее высокую стабильность показали устройства с ПТАА, полученным методом окислительной полимеризации. Они сохраняли рабочие параметры более 2000 ч в темноте и 1800 ч при постоянном освещении, тогда как эффективность устройств на основе других образцов снижалась на 10-30%. Масштабирование окислительной полимеризации до загрузки мономера 5 г не ухудшило свойства полимера и характеристики устройств, а более низкая стоимость и меньшая сложность делают этот метод перспективным для воспроизводимого получения ПТАА для ДТМ-слоев ПСЭ.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям, грант № С1-324377. Характеризация соединений с помощью газовой хроматографии выполнено в рамках госзадания №125032604426-5 (FFSG-2025-0003).

УДК 54.057:54-126

ДИАЛКИЛБОРИРОВАННЫЙ ПОЛИЛАКТИД – МАКРОИНЦИАТОР В СИНТЕЗЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Кузнецова Ю.Л.[1,2], Хмелевский К.П..[1,2], Федюшкин И.Л.[1,3]
[1]*Нижегородский государственный педагогический университет им. Козьмы Минина*
[2]*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*
[3]*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН*
E-mail: kyul@yandex.ru

Ключевые слова: полилактид, трибутилборан, блок-сополимер.

В докладе представлен новый подход к синтезу блок-сополимеров полилактида. Интерес к данному полимеру обусловлен, с одной стороны, возможностью производства мономера из возобновляемых природных ресурсов, а, с другой - способностью полилактида к биоразложению. Последний факт открывает широкие возможности применения материалов на его основе в различных областях, в том числе продуктов биомедицинского назначения. Основными недостатками полилактида, ограничивающими практическое применение, являются низкая термическая стабильность и гидрофобность. Решить данную проблему можно, если для создания материалов использовать сополимеры полилактида, которые лишены указанных недостатков. Блок-сополимеры полилактида обладают свойствами обоих компонентов, при этом сохраняют способность к биоразложению, а также могут быть использованы в качестве компатибилизаторов при формировании материалов.

Одним из подходов, позволяющих синтезировать блок-сополимер, является модификация гомополимера в макроинициатор. Для синтеза макроинициатора был выбран полилактид, который обрабатывали трибутилбораном. Образующий при этом дибутилборированный полилактид ПЛА-OBBu$_2$ очищали переосаждением и идентифицировали методами ЯМР и МАЛДИ. В спектре ^{1}H ЯМР ПЛА-OBBu$_2$ в области δ 1.5-0.75 ppm наблюдаются мультиплетные сигналы слабой интенсивности, указывающие на присутствие бутил-борных фрагментов. Спектр МАЛДИ ПЛА-OBBu$_2$ представлен тремя основными сериями сигналов, отстоящих друг от друга на ~72 Да, в отличие от спектра МАЛДИ исходного полилактида, содержащего две серии сигналов. Массовые числа соответствуют расчетному составу макромолекул, включающих терминальные дибутилборные группы и продукты их окисления. Мароинициатор ПЛА-OBBu$_2$ был использован для синтеза сополимеров полилактида с метилметакрилатом, бутилакрилатом и винилпирролидоном.

Состав сополимера и конверсию мономера рассчитывали двумя независимыми методами: весовым и ^{1}H ЯМР. Молекулярно-массовые характеристики сополимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии. Подтверждение образования сополимера проводили на основании данных ЯМР-спектроскопии, МАЛДИ масс-спектрометрии и путем фракционирования. Скорость образования сополимера не зависит от молекулярной массы исходного полилактида. Значительное влияние на кинетику полимеризации оказывает строение мономера. Так, максимальная конверсия до ~ 100 % наблюдается для метилметакрилата, в случае остальных мономеров конверсия не превышает 30 %. Наблюдается линейная зависимость среднечисловой молекулярной массы от конверсии мономера, что свидетельствует о контролируемом характере процесса. Высокие значения полидисперсности обусловлены широким молекулярно-массовым распределением исходного полилактида. Предполагается, что образование блок-сополимера осуществляется по механизму обратимого ингибирования, медиатором которого выступают бороксильные радикалы, образующиеся при гомолитической диссоциации макроинициатора ПЛА-OBBu$_2$.

ТГА-анализ показал, что введение в макромолекулу полилактида терминальной дибутилборной группы повышает его устойчивость к термической деструкции. ТГ-кривые сополимеров полилактид-блок-полиметилметакрилат отличаются от ТГ-кривых полилактида и полиметилметакрилата. На них отчетливо просматриваются две ступени. Первая соответствует температуре начала разложения полилактида, вторая – температуре начала разложения полиметилметакрилата, что обычно наблюдается для блок- и привитых сополимеров. Количество сополимера к началу второй ступени коррелирует с долей полиметилметакрилата в сополимере. Имеется тенденция к увеличению устойчивости к деструкции ПЛА-OBBu$_2$ и сополимеров на его основе при уменьшении молекулярной массы исходного полилактида.

Благодарность
Работа выполнена в рамках реализации государственного задания Министерства просвещения Российской Федерации № 073-00095-26-02 на выполнение в 2026 г. научно-исследовательской работы по теме «Разработка методов получения новых полимерных материалов».

УДК 544.77.022.822

КОНТРОЛЬ ФАЗОВОГО ПОВЕДЕНИЯ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА P(NIPAM-g-PLA) ПРИ СОЗДАНИИ ИНЖЕКТИРУЕМЫХ КОМПОЗЦИЙ

Куканова В.С., Фролова А.А., Котова С.Л., Ефремов Ю.М., Тимашев П.С.
Первый МГМУ им. И. М. Сеченова (Сеченовский Университет)
E-mail: kukanova_v_s@staff.sechenov.ru

Ключевые слова: термочувствительный полимер, реология, фазовый переход, PNIPAM, биоинженерные приложения.

В последние годы термочувствительные гидрогели наиболее активно изучались с точки зрения их разнообразных потенциальных применений в биомедицине. Большинство из них создаются на основе полимеров с нижней критической температурой растворения (НКТР). Поли-N-изопропилакриламид (PNIPAM) с его физиологически значимой НКТР около 32 °C привлекает наибольшее внимание исследователей и используется в качестве исходной макромолекулы для множества термочувствительных производных. Такие полимеры могут образовывать вязкие растворы при температурах ниже НКТР, в которые можно вводить лекарственные препараты, наночастицы, клетки и т. д. В виде раствора их можно вводить локально посредством инъекции, после чего при температуре тела происходит фазовый переход, приводящий к образованию геля. Гелеобразование таких полимеров традиционно объясняется переходом «клубок-глобула» при НКТР, при этом другие возможные механизмы гелеобразования часто упускаются из виду. В данной работе мы исследуем графт-сополимер P(NIPAM-g-PLA), представляющий собой особый тип термочувствительных полимеров, у которых гелеобразование и переход «клубок-глобула» представляют собой разные процессы.

Объектом данного исследования стали новые гелеобразующие композиции на основе графт-сополимера PNIPAM с полилактидом (PLA), синтезированного методом RAFT-полимеризации. Как показало исследование, P(NIPAM-g-PLA) относится к особому типу термочувствительных полимеров с разделенными процессами гелеобразования и перехода «клубок-глобула», со следующими особенностями: его температуры гелеобразования ($T_{гель}$) стабильно ниже температур на бинодали ($T_б$), он образует прозрачный гель при $T_{гель} < T < T_б$, и $T_{гель}$ значительно зависит от концентрации полимера, в отличие от $T_б$. Критическая концентрация гелеобразования составляет около 5 масс. %. При $T_б$ полимер становится непрозрачным. Таким образом, в отличие от традиционных фазовых диаграмм производных PNIPAM, его фазовая диаграмма имеет три ветви, разделяющие четыре фазы: прозрачный золь, непрозрачный золь, прозрачный гель и непрозрачный гель.

При гелеобразовании при $T_{гель} < T_б$ образуются прозрачные гели со стабильными механическими свойствами и модулями накопления со значениями до мегапаскалей. Переход «клубок-глобула» при $T_б$ не влияет на механические свойства гелей. Интересно, что реологические свойства P(NIPAM-g-PLA) существенно изменялись в присутствии биологического буфера (PBS) – так, модули упругости и потерь образовавшихся гелей полностью утрачивали свою зависимость от концентрации полимера в присутствии PBS. Важным результатом исследования стала обнаруженная потеря способности сополимера к гелеобразованию вследствие старения (после годичного хранения). Влияние старения относительно редко учитывается при разработке инжектируемых гидрогелей; между тем, практическое применение инжектируемого полимера предполагает его хранение перед использованием.

Наше исследование показало, что упрощенный подход к разработке инжектируемых гидрогелей, сводящийся к рассмотрению гелеобразования как перехода «клубок-глобула», может оказаться недостаточным для некоторых полимеров. При создании инжектируемых гидрогелей для биомедицинских применений следует учитывать также потенциальное влияние солей в биологических буферах и неблагоприятные последствия старения полимера.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 25-23-01029).

УДК 678

НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ. ТОНКАЯ ХИМИЯ ЖИЗНИ, ИЛИ КОГДА СЛАБОЕ СТАНОВИТСЯ СИЛЬНЫМ

Кукушкин В.Ю.
Санкт-Петербургский государственный университет
E-mail: v.kukushkin@spbu.ru

Ключевые слова: нековалентные взаимодействия.

В последние годы наблюдается лавинообразный рост публикаций по межмолекулярным взаимодействиям. Несмотря на невысокую энергию, нековалентные взаимодействия (НКВ) действуют коллективно и играют значимую роль в химических превращениях, синтезе, катализе и кристаллохимическом дизайне функциональных материалов. Понимание природы НКВ имеет фундаментальное значение для наук о жизни и биомедицины, поскольку эти взаимодействия лежат в основе молекулярного распознавания и функционирования биологических систем.

НКВ определяют структурную организацию биомолекул: водородные связи стабилизируют вторичную и третичную структуру белков, а водородные связи совместно с π-π стэкинг-взаимодействиями обеспечивают стабильность двойной спирали ДНК. Разнообразные природные системы эффективно используют НКВ для структурироания. Помимо классических ван-дер-ваальсовых сил и водородных связей, в современной химии изучаются неклассические типы: галогенные, халькогенные и пниктогенные связи, реализующиеся через области положительного электростатического потенциала (σ-дырки).

Особый интерес представляет роль НКВ в конструировании супрамолекулярных полимеров — макромолекулярных структур, мономерные звенья которых соединены обратимыми направленными нековалентными связями. В отличие от традиционных ковалентных полимеров, супрамолекулярные полимеры демонстрируют динамическую обратимость, стимул-чувствительность и способность к самовосстановлению. Эти материалы находят применение в создании адаптивных систем доставки лекарств, самовосстанавливающихся покрытий и сенсорных устройств. Неклассические НКВ могут выступать в качестве обратимых сшивающих центров в полимерных сетях, обеспечивая контролируемые механические свойства и отклик на внешние воздействия.

В докладе будут рассмотрены и классифицированы типы НКВ, а также систематизированы работы научной группы докладчика по изучению межмолекулярных взаимодействий и направленному дизайну супрамолекулярных полимерных материалов (грант Министерства науки и высшего образования РФ № 075-15-2024-553).

УДК 537.868

ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТЫ НА ОСНОВЕ СТИРОЛ-БУТАДИЕН-СТИРОЛА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ГЕРМЕТИЗАЦИИ

Кулешов Г.Е., Бадьин А.В., Ильин А.Е., Шатохина Д.А., Трофимов Е.А.
Национальный исследовательский Томский государственный университет
E-mail: kge@mail.tsu.ru

Ключевые слова: композиты, 3D печать, диэлектрическая проницаемость, СБС, микроволновый диапазон.

Стремительное развитие радиоэлектронной техники, миниатюризация, переход в область микроволновых частот и повсеместное внедрение беспроводных технологий связи приводит к тому, что электромагнитные помехи становятся причиной сбоев в работе критически важного оборудования и могут представлять потенциальную угрозу для здоровья человека.

В реальных задачах по обеспечению электромагнитной совместимости особый интерес представляют токопроводящие эластичные композиты. Они способны обеспечить более плотное прилегание и контакт между металлическими элементами, что позволяет устранить паразитное излучение из тонких щелей и разъёмов в корпусе радиоэлектронных приборов. Ключевым аспектом создания токопроводящих полимерных композитов является выбор функционального наполнителя. Среди множества различных добавок особое место занимают углеродные нанотрубки (УНТ). Они обладают малым весом, механической прочностью, высокой электропроводностью и уже при малых концентрациях формируют в матрице перколяционные сети. Это обеспечивает не только появление частичной электропроводимости у композита, но и многократно повышает эффективность экранирования.

При этом аддитивные технологии, в частности 3D-печать, открывают беспрецедентные возможности для прямого изготовления изделий сложной геометрии с функциями электромагнитного экранирования. Это позволяет перейти от использования стандартных плоских прокладок к созданию интегрированных уплотнительных структур, точно повторяющих контуры соединяемых узлов, что значительно повышает качество герметизации при одновременном снижении веса и стоимости производства.

Среди термопластичных материалов для 3D печати особое место занимает стирол-бутадиен-стирол (СБС). Он обладает высокой гибкостью и эластичностью, что делает его идеальным кандидатам для создания уплотнительных элементов, способных одновременно выполнять функции механической и электромагнитной герметизации. В связи с этим разработка эффективных композиционных материалов для электромагнитной герметизации радиооборудования является актуальной задачей.

В качестве полимерной основы для композиционного материала был выбран пластик для 3D печати стирол-бутадиен-стирол (СБС). В качестве наполнителя для термопластичного полимера был выбран ультрадисперсный порошок, содержащий многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) с внешним диаметром от 7 до 38 нм. Для изготовления композиционного полимерного материала использовался метод химического растворения СБС в дихлорметане и внесением в него наполнителя при ультразвуковой обработке смеси. Далее полученная смесь подвергалась полимеризации, измельчению и экструдированию нити композиционного полимера. Методом FDM 3D печати были изготовлены экспериментальные образцы композитного полимерного материала с содержанием от 1 до 5 масс.% МУНТ. Результаты механических испытаний для композита показали снижение предела прочности на разрыв в 4 раза.

Исследование электромагнитных характеристик полученных материалов проходило в двух частотных диапазонах. От 0,1 до 18 ГГц на векторном анализаторе цепей Р4М-18 «Микран» и от 110 до 258 ГГц на спектрометре СТД-21. Был измерен электромагнитный отклик от образцов и на его основе проведен расчет комплексной диэлектрической проницаемости (КДП). Для материала с 5 масс.% МУНТ действительная часть КДП составляет 17,5 отн.ед. на частоте 1 ГГц, 9,8 отн.ед. на 130 ГГц и 8,2 отн.ед. на 260 ГГц. Мнимая же часть КДП имеет значения от 3 до 10 отн.ед. во всем рассматриваемом диапазоне частот. Коэффициент прохождения излучения через образец толщиной 0,5 мм снижается до менее чем 1% на частотах выше 130 ГГц. При этом поглощение достигает порядка 75%, а отражение 25%.

В программе CST Studio проведён численный расчет эффективности электромагнитной герметизации 0,5 мм зазора между корпусом и крышкой корпуса. Расчет показал, что уплотнение зазора соединения прокладкой, выполненной из проводящего материала на основе СБС и 5 масс.% МУНТ, повышает уровень экранировки корпуса в СВЧ диапазоне на 15-25 дБ.

Благодарность
Научное исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 25-29-20174, https://rscf.ru/project/25-29-20174/ и средств Администрации Томской области.

УДК 66.095.261.4

СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРОВ ПОЛИЭФИРКЕТОНКЕТОНА ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ

Куликов А.П. [1], Салиев А.Н.[1], Папета О.П. [1], Миронов В.Г. [1], Малахо А.П. [1,2]
[1]*Тульский государственный университет*
[2]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*
E-mail: andrew.molotovich@gmail.com

Ключевые слова: синтез, олигомеры, полэфиркетонкетон, поликонденсация.

Полиэфиркетонкетон (ПЭКК) относится к классу суперконструкционных ароматических полимеров с уникальным сочетанием физико-механических и химических свойств. ПЭКК характеризуется температурой стеклования выше 160 °С, температурой плавления 360-400 °С, исключительной химической стойкостью к органическим растворителям, кислотам и щелочам, а также низкой горючестью и высокими диэлектрическими показателями. Данные свойства обусловливают широкое применение ПЭКК в аэрокосмической, электротехнической, нефтегазовой и медицинской промышленности в качестве конструкционных материалов, покрытий, мембран и матриц для композитов.

Синтез высокомолекулярного ПЭКК традиционно осуществляют двумя путями: нуклеофильным замещением и электрофильной поликонденсацией. Электрофильная поликонденсация предпочтительна с экономической и технологической точки зрения, так как позволяет использовать более доступное сырьё. Однако стандартные условия электрофильной поликонденсации не ориентированы на достижение высокой молекулярной массы и не обеспечивают контролируемого роста цепи. Для построения более регулярной цепочки полимера отдельно синтезируют промежуточные соединения – олигомеры. Известно, по крайней мере о двух олигомерных соединениях ПЭКК, различающихся количеством ароматических колец: олигомеры с 5 и 11 ароматическими кольцами (олиго-ПЭКК$_5$ и олиго-ПЭКК$_{11}$, соответственно).

Олигомерные соединения ПЭКК представляют особый интерес как функциональные прекурсоры для синтеза высокомолекулярного ПЭКК, блок-сополимеров, реакционноспособных соединений с концевыми группами, а также как модели для изучения закономерностей кристаллизации, растворимости и термической стабильности на ранних этапах роста цепи. Изучение олигомерных соединений ПЭКК с регулируемой молекулярной массой открывает возможности для создания низко- или высоковязких связующих для композиционных материалов, инфильтрационных покрытий и аддитивных технологий. Кроме того, олигомеры служат удобными объектами для спектроскопического и хроматографического анализа механизма поликонденсации. В литературе практически отсутствуют данные по синтезу олигомеров. Таким образом, образуется потребность в разработке методик синтеза олигомеров ПЭКК заданной степенью поликонденсации, в том числе в условиях электрофильного замещения. Решение данной проблемы позволит не только расширить инструментарий полимерной химии, но и создаст предпосылки для получения новых материалов на основе олигомерных соединений ПЭКК.

В нашей работе, с целью получения олигомеров ПЭКК была применена стандартная методика синтеза, включающая такие исходные компоненты как дифениловый эфир, терефталоилхлорид и хлорид алюминия в среде дихлорэтана. Для синтеза использовали избытки ароматических эфиров в мольном соотношении ароматического эфира к дихлорангидриду равном 3:1. Полученные соединения подвергали очистке и перекристаллизации с применением таких растворителей как: метанол, N,N-Диметилацетамид, N-метил-2-пирролидон. Структуру и чистоту полученных олигомеров подтверждали методами ЯМР- и ИК-спектроскопии. Методом ДСК определяли температуры плавления полученных образцов олигомеров: для олиго-ПЭКК$_5$ выявлен один пик плавления с температурой 215 °С и $\Delta H_{пл}$ = 164,9655 Дж/г, для олиго-ПЭКК$_{11}$ выявлено дополнительно два пика плавления при температурах 300 °С и 347 °С и $\Delta H_{пл}$, соответственно, равны 13,8055 Дж/г и 6,5840 Дж/г. Выход олигомеров по массе от теоретической составил от 70 до 90%.

Благодарность
Работа выполнена в рамках программы развития университета по программе стратегического академического лидерства Приоритет 2030 (Соглашение от 03.04.2026 № 075-15-2026-058), ИГК 000000Ю807526QXN0002).

УДК 691.175:625.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИННОВАЦИОННОЙ ГЕОРЕШЁТКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА НА СТОЙКОСТЬ АСФАЛЬТОБЕТОНА К КОЛЕЕОБРАЗОВАНИЮ

Куликова К.А., Власов В.В.
Ярославский государственный технический университет
E-mail: christinaandreewna@gmail.com

Ключевые слова: дорожное армирование, инновационная георешетка, асфальтобетон, дорожное покрытие, полиэтилентерефталатгликоль, 3D печать, колееобразование.

Проблема обеспечения устойчивости асфальтобетонных покрытий к накоплению пластических деформаций рассматривается в качестве одной из приоритетных задач современного дорожного материаловедения. Колея, формирующаяся под действием многократных транспортных нагрузок при высоких температурах, снижает безопасность и долговечность дорог. Перспективным методом армирования асфальтобетона является введение георешёток в конструкции дорожных одежд. В рамках настоящего исследования проведена оценка эксплуатационной эффективности инновационной 3D-георешётки с ребром треугольного профиля, изготовленной методом 3D печати в структуре двухслойных асфальтобетонных образцов-плит.

В качестве объекта испытаний использовалась тестовая георешётка, изготовленная из полиэтилентерефталата, модифицированного гликолем (PETG). Опытные образцы представляли собой конфигурацию ячеек шестиугольной формы с высотой ребра 10 мм при треугольном сечении с основанием 10 мм (соотношение 1:1), а диаметр вписанной окружности составлял 65 мм, ориентируясь на фракцию заполнителя вышележащего слоя. Печать изделий выполнялась на 3D-принтере при заполнении 100 %. Основным отличием опытных образцов между собой являлась ориентация продольных ребер инновационной георешётки относительно полосы наката: в образце №1 рёбра располагались поперечно, в образце №2 – продольно.

Армированные плиты изготавливали секторным уплотнителем InfraTest 20-4031 согласно ГОСТ Р 58406.4-2020. В качестве нижнего слоя использовали смесь асфальтобетона марки А16Нн, верхнего – А16Вн. Толщина каждого слоя составляла 40 мм, инновационное армирование помещалось на границе слоёв.

Испытания на колееобразование проводились на установке InfraTest 20-4000 при температуре (60 ± 1) °С в соответствии с методикой ГОСТ Р 58406.3-2020. Циклическое прокатывание нагруженного колеса осуществлялось в течение 10 000 циклов (20 000 проходов). Критерием оценки являлась максимальная глубина образования колеи.

Результаты испытаний показали, что асфальтобетонная плита без армирования достигла глубины колеи 4,80 мм, что превышает норматив. Оба предложенных варианта армирования обеспечили статистически значимое снижение деформации. При продольном расположении рёбер (вдоль полосы) средняя глубина колеи составила 4,48 мм, снижение относительно контроля – 6,7 %. Поперечное размещение рёбер уменьшило глубину до 4,36 мм, что соответствует снижению на 9,2 % и удовлетворяет требованию стандарта. Таким образом, эффективность поперечной ориентации оказалась на 2,5 % выше по сравнению с продольной.

Обнаруженный эффект объясняется механикой взаимодействия колёсной нагрузки с армирующим каркасом. При поперечном расположении рёбра работают как упоры, воспринимающие горизонтальные сдвиговые напряжения, возникающие при разгоне и торможении транспорта, препятствуя перераспределению асфальтобетонной смеси и выдавливанию материала в стороны. Продольные рёбра в большей степени сопротивляются растягивающим деформациям вдоль направления движения, что более актуально для участков равномерного движения. Таким образом, для дорог с интенсивными остановками (перекрёстки, автобусные остановки) оптимальна георешётка с поперечным размещением рёбер, тогда как для скоростных магистралей может оказаться достаточным продольный вариант.

Проведённые испытания подтверждают, что предложенная 3D-георешётка из PETG, интегрированная в конструкцию дорожной одежды, является действенным средством повышения сопротивляемости асфальтобетона колееобразованию. Выбор ориентации рёбер позволяет адаптировать армирование под конкретные условия эксплуатации и достигать максимального ресурсосберегающего эффекта. Дальнейшие исследования целесообразно направить на оптимизацию геометрических параметров ячейки, теплофизических и физико-механических свойств материала георешётки для ещё большего снижения пластических деформаций.

УДК 678-06

ГАЗОФАЗНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

Кулюхин С.А., Красавина Е.П., Селиверстов А.Ф., Гордеев А.В.
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
E-mail: kulyukhin@ipc.rssi.ru

Ключевые слова: отходы, полипропилен, ПЭТФ, газофазная обработка, азотная кислота.

Предложен новый метод переработки полимерных отходов из полипропилена (ПП) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ), основанный на их газофазной обработке парами HNO_3 с последующим озонированием раствора продуктов газофазной конверсии в 1.0 моль/л NaOH.

Обработка ПП парами HNO_3 в течение 3 - 24 ч при 130°С приводит к заметному изменению физического состояния образцов. После окончания газофазной обработки нагретые образцы в первый момент времени представляют собой маслянистую жидкость, цвет которой меняется от черного до светло-желтого в зависимости от времени конверсии. После остывания до комнатной температуры (20-25°С) жидкость закристаллизовывалась с образованием пастообразной массы, соответствующего цвета. Закристаллизовавшиеся продукты газофазной конверсии не растворяются в хлороформе, однако полностью растворяются в этаноле, ацетоне и растворе 1.0 моль/л NaOH с образованием раствора с окраской от коричневой до светло-желтой. При обработке продуктов конверсии водой не происходит их полного растворения, образуется суспензия из раствора желто-бурого цвета и светло-желтого осадка. Осадок хорошо растворим в 1.0 моль/л NaOH. Озонирование щелочных растворов ($ХПК_{исх}$ = 5500 мг O_2/л) воздушным потоком, содержащим 200 мг/л O_3, в течение 30 мин при скорости потока 0.5 л/мин приводит к разложению органических веществ, при этом ХПК раствора уменьшается более чем в 5 раз. Исследование продуктов конверсии ПП методом ИК спектроскопии показало, что в результате газофазной обработки ПП в атмосфере "HNO_3(пары) - воздух" при 130°С в течение 5 - 24 ч происходит его расщепление с образованием смеси органических кислот, включая бутандиовую и валериановую кислоты.

Выдержка образцов ПЭТФ зеленого, коричневого и голубого цвета в атмосфере "HNO_3(пары) - воздух" при температурах 130-190 °С в течение 5-24 ч приводит к заметным изменениям. Во-первых, независимо от температуры и времени выдержки в нитрирующей атмосфере для всех образцов наблюдалось изменение цвета. После термообработки в нитрирующей атмосфере все образцы независимо от цвета исходных образцов изменили свой цвет на белый. Изменение цвета образцов связано, по-видимому, с разложением красителей, входящих в состав ПЭТФ, в окислительной атмосфере. Во-вторых, несмотря на то, что все конечные продукты сохранили первоначальную форму, они потеряли свою прозрачность и пластичность. Уменьшение прозрачности образцов возможно является следствием увеличения степени кристалличности конечных продуктов. Кроме того, потеря цвета ПЭТФ может быть связана с химическими изменениями в полимере, а именно, его частичном распаде. В отличие от исходных образцов ПЭТФ конечные продукты достаточно хрупкие и рассыпаются при небольшом нажатии. Механическая прочность типичных термопластов определяется количеством связей длинноцепных молекул. Уменьшение длины цепи ниже критической или разрывы цепей превращают полимер из ударно-вязкого материала в хрупкий. В-третьих, изменилась масса образцов. В зависимости от температуры и времени выдержки изменение веса образцов составляет от +10% до -10%. Изменение массы образцов связано как с присоединением газообразных веществ (например, NO_2), так и с удалением продуктов разложения красителей в окислительной атмосфере или HNO_2, которая может образовываться при взаимодействии NO_2 с атомами водорода в полимере. Наблюдаемые зависимости в изменении веса образцов от температуры среды и времени выдержки позволяют сделать вывод о том, что конверсия ПЭТФ протекает через несколько последовательных стадий. Начальной стадией является отщепление атомов водорода во фрагменте $-CH_2-CH_2$ молекул ПЭТФ с образованием HNO_2. Далее радикалы могут присоединять NO_2 с образованием нитросоединений состава RNO_2 или RONO, где R - радикал молекулы ПЭТФ. При этом, чем ниже температура, тем больше количество молекул NO_2, участвующих в реакции присоединения. Присоединенные молекулы NO_2 могут способствовать окислительной термодеструкции ПЭТФ. Первоначально реакциям окислительного разложения подвергаются красители, входящие в состав ПЭТФ. Продукты разложения красителей удаляются из матрицы ПЭТФ с увеличением времени выдержки образцов в нитрирующей атмосфере или увеличении температуры газовой фазы. Кроме того, присоединенные молекулы NO_2 могут приводить к разрыву основной цепи полимера с образованием летучей HNO_2. Именно с этими процессами может быть связано уменьшение массы образцов.

Растворение продуктов конверсии ПЭТФ в 0.5 моль/л NaOH с последующим озонированием полученных растворов позволяет провести эффективную утилизацию бутылочных отходов из ПЭТФ независимо от цвета пластика. Показана возможность получения терефталевой кислоты из щелочных растворов продуктов конверсии без использования токсичных веществ.

УДК 678

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НОРБОРНЕНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Куприкова Е.М.,[1] Бузлаков А.С.,[1] Трубачев А.Д.,[1] Алентьев Д.А.[2] Бермешев М.В.,[2] Зайцев К.В.[1]
[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
[2] Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН
E-mail: elizaveta.kuprikova@chemistry.msu.ru

Ключевые слова: функционализированные материалы, ЖК полимеры, производные норборнена.

Разработка методов направленного синтеза функционализированных материалов представляет собой одну из приоритетных задач современной химии. Наиболее востребованными из таких материалов являются жидкокристаллические полимеры. Благодаря таким своим свойствам, как высокая прочность, химическая стабильность, управляемая изменяемость и полимерная гибкость, они нашли широкое применение в мембранной технологии, электротехнике и конструкционных материалах.

Высокоэффективная газоразделительные мембраны на основе жидкокристаллических полимеров с боковой цепью – это стратегический материал для решения проблем окружающей среды и модернизации традиционных промышленных технологий. Данные мембраны характеризуются селективной проницаемостью и механической прочностью, которые определяются структурой мономерного звена.

В данной работе для получения перспективных жидкокристаллических полимеров были предложены методы синтеза функционализированных производных норборнена, которые являются широко используемыми мономерами для полимеризации и получения функциональных материалов.

Для повышения газопроницаемости и улучшения механических свойств материалов в структуре целевых мономеров мы сочетаем несколько функциональных фрагментов:

I. объемный фрагмент с алифатическими заместителями для повышенной проницаемости
II. полярная группа и ароматический фрагмент для повышения межмолекулярной упорядоченности
III. гибкий алифатический спейсер, чтобы совокупность фрагментов I и II не потеряла способности к самоорганизации, необходимой для реализации ЖК фазы
IV. норборненовый фрагмент, который может быть вовлечен в метатезисную полимеризацию с раскрытием цикла для получения мембранного материала.

В работе мы проводили варьирование алифатического заместителя Alk (Alk = *n*-Hex, *n*-Oct, *n*-Dec) и длины гибкого спейсера (m = 6, 8) для более подробного изучения зависимости типа «структура вещества — свойства материала», что позволит получить материал для высокоэффективных газоразделительных мембран.

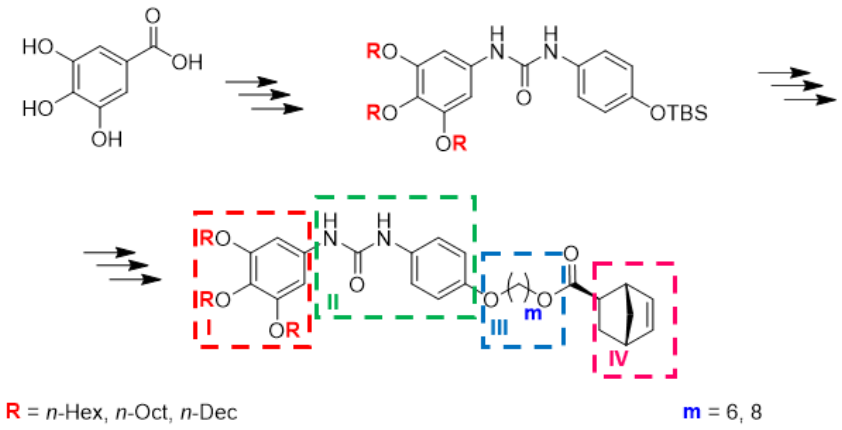


Рисунок 1. Синтез функционализированных производных норборнена

В результате получен ряд новых мономеров. Строение полученных целевых и промежуточных соединений было подтверждено методами спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C, в ряде случаев ^{29}Si, ИК.

УДК 543.421

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР В (МЕТ)АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРАХ

Бороздина А.А., Пугачёва Т.А., Курбатов В.Г.
ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
E-mail: kurbatovvg@list.ru

Ключевые слова: сополимер, циклизация, молекулярно-массовые характеристики, резист.

В условиях импортозамещения материалов для микроэлектроники особую важность приобретает разработка отечественных резистов для электронно-лучевой литографии (ЭЛЛ). Одним из критических компонентов для формирования Т-образных профилей затворов СВЧ-транзисторов является резист на основе полидиметилглутаримида (ПМГИ). Перспективным для синтеза ПМГИ является прекурсор на основе сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой (ММА-МАК). Ключевая стадия его получения – термоциклизация карбоксильных групп исходного сополимера, приводящая к образованию реакционноспособных ангидридных циклов. Несмотря на имеющиеся сведения о реакции образования ангидридных связей, её кинетика и преобладающий механизм (внутри- или межмолекулярный) требуют детального изучения для оптимизации технологического процесса.

Цель работы – исследование реакции циклизации сополимера ММА-МАК с высоким содержанием метакриловой кислоты (33 % масс.).

Процесс циклизации производили в среде высококипящего растворителя – N-метил-2-пирролидона. Реакцию проводили при температуре кипения (~187°C) в течение 5 часов с азеотропной отгонкой образующейся воды. Пробы реакционной массы отбирали каждые 30 мин.

Анализ молекулярно-массовых характеристик методом ГПХ показал, что процесс сопровождается значительным ростом среднемассовой молекулярной массы и полидисперсности при сохранении среднечисловой молекулярной массы. Наблюдаемые изменения указывают на протекание межмолекулярных реакций, приводящих к образованию разветвленных структур.

Результаты демонстрируют, что при сохранении относительно стабильной среднечисловой молекулярной массы происходит почти четырехкратное увеличение среднемассовой молекулярной массы и соответствующее более чем двукратное расширение молекулярно-массового распределения. Такие изменения свидетельствуют о преобладании межмолекулярных процессов сшивания полимерных цепей с образованием разветвленных высокомолекулярных структур. Изменение молекулярно-массовых характеристик параметров наиболее интенсивно протекает в первые 3-4 часа реакции, после чего система выходит на кинетическое плато. Таким образом, термообработка в растворе N-метил-2-пирролидона позволяет получить модифицированный ангидридсодержащий полимер, пригодный для дальнейшей имидизации.

На ИК-спектрах наблюдается образование ангидридных циклов. Видно прогрессирующее уменьшение двух характеристических полос карбоксильных групп: широкой полосы ОН-групп в области 3600–2400 $см^{-1}$ и плеча карбонильной группы звеньев МАК при ~1700 $см^{-1}$. Параллельно в спектрах термообработанных образцов появляется, а с течением времени обработки увеличивается интенсивность полос поглощения при 1803 и 1760 $см^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям карбонильных групп в циклических ангидридах. Таким образом, в ходе работы было экспериментально подтверждено протекание реакции циклизации карбоксильных групп в сополимере ММА-МАК с содержанием метакриловой кислоты 33 % масс. при высоких температурах.

Благодарности
Работа выполнена по теме № FFSG-2024-0017 с использованием оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

УДК 678.7:620.3

ОСОБЕННОСТИ КОМПАУНДИРОВАНИЯ ПОЛИУРЕТАНА НАНОВОЛОКНАМИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Куулар А.А.[1], Симунин М.М.[1,2], Воронин А.С.[1,3]
[1] ФИЦ КНЦ СО РАН
[2] СФУ
[3] МГТУ им.Н.Э.Баумана
E-mail: ayraana.kuular@mail.ru

Ключевые слова: полиуретан, полиуретановые композиты, нановолокна оксида алюминия.

Полиуретаны представляют собой универсальный класс синтетических полимеров с широким диапазоном регулируемых физико-механических свойств, обусловленных вариативностью химического строения. Их синтез основан на взаимодействии полиизоцианатов с полиолами с образованием уретановых связей, при этом изменение состава и параметров исходных компонентов позволяет целенаправленно управлять характеристиками материала. Сегментированная структура полиуретанов с жёсткими и мягкими доменами обусловливает микрофазовое разделение и формирование сочетания высокой прочности и эластичности, что обеспечивает возможность получения материалов от эластомеров до жёстких конструкционных систем.

Полиуретановые композиционные материалы широко применяются в различных отраслях промышленности, а современные исследования ориентированы на создание экологически устойчивых и функциональных систем с заданными свойствами. Полиуретановые композиты являются многофазными системами, свойства которых модифицируются введением дисперсных и волокнистых наполнителей.

Армирующие наполнители классифицируют по трём основным признакам: природе (органические и неорганические), размерности (0D — дисперсные частицы, 1D — волокна, 2D — слоистые структуры) и характеру взаимодействия с полимерной матрицей (ковалентное или физическое, например Ван-дер-Ваальсово). В современной литературе по композитам на основе полиуретана рассматриваются различные типы наполнителей: 2D (органоглины и графен), 1D (углеродные нанотрубки и нановолокна) и 0D (наночастицы оксидов и наноалмазы). При этом для 2D-систем характерны трудности эксфолиации до индивидуальных слоёв, что в большинстве случаев приводит к формированию микрокомпозитов. В работе исследуется новая диэлектрическая 1D-добавка: нановолокна оксида алюминия с высоким аспектным отношением и её влияние на физико-механические свойства полиуретанового композита.

Изучено влияние нановолокон оксида алюминия (0,05 – 0,5 мас. %) на свойства полиуретановой матрицы. Для повышения межфазной адгезии применена силановая функционализация аминопропилтриэтоксисиланом (АПТЭС) и винилтриметоксисиланом (ВТМС), обеспечивающая формирование реакционноспособного интерфейса «волокно–матрица».

Предложен метод синтеза полиуретанового композита на основе матрицы СКУ-ПФЛ, модифицированной нановолокнами. В матрицу вводят отвердитель и дисперсию нановолокон, после чего проводят вакуумную дегазацию и формование. Отверждение осуществляют в режиме ступенчатого нагрева. Полученный композит демонстрирует повышенные физико-механические характеристики.

Механические характеристики исследовали на универсальной разрывной машине РЭМ.I-У-А в соответствии с ГОСТ 11262-2017. Морфологию материалов изучали методом электронной микроскопии с применением микроскопа Hitachi TM4000.

Установлено, что с увеличением содержания нановолокон оксида алюминия наблюдается рост модулей упругой с 36 до 42 МПа. Различия в величинах обратимых деформаций для нановолокон с различной функционализацией свидетельствуют о наличии химического взаимодействия части макромолекул с поверхностью нановолокон, что приводит к ограничению их подвижности по сравнению с несвязанными цепями.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение 0,5 масс.% функционализированных нановолокон оксида алюминия обеспечивает повышение предела прочности композита с 35 до 40 МПа. Увеличение концентрации нановолокон сопровождается ростом модулей упругой с 36 до 42 МПа. Наиболее выраженный упрочняющий эффект наблюдается при использовании нановолокон, функционализированных аминными и ванильными группами, что обусловлено усилением межфазного взаимодействия с полимерной матрицей. Оптимальной является концентрация наполнителя на уровне не менее 0,5 масс.%, обеспечивающая существенное улучшение физико-механических характеристик композита и подтверждающая перспективность его практического применения.

УДК 54.03; 542.97; 666.9-1

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Кучин А.В., Ситников П.А., Васенева И.Н., Белых А.Г.
Институт химии ФИЦ Коми научного центра Уральского отделения РАН
E-mail: kutchin-av@mail.ru

Ключевые слова: эпоксидный полимер, модификатор, прочность, термо- и теплостойкость.

Эпоксидные смолы широко применяются в качестве клеев, покрытий и композитных матриц благодаря их высокой прочности, химической стойкости и хорошей адгезии к различным поверхностям. Свойства эпоксидных полимеров можно легко регулировать как путем подбора системы «эпоксидный олигомер – отвердитель», так и введением активных (модифицирующих) наполнителей. Наиболее широкое распространение получили наночастицы оксидов, наноструктурированные производные углерода и полисахаридов.

Взаимодействие между наночастицами оксидов и эпоксидной матрицей зависит от кислотно-основных особенностей поверхности. Оно имеет большое значение при определении последующей адгезии и механических свойств. В зависимости от природы оксида на межфазной границе могут протекать донорно-акцепторные, электростатические, ван-дер-ваальсовы взаимодействия, образовываться водородные связи. Использование поверхностей оксидов с различной кислотностью или основностью позволяет контролировать адгезию матричного полимера к армирующим частицам. В случае полимерных композиционных материалов, варьируя прочность сцепления матричного полимера с поверхностью оксидного наполнителя, возможно получить как более жесткие, так и более пластичные композиты. Механические свойства таких полимерных матриц сильно зависят от межфазной адгезии, и кислотно-основные взаимодействия улучшают такие механические свойства, как модуль упругости, прочность на изгиб, ударная вязкость, износостойкость и др.

Использование наноматериалов углеродного типа в качестве модифицирующих добавок для эпоксидной матрицы позволяет существенно улучшить её эксплуатационные свойства. К числу таких наноматериалов относятся углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна, фуллерены и сажевый углерод, а также их смеси. Введение данных компонентов в состав эпоксидной смолы приводит к повышению механической прочности, увеличению модуля упругости, улучшению щелочестойкости и повышению температуры стеклования композитного материала.

В Институте химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН проведены исследования по функционализации производных целлюлозы с целью увеличения их реакционной способности и активизации формирования химической связи между полимерными компонентами при тестировании их в качестве модификаторов эпоксиполимеров. Установлено, что химически реакционноспособными при взаимодействии с компонентами эпоксиматрицы являются производные целлюлозы, содержащие активные аминные и фенольные группы. Выявлены оптимальные условия получения композитов, повышающие их прочностные характеристики.

Для ингибирования термической и окислительной деградации традиционно применяют стабилизаторы (стерически затруднённые фенолы, амины, органофосфорные соединения). Нами предложены новые модифицирующие добавки на основе комбинации терпенового фрагмента с фенольным и аминным фрагментами, структурно аналогичными поглотителям свободных радикалов, используемым в промышленности (ионол). Алкилированные фенолы в эпоксиаминных и эпоксиангидридных системах повышают энергию активации термоокислительной деструкции, при этом снижая скорость реакции поликонденсации относительно немодифицированных полимеров.

На основе выявленных закономерностей формирования надмолекулярных структур внедрены в производство составы для получения стеклопластиковой арматуры с повышенной щелочестойкостью, износостойкостью, прочностными характеристиками; подготовлены инновационные предложения по внедрению высокоэффективных технических антиоксидантов на основе терпенофенолов.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственные задания № 125020401305-5, 125020501549-2, 125020301261-5).

УДК 542.06

ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ АМФИФИЛЬНЫЕ ДЕНДРИМЕРЫ КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

Кучкина Н.В., Краснова И.Ю., Чамкина Е.С., Антонов Д.Ю., Шифрина З.Б.
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
E-mail: kuchkina@ineos.ac.ru

Ключевые слова: амфифильные дендримеры; "умные" полимеры; контролируемый синтез; ферроцен; самосборка; мицеллы; доставка лекарственных препаратов

Гетерофункциональные амфифильные дендримеры представляются перспективными кандидатами для создания мультифункциональных носителей лекарственных средств (ЛС), благодаря своей индивидуальности и возможности контролируемой модификации структуры, за счет направленного синтеза двух дендронов, каждый из которых обладает своей специфической функциональностью, и их объединении в одну молекулу на финальном этапе. В ходе исследования синтезированы амфифильные дендримеры, содержащие гидрофильный сегмент, периленовое ядро, ответственное за флуоресценцию (мониторинг) и термический эффект при облучении светом в ближнем ИК диапазоне (ФТТ), а также гидрофобный блок, содержащий группы, чувствительные к окислительным воздействиям микроокружения опухоли и отвечающие за контролируемое и эффективное высвобождение ЛС в целевых тканях.

Гидрофильно-гидрофобная природа Янус дендримеров обеспечивает их самоорганизацию в мицеллы в водном растворе и инкапсулирование ЛС в гидрофобную полость мицеллы (рис.1). Направленность действия обеспечена использованием «умных» систем, содержащих редокс- и pH чувствительные группы. Контролируемый синтез дендримеров, позволяющий получать соединения со строго заданной структурой, открывает широкие возможности для детального изучения влияния дендримеров на размер, морфологию, стабильность и другие свойства формируемых супрамолекулярных структур, процессы самосборки и диссоциации, инкапсулирования и высвобождения липофильных лекарственных средств.

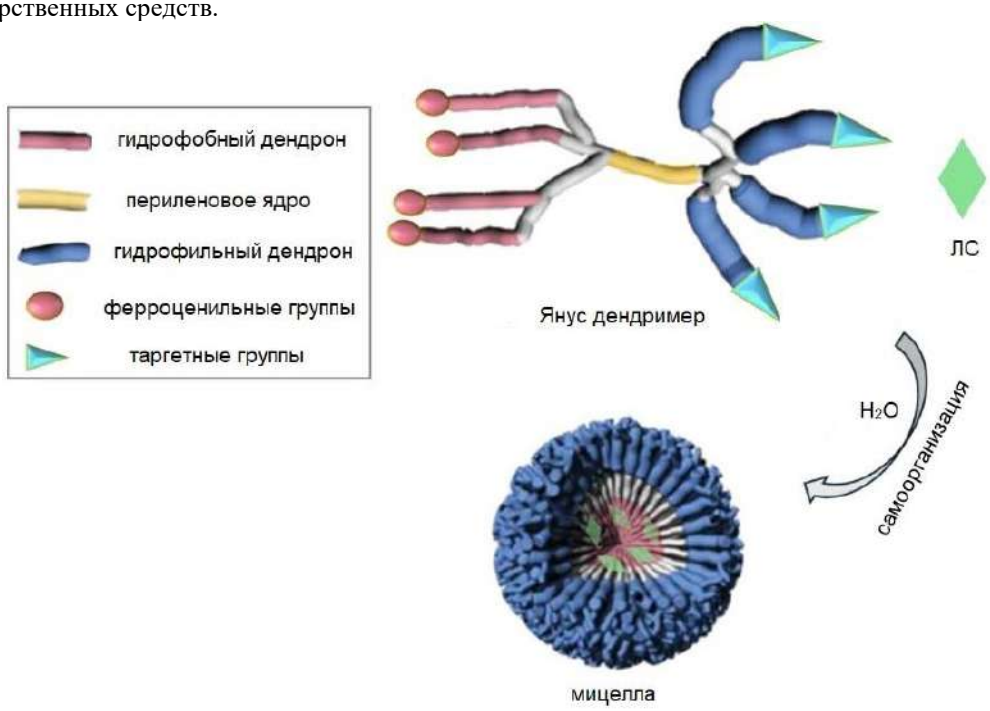


Рисунок 1. Формирование ансамблей амфифильных Янус дендримеров и лекарственных средств в воде

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект №25-43-00127.

УДК 678.5.046

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО МОНТМОРИЛЛОНИТОМ

Лазарева Н.Н., Капитонова Ю.В., Тарасова П.Н., Охлопкова А.А.
Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова
E-mail: lazareva-nadia92@mail.ru

Ключевые слова: политетрафторэтилен, монтмориллонит, слоистый силикат, механоактивация, износостойкость.

В настоящее время политетрафторэтилен модифицируют путем введения наноразмерных наполнителей. Но применение нанополнителей имеет недостатки, как высокая стоимость, сложность синтеза, склонность к агломерации. И альтернативой нанонаполнителям могут выступать слоистые силикаты, в частности монтмориллонит. В данной работе в качестве наполнителя выбран монтмориллонит Черкасского месторождения, а в качестве полимерной матрицы – политетрафторэтилен марки ПН-90 производства АО «ГалоПолимер» (Пермь, Россия). Подготовка компонентов осуществлялась следующим образом: предварительная сушка компонентов в течение 4 ч (монтмориллонит сушили при 120˚С, ПТФЭ – при 180˚С), после сушки ПТФЭ просеивали, а монтмориллонит диспергировали в планетарной мельнице «Активатор 2S» (ООО «Активатор», Россия) в течение 1, 2 и 3 мин при ускорении 80 g. Далее компоненты смешивали в лопастном смесителе, прессовали при комнатной температуре под давлением 50, 100 и 150 МПа в течение 2 мин. После формования свободно спекали при температуре 375˚С. На полученных образцах проводили физико-механические, трибологические испытания, а также структурные и термодинамические исследования.

В результате проведенных исследований установлено, что механоактивация монтмориллонита в течение 2 мин обеспечивает лучшее сочетание эксплуатационных свойств, что является следствием повышения их совместимости с матрицей-ПТФЭ. Введение механоактивированных наполнителей обеспечивают сохранение прочностных показателей полимера и повышение износостойкости ПКМ, вследствие трансформации надмолекулярной структуры ПТФЭ и формирования вторичных защитных слоев на поверхности трения в результате протекания трибоокислительных реакций. Исследование влияния давления прессования показало, что оптимальным является давление 100 МПа. При данном режиме формования достигается наилучшее сочетание физико-механических и трибологических характеристик.

Таким образом, разработанные композиционные материалы на основе политетрафторэтилена, модифицированного механоактивированным монтмориллонитом, являются низкозатратной альтернативой ПТФЭ-композитам с синтезированными наноразмерными наполнителями, показывая высокую износостойкость и сохраняя физико-механические свойства на уровне исходного полимера.

Благодарность
Исследование выполнено за счет грата Российского научного фонда № 25-13-20061, https://rscf.ru/project/25-13-0061/.

УДК 678

КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ (II)

Лакомкина А. Р., Левина Е. Е., Сахапов И.Ф., Хаматгалимов А.Р., Загидуллин А.А.
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН
E-mail: alena.lakomkina.00@mail.ru

Ключевые слова: гидросилилирование, трехмерная сетка, полидиметилсилоксан, полимеры, аддитивная сшивка.

Промышленный синтез многих важных кремнийорганических продуктов базируется на реакции каталитического присоединения соединений со связью Si–H к олефинам, известной как гидросилилирование. Этот процесс играет ключевую роль в пространственном сшивании (вулканизации) полисилоксановых цепей при производстве силиконовых эластомеров. Традиционно применяемый катализатор Карстедта (комплекс платины(0)) обладает высокой активностью, однако его использование часто приводит к преждевременной вулканизации смеси и требует введения токсичных ингибиторов. Были синтезированы комплексы *цис*-$(PPh_3)_2PtCl_2$ и *транс*-$(XPhos)_2PtCl_2$, молекулярное и кристаллическое строение которых подтверждено методами мультиядерной ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. В качестве матрицы для вулканизации использовались винилтерминированный (Vi-PDMS) и гидридсодержащий (H-PDMS) полидиметилсилоксаны. Комплексы состава $(PR_3)_2PtCl_2$ выступают высокоэффективными и удобными в обращении катализаторами. Их применение позволяет оптимизировать процесс получения силиконовых резин, исключив стадию добавления ингибиторов и повысив термическую прочность получаемых материалов. Установлено, что активация комплексов платины(II) происходит в температурном диапазоне 103–105°C. На это указывают зафиксированные эндотермические пики с тепловым эффектом 0.32 и 0.23 Дж/г соответственно, в то время как катализатор Карстедта инициирует экзотермическую реакцию уже при 90°C, выделяя большее количество тепла (энтальпия 0.4 Дж/г). Это свидетельствует о снижении каталитической активности, которая позволяет избавиться от нежелательной ранней вулканизации смеси.

Благодарность
Работа выполнена в рамках в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

УДК 691.175.5/.8

ПОРИСТЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИЛАНОВЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ ВЫСВОБОЖДЕНИЕМ ОКТЕНИДИН

Ланцова Е.А., Колыхалов Д.А.
Тульский государственный университет
E-mail: e.a.lantsova.tsu@gmail.com

Ключевые слова: золь-гель технология, антимикробный материал, октенидин дигидрохлорид, метилтриэтоксисилан, тетраэтоксисилан.

Разработка функциональных пористых материалов с управляемыми сорбционно-десорбционными и антимикробными свойствами является одной из наиболее актуальных и активно развивающихся задач современной биомедицинской химии и материаловедения. Интерес к таким системам обусловлен их способностью решать широкий круг прикладных задач, включая направленную доставку лекарственных веществ, локальный контроль инфекционных процессов, создание сенсорных платформ и разработку биосовместимых покрытий. Мезопористые кремнийсодержащие материалы характеризуется высокой удельной поверхностью, развитой системой пор и хорошей биосовместимостью, что делает их удобной платформой для загрузки антимикробных и лекарственных препаратов. Для формирования системы пор в материалах используются различные темплаты – мицеллы поверхностно-активных веществ, наночастицы, полимерные вещества. В качестве шаблонов также возможно использовать клетки микроорганизмов, которые более экологичны и позволяют формировать материалы с развитой пористой структурой с мезо- и макропорами, что позволяет избежать диффузионных затруднений при сорбции и десорбции разветвленных молекул антисептиков.

В ходе работы получены материалы на основе тетраэтоксисилана и метилтриэтоксисилана в объемном соотношении 15:85% в ходе последовательных реакций гидролиза и поликонденсации при pH 6,8, в качестве шаблонов использованы клетки бактерий *Paracoccus yeei* ВКМ В-3302. Также синтезирован материал сравнения без использования микроорганизмов. Полученные образцы отожжены в диапазоне температур 200-1200 °С в токе атмосферного воздуха. В материалы загружено антисептическое соединение – октенидин дигидрохлорид. Свойства полученных композитов изучены сканирующей электронной микроскопией, методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, УФ-спектроскопии, рентгенофазовым анализом и определена антимикробная активность.

Температура отжига влияет на морфологию материалов, что определено сканирующей электронной микроскопией. При использовании клеток бактерий наблюдается формирование на поверхности сфер, сопоставимых с размерами микроорганизмов. Материалы, сформированные без применения шаблонов, характеризуются более гладкой поверхностью. Температуры до 600 °С не приводят к видимым изменениям морфологии образцов, однако при достижении 800 °С отмечается изменение поверхности за счет спекания. Выше этой температуры все материалы становятся более однородными и монолитными, что может сказаться на их десорбционных свойствах. С помощью УФ-спектроскопии показано, что с повышением температуры происходит увеличение количества десорбированного антисептика. Максимальное кумулятивное высвобождение антисептика октенидина характерно для материалов с температурой отжига 800 °С. Дальнейшее повышение температуры обработки приводит к уменьшению значений десорбции. При температуре отжига 800 °С для материала, сформированного с использованием клеток бактерий, происходит переход в состояние α-кристобалита из аморфного диоксида кремния, что показано методом рентгенофазового анализа. Данный эффект достигается совместно с увеличением удельной площади поверхности. Десорбция октенидина из материалов происходит в две стадии – кратковременного быстрого массопереноса и пролонгированного высвобождения, которое подчиняется диффузии Фика. Наибольшая десорбция октенидина (89%) наблюдается для материала, сформированного с использованием клеток бактерий. Кроме того, данный композит характеризуется меньшим значением коэффициента диффузии, что говорит о меньших стерических затруднениях при десорбции октенидина. Также образец, сформированный с использованием бактерий, проявляет большую антимикробную активность относительно фитопатогенных бактерий *Rhodococcus fascians* Ac-1462 и способен поддерживать зону лизиса диаметром 12 мм на протяжении 25 дней. Полученный с использованием клеток микроорганизмов *Paracoccus yeei* ВКМ В-3302 кремнийсодержащий пористый материал обладает длительным антибактериальным эффектом и может найти применение для создания систем доставки лекарств, при создании сорбентов и в качестве носителя катализаторов и антисептиков.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 25-23-00410, https://rscf.ru/project/25-23-00410/.

УДК 678

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕСЕЙ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА С ПОЛИСУЛЬФОНАМИ

Ларионов И.С.[1, 2], Балькаев Д.А.[1], Зимин К.С.[1, 2], Амирова Л.М.[2], Антипин И.С.[1]
[1] Химический институт им. А.М. Бутлерова, КФУ
[2] Институт авиации, наземного транспорта и энергетики, КНИТУ-КАИ им. А.Н. Туполева
E-mail: larionov_igor1999@mail.ru

Ключевые слова: полифениленсульфид, полисульфон, полиэфирсульфон, полифениленсульфон, смесь.

На фоне других полимеров заметно выделяются суперконструкционные материалы, к которым относят полиэфиэфиркетон (ПЭЭК), полифениленсульфид (ПФС), полифениленсульфон (ПФСУ), полиимид (ПИ) и другие. Все они обладают высокими эксплуатационными свойствами и способны выдерживать рабочие температуры более 150 ºС, что обеспечивает им широкие горизонты применений в разных отраслях промышленности. Среди суперконструкционных полимеров особое внимание привлекает ПФС. Его превосходная химическая стойкость, низкая усадка, хорошие механические свойства и термостабильность сделали материал незаменимым при изготовлении прочных изделий, работающих в агрессивных средах. Комплекс уникальных эксплуатационных характеристик ПФС позволили ему стать распространённым сырьем для производства деталей в автомобиле-, авиа-, ракето-, приборостроении и других отраслях. Причем технологичность полимера позволяет изготавливать изделия как литьем под давлением и термокомпрессионным формованием, так и 3D печатью.

Полимерные смеси представляют собой область высокого интереса для исследований. Смешение различных полимеров друг с другом позволяет корректировать их эксплуатационные свойства и, в некоторых случаях, получать материалы, сочетающие лучшие свойства их компонентов. Смеси ПФС со многими полукристаллическими и аморфными полимерами исследуются не одно десятилетие, однако не всем из них уделяется внимание, из-за чего в литературе может быть мало информации о влиянии тех или иных полимеров на свойства итоговой смеси с ПФС. Одной из таких групп полимеров являются полисульфоны.

В данной работе были получены двухкомпонентные смеси ПФС с различным содержанием полисульфона, полиэфирсульфона и полифениленсульфона. Исследованы теплофизические свойства приготовленных смесей методом ДСК, проанализировано влияние концентрации сульфона на температуры стеклования обоих компонентов и температуры плавления/кристаллизации ПФС. Методом ротационной реометрии была определена вязкость смесей. Термомеханические свойства полученных из смесей пленок, включая модуль накоплений и тангенс угла механических потерь, были изучены методом ДМА. Также были исследованы изображения тонких пленок смесей, полученные методом оптической микроскопии в перекрестном поляризованном свете и без него.

По результатам работы был сделан вывод, что ПФС со всеми видами рассмотренных полисульфонов образует взаимно нерастворимые смеси. При этом компоненты смесей оказывают влияние на свойства друг друга, что выражается в изменении температур стеклования, плавления и кристаллизации. Смеси показали ухудшение механических характеристик, в сравнение с чистым ПФС, а также увеличение комплексной вязкости и замедление термоокислительной сшивки ПФС.

УДК 661.965

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ПЕКТИН/NI В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Лебедева Э.М.[1], Низамеева Г.Р.[1, 2], Воробьева В.В.[1], Низамеев И.Р.[1, 2]
[1] Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН
[2] Казанский национальный исследовательский технологический университет
E-mail: elgina.lebed@mail.ru

Ключевые слова: реакция выделения водорода, электрокатализатор, пектин, перенапряжение реакции, никель.

В связи с увеличением численности населения наблюдается рост энергопотребления общества. Традиционные ископаемые виды топлива (нефть, уголь, природный газ) остаются основными источниками энергии. Однако они являются не возобновляемыми энергоносителями и их чрезмерное использование приводит к серьезному истощению мировых запасов. Более того, потребление ископаемого топлива сопровождается загрязнением окружающей среды, связанному с выбросом парниковых газов в атмосферу. В связи с этим остро встает вопрос о поиске и внедрении возобновляемых и альтернативных источников энергии. Среди множества видов энергии водород рассматривается как самый эффективный и перспективный источник энергии благодаря своей экологичности и нулевому выбросу загрязняющих веществ при сгорании. Одним из наиболее экологически чистых и безопасных методов производства водорода является электролиз воды. Однако, основной проблемой данной технологии является необходимость потребления большого количества энергии. На сегодняшний день при реакции выделения водорода (РВВ) используются катализаторы на основе платины, но высокая стоимость металла и ограниченные запасы в природе затрудняют крупномасштабное применение систем электролиза воды. Поэтому создание каталитических систем на основе недорогих и распространенных материалов может стать ключевым фактором для перехода к водородной энергетике. С этой точки зрения, биополимеры и их комплексы с переходными металлами могут рассматриваться как замена платиновым катализаторам, объединяющая такие характеристики, как значительная каталитическая активность, экологичность и экономичность.

Среди переходных металлов особый интерес вызывает никель благодаря низкой стоимости и превосходной каталитической активности. Пектин – природный биополимер, полисахарид, в структуре которого содержатся реакционноспособные и функциональные группы (карбоксильные и гидроксильные). Пектин обладает уникальной способностью образовывать комплексы с переходными металлами, что делает его идеальным в качестве матрицы для разработки каталитических систем.

В данной работе в качестве электрокатализатора РВВ предлагается использовать композитное покрытие из пектина и никеля Пектин/Ni. Исходя из этого, на поверхность стеклоуглеродного (СУ) электрода была нанесена тонкая пектиновая пленка с последующим осаждением поверх полимера металлического никеля. Содержание пектина изменялось в диапазоне 0 до 1 мас.%. Электрокаталитическую активность образцов в отношении РВВ изучали в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке. Рабочим электродом служили СУ электроды, модифицированные Пектин/Ni, электродом сравнения выступал хлоридсеребряный электрод, а вспомогательным – графитовый стержень. Линейные вольтамперные кривые регистрировали в водном растворе 0.5 М H_2SO_4 в бескислородной среде со скоростью сканирования 2 мВ/с.

Полученные результаты показали, что среди исследованных образцов самая низкая каталитическая активность характерна для электрода с содержанием пектина 0.01 мас.%, о чем свидетельствует высокое перенапряжение 311 мВ, необходимое для достижения плотности тока 10 мА/см^2. Это значение наиболее близко к перенапряжению для гладкого никелевого покрытия, которое при той же плотности тока составляет 397 мВ. Катализатор Пектин/Ni с концентрацией биополимера 0.1 мас.% обеспечивает плотность тока РВВ 10 мА/см^2 при минимальном значении перенапряжения 153 мВ, тем самым демонстрируя наилучшую электрокаталитическую активность в отношении РВВ. Пектин/Ni с 0.05 мас.% и 0.2 мас.% достаточно активные катализаторы, обеспечивающие достижение плотности тока 10 мА/см^2 при перенапряжении 189 мВ и 178 мВ, соответственно, однако уступающие составу пектина 0.1 мас.%. Дальнейшее увеличение концентрации пектина до 0.9 мас.% приводит к увеличению перенапряжения до 285 мВ при плотности тока 10 мА/см^2, после чего при содержании пектина 1 мас.% наблюдается некоторое снижение значения перенапряжения до 262 мВ. Однако при данной концентрации нарушается целостность покрытия, что приводит к нестабильности каталитической системы. Таким образом, максимальная каталитическая активность в РВВ достигается при использовании каталитической системы Пектин/Ni с концентрацией пектина 0.1 мас.%.

Благодарность
Исследование выполнено в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

УДК 541.64

СИНТЕЗ РАСТВОРИМЫХ ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ МОСТИКОВЫХ ДИАМИНОВ

Лесин С.А., Цегельская А.Ю., Кузнецов А.А.
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
E-mail: s.lesin@ispm.ru

Ключевые слова: поликонденсация, полиимиды, бензойная кислота.

Полиимиды (ПИ) – гетероцепные полимеры, содержащие в основной полимерной цепи повторяющиеся имидные циклы. Данные циклы обусловливают высокую термическую стабильность, которая является характерной чертой полиимидов. Ароматические полиимиды, как правило, нерастворимы в органических растворителях из-за сильного межцепного взаимодействия, обусловленного дисперсионным и электростатическим взаимодействием имидных циклов вплоть до образования комплексов с переносом заряда, что ограничивает их переработку и препятствует их использованию в качестве пленок, покрытий и газоразделительных мембран. Растворимость ароматических ПИ может быть достигнута путем введения в структуру полимерного звена объемных боковых заместителей, которые снижают межмолекулярное взаимодействие и приводят к увеличению внутреннего объёма.

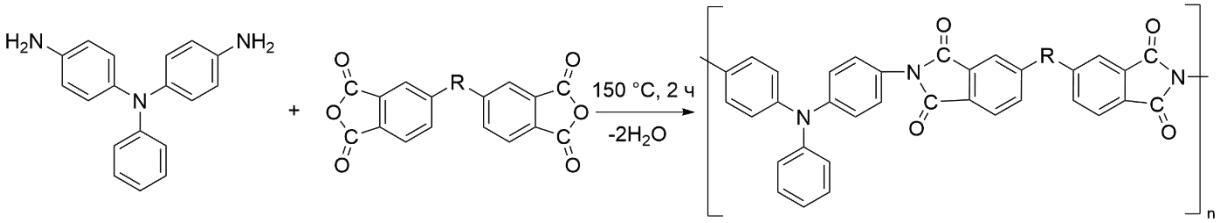


Рисунок 1. Реакция получения полиимида на основе фенилзамещенного диамина

Для синтеза растворимых ПИ был выбран 4,4’-диаминотрифениламин (ДАТФА), содержащий объемный фенильный заместитель. На основе ДАТФА и ряда диангидридов (рисунок 1) методом высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты были синтезированы растворимые в органических растворителях ПИ с температурой стеклования в диапазоне 220-320 °С. Структуру полимеров подтверждали методами ИК и ^{1}Н ЯМР спектроскопии. Значения логарифмической вязкости синтезированных продуктов составляют 0.4-1.4 дл/г, что характеризует их как высокомолекулярные соединения. Путем полива из раствора полимеров в хлороформе были получены прочные гибкие пленки. С помощью термогравиметрического анализа продемонстрирована высокая термостойкость синтезированных ПИ (Т5% составляет 400-450 °С).

Благодарность
Работа выполнена с использованием приборной базы Центра коллективного пользования ИСПМ РАН.
Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, номер темы FFSM-2024-0002.

УДК 541.64:542.954

СВОЙСТВА И СИНТЕЗ ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ 4,4’-ДИИЗОЦИАНАТДИФЕНИЛМЕТАНА ОДНОСТАДИЙНЫМ «ИЗОЦИАНАТНЫМ» МЕТОДОМ

Лисенков К.В., **Солдатова А.Е.**, **Кузнецов А.А.**
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
E-mail: lisenckov.lis@yandex.ru

Ключевые слова: поликонденсация, полиимиды, изоцианаты, диизоцианатдифенилметан.

Ароматические полиимиды – класс полимеров, обладающий обширным комплексом ценных свойств. Данные полимеры являются термо- и теплостойкими материалами, обладают хорошими электроизоляционными свойствами, а также химической и деформационной устойчивостью. Как правило, полиимиды получают двухстадийной поликонденсацией в амидных растворителях, таких как ДМАА, ДМФА, N-метил-2-пирролидон (NMP), с выделением воды в качестве низкомолекулярного побочного продукта. Для синтеза полимеров двухстадийным методом используются ароматические диамины и диангидриды ароматических тетракарбоновых кислот. Однако, существует относительно небольшое количество работ по синтезу полиимидов из изоцианатов и ангидридов. Данный процесс является одностадийным, и он проходит с выделением CO_2 в качестве побочного низкомолекулярного продукта, который сам отводится из реакционной системы, смещая равновесие процесса в сторону образования продуктов реакции. Получение полиимидов «изоцианатным» методом также проводят в амидных высококипящих растворителях при 90-130°C. Процесс ведут от 3 до 24 часов без или с использованием самых различных катализаторов. Так как синтез полиимидов на основе мономеров, содержащих изоцианатные функциональные группы, является одностадийным, удобно получать полностью имидизованные полиимидные лаки без использования стадий термической или химической имидизации полиамидокислот. В данной работе были синтезированы полиимиды на основе нескольких ароматических диангидридов и мономера с изоцианатными функциональными группами. Процесс проводили как без катализатора, так и с использованием триэтиламина в различных концентрациях. На рис. 1 представлена общая схема получения полиимидов на основе 4,4’-диизоцианатдифенилметана (МДИ).

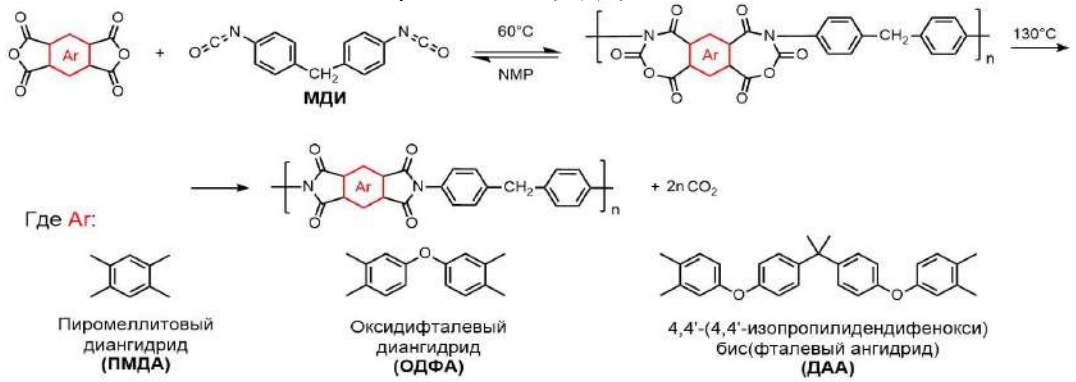


Рисунок 1. Схема синтеза полиимидов на основе диизоцианата и диангидридов тетракарбоновых кислот

Структура полученных полимеров подтверждена методами ^{1}H, ^{13}C ЯМР и ИК-спектроскопии. Исследована растворимость синтезированных полиимидов в различных органических растворителях, молекулярно-массовые характеристики методом ГПХ и термические свойства высокомолекулярных соединений методами ДСК, ТМА и ТГА. Показано, что на ИК-спектрах всех полимеров в области 1720-1780 $см^{-1}$ наблюдается характеристическая двойная полоса поглощения для карбонильной группы в имидном цикле, а также 1370 $см^{-1}$ – колебания связи C-N в имидном цикле, что говорит о получении полимидов из МДИ и всех использованных ароматических диангидридов. Наиболее высокие молекулярные массы полимеров получаются при ведении процесса около 24 часов, однако все полученные полимеры имеют довольно высокие коэффициенты полидисперсности (около 7). Температура стеклования (Tg) исследованных полимеров зависит от «жесткости» структуры используемого диангидрида и для полиимида на основе 4,4′-(4,4′-изопропилидендифенокси)бис-(фталевого ангидрида) составляет 216°C (по ДСК) и 210°C (по ТМА).

Благодарность
Работа выполнена с использованием приборной базы Центра коллективного пользования «Центр исследований полимеров» ИСПМ РАН.
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, номер темы FFSM-2024-0005.

УДК 615.281.9

ПОЛУЧЕНИЕ РАНЕВОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ PNIPAAM С ИНКАПСУЛИРОВАННЫМ ПАПАИНОМ И ЭКСТРАКТОМ ЛИСТЬЕВ БРУСНИКИ

Лобан Ю.И.[1], Федотова Е.В. [1,2], Мостовщикова Д.Н.[2], Криворотов Д.В.[1], Радилов А.С.[1]
[1] Научно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии человека ФМБА России
[2] Национальный исследовательский университет ИТМО
E-mail: youlya-l.loban@yandex.ru

Ключевые слова: PNIPAAM, раневые покрытия, папаин, экстракция

На сегодняшний день актуальной задачей является создание раневых покрытий, которые выполняют не только функцию барьера, но и выступают в качестве биологически активных систем. Ключевыми задачами таких покрытий являются: ускорение регенерации тканей, обеспечение пролонгированной доставки лекарственных средств, поддержание необходимого уровня влажности и абсорбция экссудата.

В данной работе рассматривается возможность использования полимерного патча в качестве раневого покрытия.

Для основы патча был выбран термочувствительный полимер PNIPAAM (поли-N-изопропилакриламид). Нижняя критическая температура растворения материала (LCST) составляет 32°C, что близко к температуре тела человека. Это свойство позволит создать патч, который будет отдавать влагу при контакте с телом, что, в свою очередь, способствует высвобождению действующих веществ, обладающих противовоспалительными, антимикробными и антиоксидантными свойствами, тем самым ускоряя процесс заживления раны. Использование смарт-материалов для основы раневых покрытий является перспективным направлением в регенеративной медицине, так как такие полимеры способны активно реагировать на изменение физико-химических параметров раны (температура, pH), обеспечивают адресную и пролонгированную доставку лекарственных средств, а при перевязке легко удаляются с поверхности кожи, не травмируя эпителий. Совокупность этих свойств позволяет ускорить процесс регенерации, избежать инфицирование ран, снизить частоту перевязок и повысить эффективность лечения.

В качестве действующих веществ были выбраны папаин, а также флавоноиды и фенольные соединения, полученные из листьев брусники с помощью экстракции. Папаин — это протеолитический фермент растительного происхождения, получаемый из млечного сока дынного дерева Carica papaya. Вещество обладает рядом полезных для заживления ран свойств, в том числе некролитическим действием. Папаин способствует разрушению мертвых тканей, не повреждая жизнеспособные клетки. Раневые покрытия с папаином используются не только для заживления рубцов и очищения гранулирующих ран от остатков гнойно-некротических тканей, но и при лечении ожогов IIIа степени. Флавоноиды и фенольные соединения обладают противовоспалительными, антимикробными и антиоксидантными свойствами, а также стимулируют регенерацию тканей.

Было рассмотрено несколько методик экстракции листьев брусники для выделения флавоноидов и фенольных соединений. В качестве экстрагента использовался этиловый спирт в концентрациях 50% и 70%. Было проведено несколько вариантов экстракции с помощью ультразвуковой ванны при разных соотношениях сырье: экстрагент, в разных концентрациях этилового спирта на протяжении разного количества времени в соответствии с патентом RU2816393C1. А также экстракция при нагревании без использования ультразвука. Полученные экстракты были проанализированы с помощью спектрофотометрии. Сравнение результатов показало, что наиболее эффективной методикой с максимальным выходом является экстракция при ультразвуковом воздействии мощностью 120 Вт с частотой 40 кГц при 60°C на протяжении 45-ти минут, массовое соотношение 1:50.

Благодаря предложенному раневому покрытию обеспечивается комплексное лечебное действие на протяжении всех стадий заживления — с момента воспаления и вплоть до профилактики образования рубцовой ткани.

УДК 54.057

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНОЙ ДИСПЕРСИИ, СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ ЗА СЧЕТ СИСТЕМЫ ЭМУЛЬГАТОР И ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

Лобанова К.С., Боброва И.Л., Федорова Е.Э., Вдовина О.С.
Компания Хома
E-mail: Lobanova-k@homa.ru

Ключевые слова: поливинилацетат, поливиниловый спирт, анионный эмульгатор, неионогенный эмульгатор, низковязкая дисперсия.

Клеи на основе поливинилацетатных дисперсий широко известны своим применением в бумажной промышленности для склеивания бумажной и картонной тары, гофрокартона и упаковок из них. Современные высокотехнологичные производства используют высокоскоростные линии с форсуночным нанесением клея, на которых зачастую используются низковязкие поливинилацетатные дисперсии (ПВАД), требующие высокой скорости схватывания материала, что обеспечивается системой стабилизации дисперсий и высокой концентрацией полимера.

Для стабилизации при эмульсионной полимеризации винилацетата традиционно применяются полимерные защитные коллоиды, такие как поливиниловый спирт (ПВС). Для винилацетата известны реакции передачи цепи, за счет чего происходит прививка мономера на реакционные центры ПВС. В результате привитой полимеризации образуется пространственная сетка из молекул ПВС, к которой привит поливинилацетат. О данной структуре свидетельствуют и обычно получаемые большие размеры частиц дисперсий до 1-3 мкм, стабилизированных ПВС, и большие вязкости дисперсий (от 2000 мПа*с). Другим способом стабилизации дисперсии при эмульсионной полимеризации является применение эмульгаторов: ионогенных (преимущественно анионных) и неионогенных. На эмульгаторах получают дисперсии с малым размером частиц. Основным недостатком применения эмульгаторов в случае ПВАД, предназначенной для склеивания бумажной тары, является снижение клеящей способности.

В данном исследовании сообщается о синтезе поливинилацетатной дисперсии с применением комбинированной системы стабилизации за счет системы ПВС и эмульгатор для получения устойчивой дисперсии с низкой вязкостью (ниже 1000 мПа*с) с высокой клеящей способностью к бумажным материалам. Первоначально в качестве защитного коллоида использовался полностью и частично гидролизованные ПВС с разной молекулярной массой для получения заданных значений вязкости. Частично гидролизованные спирты лучше стабилизируют ПВАД, но способствуют формированию дисперсий с большей вязкостью. Установлено, что для стабилизации необходимо более 30% частично гидролизованного спирта с оптимальной концентрацией 6,84% от массы мономера. Однако с ростом доли частично гидролизованных ПВС одновременно увеличивалось время схватывания, параметр, напрямую влияющий на качество склейки бумажного и картонного материала, поскольку частично гидролизованные спирты обладают меньшим сродством к целлюлозе в отличие от полностью гидролизованных ПВС. Получить высококонцентрированную стабилизированную дисперсию с вязкостью ниже 1000 мПа*с с защитным полимерным коллоидом ПВС не удавалось, поскольку в случае снижения вязкости за счет увеличения доли полностью гидролизованных спиртов дисперсия не была стабильной.

Для получения концентрированной низковязкой ПВАД предложена совместная стабилизация частиц полимера за счет системы ПВС, обеспечивающий исходную адгезию клея к бумаге, и анионный эмульгатор, в качестве которого был выбран алкилсульфат натрия. Количество эмульгатора варьировали от 2,5 до 4,2 мас. % от количества мономера, в качестве ПВС была выбрана комбинация полностью и частично гидролизованного спирта в соотношении 80 на 20 с концентрацией ПВС от 2,0 до 5,5% по активному веществу от мономера. Вязкость дисперсии при этом уменьшалась в случае снижения концентрации ПВС и/или роста концентрации анионного эмульгатора вплоть до 490 мПа*с в случае минимального содержания ПВС и максимального содержания алкилсульфата. Основным недостатком полученных дисперсий является длинное время схватывания бумаги – при росте концентрации эмульгатора алкилсульфата и снижения концентрации используемого ПВС время схватывания увеличивалось от 10 до 25 сек.

В качестве альтернативного способа стабилизации дисперсии был применен неионогенный эмульгатор неонол 9-10 и ПВС. Концентрацию неиногенного эмульгатора варьировали от 0,15 до 1,2 мас.% от количества мономера. При этом установлено, что концентрация неонола 9-10 0,15 % в синтезах было недостаточным для стабилизации дисперсии. Стабильность дисперсии достигалась при концентрации эмульгатора от 0,3 % и концентрации ПВС от 3,0 %. Получены низковязкие стабильные дисперсии с динамической вязкостью от 200 до 900 мПа*с. Время схватывания бумаги типа М70 данной дисперсией составляло от 3 до 15 сек в зависимости от соотношения ПАВ и ПВС, наилучший результат получен при концентрации неонола 9-10 0,65% и 5% ПВС от количества мономера. Также показано, что дисперсии, синтезированные с системой ПВС и ПАВ более стабильны, чем ПВАД, стабилизированные только за счет ПВС, поскольку менее склонны к седиментации, что подтверждено методом центрифугирования.

УДК 675.92.022

РАЗРАБОТКА ПВХ-ПЛАСТИЗОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ РАЗЛИЧНЫЕ ВТОРИЧНЫЕ ПЛАСТИФИКАТОРЫ, ДЛЯ ПОКРЫТИЙ ТЕНТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Лотоцкий Н.Р., Коваленко Г.М.
Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина
E-mail: kick119311@yandex.ru

Ключевые слова: искусственная кожа, тентовые материалы, поливинилхлорид, вторичный пластификатор, ПВХ-пластизоли, желирование.

Тентовые материалы на основе ПВХ представляют собой композитные изделия заданной многослойной структуры, регламентируемые государственным стандартом ГОСТ 29151-91. Наиболее часто их основу составляет полиэфирная ткань, выступающая в роли армирующей сетки, на которую наносят поливинилхлоридное покрытие, а также отделочное лаковое для придания материалу дополнительных защитных свойств.

Тенты используются для изготовления укрывных чехлов для транспорта, навесов, палаток, при строительстве торговых и выставочных павильонов, в производстве рекламных баннеров, автотранспорта, водоплавающих конструкций и др. Благодаря многослойной структуре и возможности модификации слоёв эти материалы обладают рядом уникальных эксплуатационных свойств. К ним относятся высокая прочность на разрыв, устойчивость к истиранию и атмосферным воздействиям, водонепроницаемость, воздухонепроницаемость, а также стойкость к плесени и воздействию химических агрессивных веществ. Такие материалы демонстрируют эластичность при относительно низком весе, что облегчает их монтаж и транспортировку.

Достижение перечисленного комплекса свойств достигается за счёт направленной разработки рецептуры ПВХ-композиции, в связи с чем оптимальным представляется использование смесей пластификаторов. В настоящее время стандартом в производстве тентовых материалов является применение диизононилфталата (ДИНФ) в качестве первичного пластификатора. Однако, введение одного или нескольких вторичных пластификаторов в различных количествах позволяет не только влиять на параметры переработки ПВХ-композиции, но и на морозостойкость готового материала.

Цель работы – разработка ПВХ-пластизолей, содержащих пластификаторы на основе эфиров адипиновой кислоты, для получения покрытий тентовых материалов.

Объектами исследования являлись следующие компоненты: ПВХ микросуспензионный (ПВХ-МС) марки 372NF (ТУ 20.16.30-007-83385954-2018, «Русвинил», Россия), пластификатор диизононилфталат (ДИНФ) (ТУ 2493-005-78136798-2009, «Рошальский завод пластификаторов», Россия), пластификатор диизонониладипинат (ДИНА) (производитель «Рошальский завод пластификаторов», Россия), пластификатор диоктиладипинат (ДОА) (производитель АО «СИБУР-Нефтехим», Россия), термостабилизатор «LF-1319» (производитель «Jiangsu Uniwel Chemistry Co., Ltd», Китай).

В работе определена совместимость вторичных пластификаторов с ПВХ, их влияние на реологические свойства пластизолей, определены физико-механические показатели плёночных образцов и влияние сочетаний пластификаторов на их склонность к миграции.

Показано, что ДОА и ДИНА обладают меньшей совместимостью с ПВХ по сравнению с ДИНФ, однако их совместное использование снижает миграцию пластификаторов и позволяет регулировать вязкость композиций. Снижение миграционной способности смеси пластификаторов предположительно происходит вследствие синергического эффекта между первичными и вторичными пластификаторами, который может быть обусловлен более эффективной упаковкой и уменьшением свободного объёма при определённом соотношении пластификаторов, что ограничивает их диффузию из готового изделия.

Установлено, что при 60 масс.ч ДИНФ более выраженное снижение вязкости обеспечивает ДОА, а при 70 масс.ч. – ДИНА, что связано с изменением механизма пластификации в зависимости от насыщенности системы пластификатором.

Выявлено, что показатели разрывной нагрузки и удлинения при разрыве преимущественно снижаются с увеличением содержания вторичного пластификатора. Однако, в случае разработки композиций в реальном производстве далее необходимо изучать влияние различных добавок (промоутеров адгезии, наполнителей), которые будут приводить к увеличению прочностных показателей.

УДК 541.64: 547.458

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ИНЪЕКЦИОННЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ ЖЕЛАТИН-ПОЛИ(*N*-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИД)

Лунева О.В. [1], Багрий И.В. [1], Сивцов Е.В. [2], Ибрагимова В.О. [1], Нащекина Ю.А.[3], Коржикова-Влах Е.Г. [1]
[1]*Филиал Петербургского института ядерной физики им. Б. П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт» — Институт высокомолекулярных соединений*
[2]*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)*
[3]*Институт цитологии РАН*

Ключевые слова: регенеративная медицина, полимеры, поли(N-изопропилакриламид), желатин, гидрогели, термочувствительность, системы доставки лекарств.

В современной биомедицине инъекционные гидрогели рассматриваются как перспективная альтернатива традиционным методам доставки лекарственных препаратов. Одним из типов таких гидрогелей являются системы, основанные на механизме термочувствительного гелеобразования. При комнатной температуре данные системы остаются в жидком или мягком гелеобразном состоянии, что позволяет их легко вводить через тонкую иглу в труднодоступные участки тела. Однако при температуре тела, вследствие контакта с тканями организма, материалы затвердевают, формируя стабильную трехмерную сеть. Эта уникальная особенность делает их идеальными кандидатами для минимально инвазивной медицины, поскольку они обеспечивают локальную доставку лекарств или клеток, заполняя дефекты тканей любой формы без необходимости хирургического вмешательства или последующего удаления носителя, обеспечивая контролируемое локальное высвобождение активных веществ непосредственно в повреждённые участки организма. Среди существующих термочувствительных систем существенно выделяются гидрогели, содержащие в своем составе, поли(N-изопропилакриламид) (PNIPAM), который в водном микроокружении при температуре тела человека (32–34 ºС) переходит из растворенного состояния в гелеобразное.

В рамках настоящей работы было предложено получение термочувствительных инъекционных гидрогелей на основе метакрилированного желатина (GelMA) и PNIPAM, путем прививки цепей PNIPAM к GelMA в условиях фотоинициируемой полимеризации мономера (NIPAM) в водной среде в присутствии фотоинициатора I типа. В данном случае, GelMA выступает как биосовместимый и биодеградируемый компонент с хорошей адгезией к тканям и способностью поддерживать клеточную пролиферацию, а PNIPAM обеспечивает температурно-зависимое гелеобразование за счёт фазового перехода выше нижней критической температуры растворения (НКТР). Такой подход позволил получить имплантируемые мягкие материалы, в том числе, пригодные для эффективной локальной доставки лекарств и регенерации тканей.

Образцы гидрогелей GelMA-PNIPAM были получены в условиях вариации состава полимеризационной смеси и охарактеризованы с применением комплекса физико-химических и физико-механических методов. В частности, состав сополимера и морфология гидрогеля в сухом состоянии были исследованы методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Реологические методы позволили оценить механические свойства гидрогелей и достоверно подтвердить проявление термочувствительности при изменении температуры в диапазоне от 20 ºС до 40 ºС. Дополнительно была осуществлена загрузка антибактериальной субстанции широкого спектра действия – моксифлоксацина (МОКС) в матрицу наиболее оптимального по составу гидрогеля и исследована кинетика высвобождения лекарства в буферных средах с pH = 7.4 и 5.8, а также при температурах выше (40 ºС) и ниже (20 ºС) НКТР. На основе собранных экспериментальных данных построены зависимости кумулятивного высвобождения МОКС от времени, которые были обработаны с использованием различных математических моделей для установления механизма высвобождения в зависимости от pH среды и температуры. Биологическая совместимость полученных гидрогелей подтверждена *in vitro* с использованием фибробластов кожи человек ка (МТТ-тест, 72 ч).

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект РНФ № 25-73-00379).

УДК 66.095.26

ПРОБЛЕМА МИКРОПЛАСТИКА В ПРЕСНОВОДНЫХ СИСТЕМАХ РОССИИ

Львова Е.А., Поздняков А.С.
ФИЦ Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН
E-mail: lvovaea@irioch.irk.ru

Ключевые слова: микропластик, пресноводные системы, мониторинг.

Полимеры составляют основу современной цивилизации, поэтому создание новых пластиков является закономерным этапом дальнейшего развития. Однако колоссальный рост объемов производства, низкий уровень переработки, а также отсутствие безопасной утилизации пластиковых отходов привели к накоплению микропластика (МП) — частиц размером менее 5 мм, ставших объектом пристального внимания научного сообщества. Это обусловлено потенциальным негативным влиянием МП на экосистемы, а также риском возникновения глобальных угроз.

Цель настоящей работы заключается в проведении анализа существующих исследований МП в пресноводных системах России, которые остаются недостаточно изученными в отношении данной проблемы.

Выявлены проблемы количественного анализа МП в водных системах, обусловленная динамической нестабильностью физико-химических свойств частиц. МП ведет себя как многофазная система, характеристики которой непрерывно меняются в процессе переноса и перераспределения в водном потоке, формируя зоны аккумуляции загрязнения. В результате любая проба представляет собой «мгновенный снимок» в конкретной точке, что создает существенные погрешности при использовании стандартных методов мониторинга.

Соотнесение результатов исследований представляет значимую проблему, поскольку в большинстве работ наблюдаются методологические несоответствия. Авторы часто не учитывают МП размером менее 300 мкм, проводят отбор проб преимущественно с поверхности объекта (без учета водной толщи). Кроме того, в работах преобладает ограниченная пространственная повторность (чаще всего данные собирали в одной точке), а также применяют методики, приводящие к потерям полимеров при пробоподготовке, все это препятствует объективной оценке содержания МП в водных системах.

Количество определенного микропластика различается в разных водных объектах, от единиц до сотен и тысяч частиц в 1 $м^3$ воды или 1 кг сухого веса донных отложений. Большинство обнаруженных частиц присутствует в водных системах в виде волокон и фрагментов полиэтилена, полипропилена, а также полиэтилентерефталата, что подтверждается методами ИК-Фурье и Рамановской спектроскопии. В ряде исследований химический состав МП не анализировался.

Сделан вывод, что необходимо преодолеть существующие методологические ограничения и перейти к стандартизированным стратегиям мониторинга, которые будут включать многоглубинный и круглогодичный отбор проб, а также внедрять методики учета размерных фракций (в том числе менее 300 мкм) с обязательной валидацией данных.

УДК 631.812.12

ПОЛУЧЕНИЕ И АПРОБАЦИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Любимова Н.А., Баматов И.М., Трешкин И.А.
Почвенный институт имени В.В. Докучаева
E-mail: n.nemygina@gmail.com

Ключевые слова: поливиниловый спирт (ПВС), полимер-модифицированные удобрения (ПМУ), сложные удобрения, почва.

Поливиниловый спирт (ПВС) – это синтетический водорастворимый полимер, обладающий высокой прочностью и способный образовывать пленки и гидрогели. Кроме того, ПВС совместим с живыми тканями и организмами, а его токсичность остается на низком уровне. Благодаря своим свойствам этот полимер нашел широкое применение в медицине, фармацевтике, в производстве упаковочных материалов, а также во многих других областях промышленности. Сельское хозяйство – это еще одна область, в которой биоразлагаемые полимеры, в числе которых и ПВС, стали благоприятной альтернативой традиционным пластиковым материалам. Так ПВС используется для получения мульчирующих пленок, покрытий для семян и удобрений пролонгированного действия с медленным и контролируемым высвобождением.

Данная работа посвящена исследованию ПВС-модифицированных NPK-удобрений матричного типа при возделывании яровой пшеницы на дерново-подзолистой легкосуглинистой почве в лабораторных условиях. Для получения полимер-модифицированного удобрения (ПМУ) использовали сложное удобрение (азофоска, NPK 16:16:16) и лимонную кислоту (ЛК). В процессе модификации варьировалась концентрация ПВС, в результате чего было получено три варианта ПМУ: 3% ПВС + ЛК, 7% ПВС + ЛК, 10% ПВС + ЛК. Опыт по влиянию ПМУ на продуктивность яровой пшеницы сорта Злата был проведен в искусственных условиях климатической камеры СК-ВИМ-8.8. Помимо вариантов с ПВС также были использованы традиционная азофоска (NPK 16:16:16) и коммерческий аналог (ТМ Osmocote). Кроме того, в работе был предусмотрен вариант без удобрений (контроль). Концентрацию питательных веществ, высвобождаемых из ПМУ в почву, измеряли кондуктометрическим методом (ЕС-метрия). Эффективность ПМУ оценивали по биометрическим параметрам растений, продуктивности и качеству полученного зерна и соломы.

Согласно данным ЕС-метрии максимальный пик электропроводности (1,02-2,26 мСм/см) был отмечен на 12 день эксперимента. При этом в вариантах с ПВС пиковые значения снизились на 40 – 55% по сравнению с вариантом применения традиционного NPK, что свидетельствует о снижении непроизводственных потерь удобрений. Вероятно, такой резкий скачок значений удельной электропроводности связан с растворением внешнего слоя удобрения, так как в дальнейшем уровни ЕС выровнялись и не имели резких колебаний. Биометрический анализ растений пшеницы показал, что форма высвобождения элементов питания играет решающую роль в формировании роста растений и устойчивости физиологических процессов на протяжении вегетационного цикла. Так в вариантах 3% ПВС + ЛК, 7% ПВС + ЛК, 10% ПВС + ЛК, а также Osmocote рост растений устойчивый, линейный и физиологически выровненный в течение всего вегетационного периода за счет равномерного высвобождения питательных веществ. Тогда как при использовании азофоски рост растений характеризуется быстрым стартовым пиком и последующим спадом. В искусственных условиях фитотрона урожайность пшеницы показала прямую зависимость от концентрации полимера: чем выше концентрация, тем выше урожайность. В контрольном варианте продуктивность пшеницы составила 5,3 г/контейнер. Тогда как максимальная продуктивность 22,4 г/контейнер с математически достоверной прибавкой 17,1 г/контейнер относительно контроля была получена на варианте 10% ПВС + ЛК. Osmocote обеспечил продуктивность в 13,5 г/контейнер и прибавку в размере 8,15 г/контейнер. Варианты с NPK и 3% ПВС +ЛК имели близкие показатели – 19,3 и 19,0 г/контейнер соответственно, что указывает на малую эффективность низких концентраций ПВС. Максимальное количество соломы было на варианте с традиционными удобрениями – 50,1 г/контейнер. Зеленая масса на вариантах с ПВС также увеличивалась, но в меньших пропорциях и в зависимости от концентрации ПВС. С увеличением концентрации увеличивалась и масса растений с 44,0 до 49,8 г/контейнер, что математически значимо относительно контрольного варианта без удобрений (35,8 г/контейнер). Биомасса на варианте с Osmocote не значительно превышала контрольного значения – 40,8 г/контейнер. Таким образом, ПВС в сочетании с лимонной кислотой является эффективной основой для получения удобрений пролонгированного действия, обеспечивающих контролируемое высвобождение элементов питания и повышение их усвоения растениями.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФГБНУ ФИЦ «Почвенный институт им. В. В. Докучаева» (тема FGUR-2025-0012).

УДК 004.942:519.876.5:544.169

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МИКРО- И НАНОПЛАСТИКА: АКУТАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ И НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ИХ РЕШЕНИЮ

Люлин С.В.[1,2], Форер В.Д.[1], Денисова Н.В.[1], Добровский А.Ю.[1], Kenny J.M.[1,3], Волгин И.В.[1]
[1] Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого
[2] Санкт-Петербургский государственный университет
[3] European Centre for Nanostructured Polymers
E-mail: sergey.v.lyulin@gmail.com

Ключевые слова: микропластик, нанопластик, пестициды, бисфенол А, адсорбция, десорбция, компьютерное моделирование.

Проблема загрязнения окружающей среды в последние годы вызывает все большее общественное внимание. Одним из основных факторов такого загрязнения является микропластик (МП), представляющий собой частицы полимерных материалов, характерный размер которых не превышает 5 мм. В естественной среде такие частицы подвержены воздействию множества внешних факторов, что приводит к их старению и деградации. При этом происходит постепенное изменение их химической структуры и размеров, в результате чего повышается адсорбционная емкость частиц МП в отношении различных загрязняющих веществ, увеличивается интенсивность высвобождения из них фрагментов полимера, а также модифицирующих добавок. На сегодняшний день экспериментальное исследование молекулярных механизмов, определяющих данные процессы, является сложной задачей из-за необходимости их исследования на наномасштабе. Тем не менее, такое изучение возможно с применением метода полноатомной молекулярной динамики (МД). В данной работе метод МД использован для детального изучения частиц МП трех наиболее распространенных коммерческих полимеров – полиэтилена (ПЭ), полистирола (ПС) и поливинилхлорида (ПВХ). В ходе исследования рассмотрены наноразмерные полимерные плёнки и сферические частицы, представляющие собой эффективные модели микро- и нанопластика, и выполнено их моделирование на микросекундном диапазоне времен в водной среде, в том числе, в присутствии загрязнителей.

Для систем на основе ПЭ оценена стабильность и характерные сценарии фрагментации частиц микро- и нанопластика в водной среде в зависимости от степени старения полимера. Показано, что с увеличением степени старения полимера, моделируемого путем его фрагментации и введения в структуру макромолекул кислородсодержащих функциональных групп, наблюдается десорбция отдельных цепей или их фрагментов. При этом характерное время десорбции уменьшается по зависимости, близкой к экспоненциальной, а модификация частиц гидроксильными (OH) группами приводит к более медленной деградации по сравнению с карбонильными (CO) группами. Для систем на основе ПВХ охарактеризованы процессы выщелачивания бисфенола А в водную среду. Установлено, что часть молекул бисфенола А способна мигрировать к межфазной области вода/полимер и десорбироваться в водную среду, тогда как другие молекулы остаются внутри полимерной матрицы и образуют агрегаты, что качественно соответствует известным экспериментальным данным.

Для систем на основе ПС проведена оценена стабильности адсорбции различных пестицидов в зависимости от размера частиц нанопластика. Полученные результаты свидетельствуют о стабильной адсорбции пестицидов на частицах диаметром более 5 нм, но экспоненциальном спаде характерного времени адсорбции при уменьшении их диаметра. Кроме того, показано, что размер частиц имеет важное значение в определении эффективности связывания полимера с конкретными загрязнителями.

Полученные данные демонстрируют широкие возможности метода МД для прямого исследования молекулярных механизмов, определяющих поведение микро- и нанопластика в водной среде, в зависимости от размера частиц, типа полимера и степени его старения.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2025-016, Мегагрант).

УДК 678

НИЗКОВЯЗКИЕ РАСТВОРЫ ПАН В N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДЕ: МОРФОЛОГИЯ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Коршунов А., Виноградов М., Макаров Г., Пальчикова Е.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
E-mail: gogosha.m@yandex.ru

Ключевые слова: Полиакрилонитрил, N-метилморфолин-N-оксид, низкоконцентрированные растворы, вязкость, морфология растворов, стабильность растворов.

Известно, что структура полиакрилонитрила (ПАН) и его сополимеров ограничивает круг его прямых растворителей. Для получения формовочных растворов ПАН часто используют апротонные высокополярные растворители, например, ДМСО, ДМФА, ДМАА и др. Ранее нами было показано, что использование N-метилморфолин-N-оксид (NMMO) позволяет получать концентрированные растворы ПАН с концентрацией полимера до 55%. Принципиальным отличием получения растворов ПАН в NMMO от других полярных растворителей является использование твердофазного растворителя с долей влаги не более 13% (моногидратная форма). Для получения однородных растворов рекомендуется предварительно активировать систему в условиях всестороннего сжатия и сдвиговых деформаций (по принципу активирования твердофазных целлюлозных предрастворов). При нагревании активированных систем NMMO плавится и растворяет ПАН. Время получения раствора не превышает 5-10 минут. Однако высокая температура получения растворов инициирует химические превращения в ПАН, что влияет на вязкоупругое поведение прядильных растворов. При температурах выше 120°C химические превращения ПАН развиваются с большей скоростью. Отсюда для приготовления раствора предпочтительны более мягкие условия, которые позволяют контролировать свойства полимера.

Поскольку для формования растворов ПАН сухо-мокрым способом рекомендуемая вязкость находится в области 10^2-10^3 Па*с, что соответствует 30% содержанию полимера в NMMO. Реологическое поведение таких растворов было подробно описано в литературе. Для формирования аэрогелей используют менее концентрированные системы. Для таких растворов вязкие и упругие свойства еще не исследовали. Поэтому основной целью данной работы стало исследование вязкоупругих свойств растворов ПАН в NMMO, где доля полимера в системе не превышает 15%. Выявлено, что все полученные растворы имеют вязкость от 10^{-2} до 10^0 Па*с (при T=120°C). Растворы с концентрацией ПАН до 10% характеризуются ньютоновским поведением во всем диапазоне скоростей сдвига. При доле ПАН более 10% ньютоновская область на кривых течения не наблюдается, а с увеличением скорости сдвига наблюдается плавное снижение вязкости. Показано, что при температуре со временем вязкость растворов увеличивается. При введение большего количества ПАН в систему рост вязкости усиливается. По всей видимости химические превращения (циклизация) выявленные для растворов ПАН в NMMO протекают и в низкоконцентрированных системах, а их интенсивность определяется количеством полимера. Увеличение комплексной вязкости начинается примерно с 10 минуты при постоянной частоте (1 Гц). Для растворов с долей ПАН <15% вязкие свойства доминируют над упругими во всем диапазоне частот, т.е. ведут себя как вязкие жидкости. С увеличением частоты деформирования точка кроссовера не проявляется.

Выявленные реологические особенности поведения растворов ПАН в NMMO позволяют выбрать диапазон переработки низковязких растворов в аэрогели. Увеличение вязкости растворов и образующаяся новая структура в системе возможно позволят сформировать каркас будущего аэрогеля после выделения полимерной фазы при коагуляции.

Благодарность
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 25-23-01077, https://rscf.ru/project/25-23-01077/).

УДК 543.062

ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК SiC ВОЛОКНА И ЕГО ПРЕКУРСОРОВ

Макаров Ф.В., Глебов А.В., Глебова Е.М., Захаров Р.Г., Пономаренко А.П., Шкуропатов А.В., Жигалов Д.В., Воробьев А.А., Осипов И.С., Шитова Е.С., Литовченко Н.А., Кузнецов Д.В., Антиа А.В., Кожева Д.А.

Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
E-mail: FeVMakarov@bochvar.ru

Ключевые слова: волокно, карбид кремния, поликарбосилан.

Карбидокремниевые (SiC) волокна – это перспективный материал с высокой термостойкостью, прочностью и химической устойчивостью. Благодаря сочетанию этих свойств волокна находят применение в самых требовательных отраслях, где традиционные материалы не справляются с экстремальными условиями эксплуатации. Так в атомной промышленности он рассматривается как армирующий компонент композиционных оболочек твэлов взамен традиционным сплавам на основе циркония. Керамические волокна также являются ключевым компонентом в аэрокосмической промышленности в качестве сырья для создания камер сгорания, соплел и лопаток турбин, а также в автомобилестроении и элементов промышленного оборудования.

Основные производители коммерческих волокон UBE Industries (Япония), Nippon Carbon Co. В России разработкой технологии ведут АО «ВНИИНМ», АО «ГНИИХТЭОС» и АО «Композит».

SiC волокна получают методом расплавного формования кремнийорганических полимеров на основе поликарбосилана, последующей окислительной или электронной сшивкой полимера и пиролиз. В АО «ВНИИНМ» в качестве основного прекурсора рассматривается поликарбосилан, модифицированный металлами Al, Y, Zr, Mg, Ta, Hf. На качество и характеристики керамического SiC волокна значительное влияние оказывают такие параметры как содержание кислорода и свободного углерода, соотношение содержания углерода к кремнию, размер зерна SiC, прочность, термостойкость и др.

В данной работе оценивается применимость различных методик определения состава волокна и результаты физико-химического анализа. Были изготовлены экспериментальные SiC волокна следующих составов: SiC(Ta), SiC(Hf), SiC(AlYMg), SiC(AlYZr), SiC(Zr). Окислительную сшивку проводили на воздухе, а карбидизацию в атмосфере аргона и смеси аргона с водородом при различных температурах.

Использование метода ЯМР ВМУ на ядрах 29Si показало, что данный метод подходит для качественного сравнения образцов со значительным содержанием кислорода, однако не подходит для количественной оценки содержания кислорода, особенно при низком содержании. Установлено, что повышение температуры карбидизации способствует снижению содержание кислорода. Так в волокнах SiC(AlYMg) атомное соотношение O/Si снизилось с 1,19 до 0, в волокне SiC(Ta) с 1,34 до 0 и в волокне SiC(Hf) с 0,62 до 0. Содержание кислорода в волокне сравнения Hi Nicolon Type S составило 0. Карбидизация в атмосфере водорода приводила как к повышению, так и снижению содержания примеси кислорода.

Метод инфракрасной спектроскопии был использован для оценки содержания Si-O связей в волокне. Наиболее характерной полосой поглощения связи Si-O является полоса в области 1094-1106 $см^{-1}$, однако в значительной части объектов она приходится на плечо более интенсивных сигналов, что затрудняет как качественный, так и количественный анализ кислородсодержащих структурных.

Широкое распространение имеет метод рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии. Он позволяет хорошо проводить оценку содержания модифицирующих элементов в волокне. Элементы с порядковым номером менее 11 дают слабый сигнал по отношению к уровню поглощения образца.

Определение элементного состава волокон с помощью электронного сканирующего микроскопа, оснащенного энергодисперсионным детектором показал, что при карбидизации волокна в восстановительной атмосфере атомарное соотношение C/Si снижается в некоторых образцах до 1,1 SiC(AlYMg), SiC(AlYZr). Данный метод хорошо подходит для определения содержания модифицирующих добавок и плохо для легких элементов, таких как O и C.

Показано, что один из наиболее точных методов определения содержания кислорода в волокне является инфракрасно-абсорбционный метод. Он основан на восстановительном плавлении навески в потоке инертного газа-носителя – гелия. Измерение массовой доли кислорода в исследуемом волокне выполняли методом инфракрасной абсорбции в инфракрасной ячейке. Определено, что наименьшее содержание кислорода получены для SiC(Ta) 0,31 мас. % и SiC(AlYMg) 0,61 мас. % карбидизированных в атмосфере Ar, в свою очередь у тестового образца коммерческих волокон марки Hi Nicolon Type S содержание кислорода составило 0,52 мас. %.

Методом рентгеновской дифракции установлено, что высокотемпературная обработка способствует переходу от аморфной фазы к поликристаллической структуре. Металлы Zr, Hf, Ta препятствуют росту зерен SiC, повышают окислительную стойкость и жаропрочность волокон.

УДК 678

ВЫБОР СОСТАВА ПРЕДВАРИТЕЛЬНО СШИТЫХ ГЕЛЕВЫХ ЧАСТИЦ ДЛЯ ВПП И ГЛУШЕНИЯ СКВАЖИН С УЧЁТОМ ТЕРМОБАРИЧЕСКИХ И ГИДРОХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ПЛАСТА

Макарова В.А., Мустафин А.З., Павельев Р.С.
Казанский (Приволжский) федеральный университет
E-mail: Makarovava2003@yandex.ru

Ключевые слова: предварительно сшитые гелевые частицы, выравнивание профиля приемистости пласта, глушение скважин.

Технология применения предварительно сшитых гелевых частиц (PPG - Preformed Particle Gel particles) является перспективным направлением для выравнивания профиля приёмистости пласта (ВПП) и глушения скважин. Это химически сшитые сополимеры, способные многократно набухать в водной среде и блокировать высокопроницаемые каналы, перенаправляя фильтрационный поток в нефтенасыщенные зоны (выравнивание профиля приёмистости пласта, ВПП) либо временно изолировать пласт при ремонтных операциях (глушение скважин). С химической точки зрения PPG представляют собой трёхмерную полимерную сетку, получаемую радикальной сополимеризацией гидрофильных виниловых мономеров - акриловой кислоты (АА) и акриламида (АМ) - в присутствии бифункционального сшивающего агента (N,N′- метиленбисакриламид) и инициатора (персульфат аммония). Набухание такой сетки в воде определяется балансом осмотического давления противоионов внутри геля и упругости полимерных цепей (теория Флори - Ренера), а её устойчивость в пластовых условиях -химической природой функциональных групп мономерных звеньев. Ключевая проблема состоит в том, что пластовые условия крайне разнообразны: температуры варьируются от 25 до 100 °C и выше, а минерализация попутных вод достигает 200 - 300 г/л при значительном содержании двухвалентных катионов. Эти факторы критически влияют на структуру и свойства полимерной сетки, поэтому подбор состава PPG под конкретные условия - самостоятельная физико-химическая задача.

Целью работы являлся синтез предварительно сшитых полимерных гелевых частиц, сохраняющих функциональные свойства в широком диапазоне пластовых условий -при температурах от 25 до 80 °C и минерализации водной среды до 200 г/л, - а также исследование влияния этих параметров на абсорбционную ёмкость и долгосрочную стабильность полученных образцов в зависимости от химической природы мономерных звеньев.

В ходе работы были синтезированы несколько образцов с различным соотношением мономеров - акриловой кислоты (АА) и акриламида (АМ). Для полученных образцов проведены экспериментальные исследования, направленные на определение коэффициента набухания и долгосрочной стабильности гелевых частиц в диапазоне температур 25 - 80 °C, а также в модели воды с минерализацией до 200 г/л.

Измерения показали, что абсорбционная ёмкость обоих типов частиц снижается с ростом минерализации по экспоненциальному закону. Данная зависимость объясняется взаимодействием ионов солевого раствора с гидрофильными группами полимера: ионы Na^+ нейтрализуют заряд карбоксилатных групп $-COO^-$, устраняя осмотическую движущую силу набухания, тогда как двухвалентные ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} образуют ионные мостики между соседними цепями, создавая дополнительную сшивку. При этом частицы на основе АМ во всём диапазоне степени минерализации набухают значительно сильнее ($К_{наб} \approx 44$ -53 г/г в пресной воде), так как нейтральная амидная группа - $CONH_2$ практически не взаимодействует с катионами соли в отличие от заряженной - COO^- в АА.

При повышении температуры коэффициент набухаемости всех образцов возрастал, что связано с ускорением диффузии воды в полимерную сетку и ростом подвижности цепных сегментов. Увеличение доли АМ в составе частиц повышало набухаемость при всех температурах независимо от минерализации, подтверждая определяющую роль химической природы мономера.

По показателю долгосрочной стабильности частицы на основе АА разрушались медленнее при всех исследованных условиях, и чем выше была температура, тем быстрее разрушались все образцы. Зафиксированное замедление разрушения при высокой минерализации (200 г/л) вызвано тем же механизмом ионной «подшивки»: избыток Ca^{2+} уплотняет структуру геля дополнительными мостиками, снижая одновременно набухаемость и скорость деструкции.

Таким образом, АМ обеспечивает высокую абсорбционную ёмкость и контролируемое саморазрушение, что оптимально для задач глушения скважин, АА отличается долгосрочной стабильностью в высокоминерализованных условиях, что предпочтительно для ВПП. Варьирование соотношения мономеров, сшивателей и модификаторов позволяет целенаправленно регулировать свойства PPG применительно к конкретным пластовым условиям и задачам.

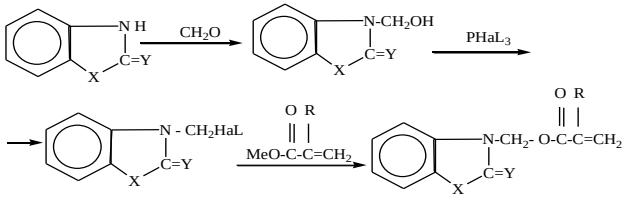
УДК 541.6

ПРОЦЕССЫ ВОВЛЕЧЕНИЯ МОНОМЕРОВ И (СО)ПОЛИМЕРОВ В РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Малкандуев Ю.А.[1], Джалилов А.Т.[2]
[1] Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
[2] ГУП «Ташкентский институт химической технологии»
E-mail: malkanduev@mail.ru

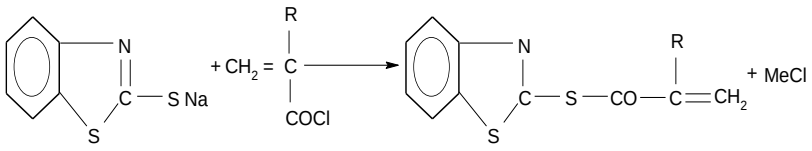
Ключевые слова: процессы, мономер, полимер, сополимеры, свойства.

При взаимодействии полимеров винилбензилгалогенидов как с гетероциклическими, так и алифатическими третичными аминами при низких температурах в органической среде протекает процесс аминирования. Это обусловлено как большой реакционной способностью атомов галогена винилбензилгалогенида, так и высокой нуклеофильностью третичного амина. В качестве аминов рассматриваются триметиламин, триэтиламин, диметилмоноэтаноламин, диметиланалин, пиридин, хинолин. Аминирование триметиламином протекает с большой скоростью, при этом степень превращения выше и полученные полиэлектролиты обладают высокой обменной емкостью. Высокомолекулярные соединения, содержащие реакционноспособные группы, широко применяются в процессе химического превращения полимеров с целью модификации свойств и улучшения эксплуатационных характеристик изделий. В процессе исследования установлено, что при взаимодействии сополимеров α-галоген(мет)акриловых кислот с N-винилпирролидоном с участием аминирующих агентов, такими, как триметиламин, пиридин, триэтиламин, при низкой температуре в органической среде протекает процесс аминирования, в результате которого образуются водорастворимые продукты. Гетероциклические соединения с конденсированными ядрами, содержащими атомы азота, кислорода и серы (в частности, бензтиазолы, бензоксазолы и бензотриазолы), обладающие термо- и светостабилизирующими свойствами, находят широкое применение в производстве полимеров с улучшенными эксплуатационными свойствами. Поэтому синтез высокоэффективных мономерных стабилизаторов, содержащих гетероциклические группы и исследование их гомо- и сополимеризацию с виниловыми мономерами представляет определений научный и практический интерес. Например, при взаимодействии 2-меркаптобензтиазола с метакрилилхлоридом в условиях реакции Шатен-Баумана получается насыщенная 2-метил-3(2-меркаптобензтиазол)пропионовая кислота. Исходя из этого, синтезированы 2-тиобензтиазолметакрилат взаимодействием щелочнометаллической соли 2-меркаптобензтиазола с (мет)акрилоилхлоридом в гетерогенной среде в присутствии безводного органического растворителя. С целью синтеза (мет)акриловых мономеров доступными методами получены по реакции Манниха ряд N-метилольных производных гетероциклических соединений – мономеры на основе 2-меркаптобензтиазола, 2-оксибензтиазола, 2-меркаптобензоксазола, бензоксазолона и их производные по схеме:



R=H, CH_3; X= S, O; Y=O, S ; Hal= Cl, Br ; Me =K, Na

Представляет, также, интерес получение и исследование металлосодержащих мономерных комплексов на основе синтезированных мономеров и полимеров, каждое повторяющееся звено которых содержит эквивалент металла. Комплексообразование винилбензотриазолов с хлоридами переходных металлов изучено достаточно подробно. Показано, что при этом формируются донорно-акцепторные мономерные металлсодержащие комплексы. Таким образом, появляется возможность вовлечения мономеров, полимеров и сополимеров благодаря третичным аминам в процессы полимеризации, в результате которых образуются водорастворимые полимерные материалы при достаточно небольших температурах, что очень важно в решении экологических и многих задач промышленности, например, при утилизации газовых выбросов гидрометаллургии (сернистого газа, оксидов азота, аммиака и др.).



R = H, CH_3; Me = Na, K

УДК 541.64

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОБЛОКИРУЮЩЕГО ВОДОНАБУХАЮЩЕГО АДГЕЗИВА ДЛЯ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Малков В.Э., Ладилова Н.Ю., Корниенко П.В.
НИИ химии и технологии полимеров им. акад. В.А. Каргина с опытным заводом
E-mail: orp4@nicp.ru

Ключевые слова: кабель, гидрогель, водоблокирующий материал, поливиниловый спирт.

Развитие отечественной кабельной промышленности, связанной с совершенствованием смежных областей промышленности и ростом передаваемых мощностей и объемов информации, обуславливает необходимость разработки и применения новых технологий для производства водоизоляционных материалов, используемых в кабельных изделиях для судостроительной отрасли. Одним из подходов к решению ключевой задачи обеспечения герметичности судовых кабелей является применение специальных водоблокирующих лент или материалов, которые сами по себе не являются герметизирующим составом, но содержат гидрофильный материал или суперабсорбентный полимер. Суперабсорбент при контакте с водой увеличивается в размерах (набухает) и образует гель, заполняя все внутреннее пространство кабеля, тем самым обеспечивая защиту от продольного распространения воды внутри кабельного изделия.

Промышленное изготовление водоблокирующих кабелей представляет собой получение однослойных и двухслойных лент, послойно состоящих из полиэфирного нетканого материала, связующего вещества и суперабсорбента. Связующим веществом для производства кабелей служит модифицированный гидрогель на основе поливинилового спирта (ПВС), обладающий высокой стабильностью и механической прочностью, а также низким коэффициентом трения. Лимитирующим фактором использования такого связующего вещества является параметр скорости адсорбции воды суперабсорбентом на основе частично нейтрализованной полиакриловой кислоты за счет действия электростатических сил и сил осмотического давления в случае нарушения герметичности кабельного изделия. Главным характеристическим критерием гидрогеля является его способность не ухудшать адсорбционные параметры суперабсорбента в готовом кабельном изделии, и обеспечивать его равномерное распределение между подложками из нетканого материала на этапе производства.

Скорость влагопоглощения суперабсорбента напрямую связана с пропускной способностью влаги клеевым слоем кабельного изделия, которая, в свою очередь, определяется химическим составом гидрогеля. В качестве основы для связующего вещества использовался водный раствор ПВС. Оценка влияния химической природы сшивающих агентов на механические свойства гидрогеля исследовалась за счет корреляции в рецептуре мольного соотношения сшивающих агентов – солей металлов, альдегидов, поликислот, соединений бора и пр.

Определено, что функциональная активность сшивающих агентов для растворов ПВС может ухудшать показатель скорости влагопоглощения суперабсорбента в готовом изделии. Наиболее предпочтительно для изготовления кабельных изделий выбирать диальдегид, так как функциональная активность этой добавки в необходимой концентрации ПВС не ухудшает показатель скорости влагопоглощения суперабсорбента в готовом изделии (100 гр. воды за 30 сек.), когда как добавка сшивающих агентов других типов кратно увеличивает этот показатель даже при самых низких его концентрациях в гидрогеле (100 гр. воды за 4-20 мин.).

Показано, что образованная редкосшитая структура гидрогеля с использованием диальдегидов при мольном соотношении с ПВС = 0,01 : 1 соответственно позволяет получить гидрогель с показателем прочности клеевого соединения при расслаивании ~2 Н/25 мм.

УДК 67.017

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИОПРОТЕКТОРНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА СВИНЦА

Мамин Э.А.[1,2], Бурмистров И.Н.[1,3], Ермоленко А.В.[4], Шевелев А.А.[4], Колесников Е.А.[3], Хайдаров Б.Б[3].

[1] РЭУ им. Г.В. Плеханова
[2] ИБХФ им. Н.М. Эмануэля
[3] Национальный исследовательский технологический университет МИСиС
[4] Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.
E-mail: eisd949@gmail.com

Ключевые слова: титанат свинца, этилен-винилацетат, композит, гамма-излучение, экранирование.

В последние годы возрос интерес к исследованию влияния ионизирующего излучения на электронные устройства, особенно в медицинских или аэрокосмических приложениях, а также на ядерных установках, например, для прогнозирования последствий того, как аварийные вспышки радионуклидов влияют на электронное оборудование. Также, воздействие ионизирующего излучения связано с определенной опасностью для здоровья человека и других биологических организмов. Вследствие этого, возникают ограничения на применение этих устройств, в частности на элементы энергетических ячеек в атомной промышленности. Это также ужесточает требования к материалам и устройствам для дальних космических полетов, как пилотируемые, так и беспилотные.

Область применения излучателей широка и в последние годы расширяется. Этот факт стимулирует поиск новых радиопротекторных материалов, обладающих оптимальными эксплуатационными характеристиками по сравнению с традиционными материалами защиты от ионизирующего излучения. Это, в свою очередь, побуждает к использованию полимерных композитов в конкретных случаях. При этом сама полимерная матрица прозрачна для излучения и разрушается под его воздействием. Радиозащитные свойства в этом случае обусловлены функциональными абсорбирующими наполнителями, например свинец и оксиды свинца

Целью данного исследования является разработка высоконаполненных композитов на основе ЭВА – титанат свинца, а также выяснение зависимости коэффициента поглощения и механических характеристик от массового содержания титаната свинца. Исследования в этой области создадут основу для производства новых доступных композитов с радиозащитными свойствами для применения в медицинских и исследовательских устройствах. Кроме того, как было показано ранее, титанат свинца можно синтезировать из свинцовосодержащих сточных вод промышленных производств. При этом спекание наполнителя в керамические конструкции и капсулирование полученного таким образом титаната в полимерную матрицу делает его безопасным для использования. В результате работы были получены композиты с различным и высоким содержанием титаната свинца ($PbTiO_3$) – 70, 80, 90% в матрице из сополимера этилена и винилацетата. Образцы композитов имеют низкую плотность, хорошие механические свойства и поддаются вторичной переработке методами высокопроизводительной экструзии и литья под давлением.

Исследованы также механические характеристики и ослабление рентгеновского излучения. Иследование проведено для эмиссии изотопов ^{137}Cs, ^{60}Co и ^{241}Am с энергиями 0,6617 МэВ, 1,332/1,173 МэВ и 0,0595 МэВ соответственно. Исследование радиационно-защитных свойств показало, что благодаря низкой плотности и хорошему распределению мультимодальных частиц титаната массовый коэффициент ослабления композита, содержащего 90 мас.% титаната свинца, превосходит металлическую фольгу свинца при облучении от источника ^{60}Co и лишь немного уступает свинцу при облучении ^{137}Cs. Удлинение при растяжении при разрыве снижается с 460% для образца с 70% массовой долей до 6% для образца 90% массовой долей.

УДК 678

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБРАБОТКИ УГЛЕРОДНОЙ ТКАНИ НА АДГЕЗИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ЭЛАСТОМЕРОМ

Марков А.Е.[1], Дьяконов А.А.[1, 2], Кычкин А.К.[3], Охлопкова А.А.[2], Туисов А.Г.[1]
[1] *ФИЦ Якутский научный центр СО РАН*
[2] *Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова*
[3] *Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН*
E-mail: aital.markov@gmail.com

Ключевые слова: эластомерная матрица, углеродная ткань, адгезия, хемосил.

Композиционные эластомерные материалы находят применение практически во всех сферах человеческой деятельности. В связи с этим улучшение их эксплуатационных свойств представляет собой актуальную задачу, решение которой позволит существенно увеличить срок службы конечных изделий. Одной из основных характеристик, влияющих на долговечность эластомерных композиционных материалов, является прочность адгезионного взаимодействия матрицы с наполнителем. Аналогичная проблема возникает и при создании армированных эластомерных композитов. Для ее решения предложена поверхностная обработка армирующих волокон для обеспечения надежного соединения с эластомерной матрицей.

В работе приведены результаты исследования свойств композиционного материала на основе бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-18 АМН (СИБУР, Россия), использованного в качестве эластомерной матрицы, и углеродной ткани марки 2/2–1000–12К-400 (Препрег-СКМ, Россия), выступившей в роли армирующего компонента. Опытные образцы изготавливали методом послойной укладки «резина – ткань – резина». Вулканизацию проводили при 155 °С в течение 20 мин под давлением 10 МПа. Для улучшения адгезионного взаимодействия эластомера с высокомодульной углеродной тканью выполняли поверхностную обработку волокон путём нанесения адгезива «Хемосил 411» с последующей сушкой в течение 15 мин при 45 °С. Физико-механические свойства исследовали на универсальной испытательной машине Autograph (Shimadzu, Япония), а микроструктуру образцов на сканирующем электронном микроскопе JSM-7800F (JEOL, Япония).

Испытания упруго-прочностных свойств показали повышение условной прочности и снижение относительного удлинения после армирования эластомерной матрицы углеродной тканью по сравнению с исходной резиной. Изменение показателей составило: относительное удлинение снизилось с 579 % до 7 %, а прочность возросла в 2 раза. Это объясняется высокой прочностью и жесткостью углеродных волокон, которые не позволяют растягиваться опытному образцу. Поверхностная обработка волокон адгезивом «Хемосил» приводит к повышению условной прочности в 3 раза. Испытания композиционных образцов на расслоение показали, что поверхностная обработка волокон увеличивает адгезионную прочность соединения углеродной ткани с эластомерной матрицей с 4,2 до 9,5 Н/мм. Такое увеличение объясняется тем, что «Хемосил» обеспечивает сшивание углеродных волокон с эластомерной матрицей в процессе вулканизации, формируя прочное соединение. Образцы с поверхностной обработкой носили когезионный характер разрушения при расслоении, которое проходило по объёму эластомера, что указывает на превышение адгезионной прочности соединения. Исследование надмолекулярной структуры на электронном микроскопе подтверждает образование плотного контакта между эластомерной матрицей и углеродной тканью с переходным слоем «Хемосила».

Армирование эластомерной матрицы углеродной тканью повышает условную прочность и существенно снижает относительное удлинение, придавая материалу сдвиговое сопротивление по направлению волокон. Образцы с поверхностно обработанными углеродными волокнами демонстрируют высокую адгезионную прочность и плотный контакт между компонентами.

Благодарность
Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Рег. № 125031703862-4 «Разработка и исследование полимерных композиционных углеродсодержащих волокнистых материалов на основе винил-эфирно-эпоксидного полимерного связующего для климатических зон холодного климата и Арктики» и FSRG-2026-0007).

УДК 544.77:577.114

КОНЦЕНТРАЦИЯ МАГНЕТИТА КАК ФАКТОР ИЗМЕНЕНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ И УПРАВЛЕНИЯ СВОЙСТВАМИ АЛЬГИНАТНЫХ ПЛЕНОК

Мартаков И.С.[1], Михайлов В.И.[1], Торлопов М.А.[1], Вавринчук К.С.[1], Марков П.А.[2], Дрозд Н.Н.[3], Ситников П.А.[1]

[1] ФИЦ «Коми Научный центр Уральского отделения Российской академии наук»
[2] НМИЦ реабилитации и бальнеологии
[3] НМИЦ гематологии
E-mail: gmartakov@gmail.com

Ключевые слова: альгинатные гидрогели, полимерные композиты, адгезия клеток, фибробласты, гемосовместимость, магнетит.

В данной работе изучено влияние концентрации модифицированных лимонной кислотой наночастиц магнетита (Fe_3O_4, МНЧ) на микроструктуру и свойства композитных альгинатных гидрогелей и ксерогелей в форме пленок. Электронная и оптическая микроскопия, ИК-спектроскопия, синхронный термический анализ, а также механические и магнитные испытания показали, что основным фактором, определяющим функциональные свойства композитов, является концентрация МНЧ. Изменение концентрации МНЧ позволяет контролировать микроструктуру, от равномерного распределения до агрегации или кластеризации частиц и, в конечном итоге, до пространственного фазового разделения. Показано, что МНЧ при концентрации 1 мас.% внедряются в межцепочечные пространства альгината, что приводит к частичному нарушению структуры полимерной сетки и снижению механической прочности. При концентрации МНЧ 5 мас.% достигается максимальная механическая прочность благодаря образованию ориентированных кластеров, равномерно распределенных по всему образцу, формирующих жесткий армирующий каркас. При 10 мас.% магнитных наночастиц прочностные свойства биоматериала снижаются из-за усиления агрегации магнитных наночастиц и нарушения равномерного распределения компонентов по образцу. При 20 мас.% материал разделяется на полимерный слой и слой, насыщенный агрегированными кластерами, обеспечивая сочетание высокой прочности и жесткости при сохранении эластичности. Полученные композитные материалы продемонстрировали прокоагулянтную активность (коагулометрические тесты) и способность поддерживать функцию фибробластов. Регулирование структуры, обусловленное концентрацией магнетита, открывает перспективы для разработки альгинатных матриц с заданной магнитной чувствительностью, физико-химическими свойствами и цитогемосовместимостью. Полученные материалы перспективны для лечения глубоких и обширных ран, создавая прорегенеративную среду, которая поддерживает функциональную активность фибробластов.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 24-73-10091, https://rscf.ru/project/24-73-10091 .

УДК 678.762.2-139:544.47

ПОЛУЧЕНИЕ СОВУЛКАНИЗАТОВ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА С ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНАМИ

Маслацова А.А.[1,2], Каганова Е.В.[1], Рюткянен Е.А.[2], Французова Ю.В.[1]
[1] Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева
[2] Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
E-mail: maslatsova.anna@bk.ru

Ключевые слова: Бутадиен-нитрильный каучук, гидросилилирование, морозостойкость.

Маслобензостойкость вулканизатов на основе бутадиен-нитрильных каучуков (БНК), обусловленная присутствием в полимерной цепи полярных звеньев нитрила акриловой кислоты (НАК), определяет их востребованность в технике. В то же время увеличение содержания звеньев НАК приводит к снижению морозостойкости. Актуальной задачей является повышение морозостойкости с сохранением маслобензостойких свойств вулканизатов. Одним из способов улучшения свойств эластомерных материалов является смешение и совместная вулканизация с полимерами других типов. Так, например, полиорганосилоксаны характеризуются высокой гибкостью цепей и более низкой температурой стеклования по сравнению с углеводородными каучуками, а вулканизаты на их основе отличаются высокой устойчивостью к термостарению. В патенте US5554689 описан способ получения совулканизатов путём введения полиорганогидридсилоксанов, взаимодействующих с фторполимерами, содержащими боковые двойные связи, в присутствии платинового катализатора. Полученные совулканизаты отличались более низкой температурой стеклования по сравнению с исходыми вулканизатами на основе фторкаучуков.

В настоящей работе исследована возможность проведения реакции гидросилилирования БНК в массе. В качестве объекта исследования выбран бутадиен-нитрильный каучук марки СКН-18СНТ производства ВФ ФГБУ «НИИСК». В качестве полиорганогидридсилоксанового компонента использован силоксановый полимер, содержащий 30% мол. метилгидридсилокси-звеньев и 70% мол. диметилсилокси-звеньев, а также силоксановый полимер, содержащий 100% мол. метилгидридсилоксановых звеньев. Реакция гидросилилирования проводилась в присутствии катализатора Карстедта.

Изменение вязкоупругого состояния в процессе вулканизации регистрировалось реометрическим методом на реометре безроторного типа MDR 2000 (Alpha Technologies). Увеличение крутящего момента свидетельствует о протекании процесса вулканизации. Значения максимального крутящего момента возрастают с увеличением содержания гидридсилоксановых звеньев во введённом в смесь силоксановом полимере.

Морозостойкость вулканизатов оценена по коэффициенту морозостойкости по эластичному восстановлению ($К_в$) при температурах -20 и -40°С. В качестве образца сравнения использовались вулканизаты смесей на основе СКН-18СНТ, изготовленных по стандартной рецептуре. При температуре -20°С значение $К_в$ для совулканизатов БНК с гидридсилоксаном, содержащим 30% мол. гидридсилоксановых звеньев, составило 0,6; для совулканизатов с гидридсилоксаном, содержащим 100% мол. гидридсилоксановых звеньев – 0,8; для вулканизатов стандартных смесей – 0,7. Значения $К_в$ при температуре -40°С для совулканизатов с 30% и 100% мол. SiH-звеньев составили 0,4, в то время как вулканизат стандартной смеси оказался неработоспособен при заданной температуре ($К_в$ ниже 0,1). Полученные вулканизаты отличаются повышенной морозостойкостью относительно вулканизатов стандартных смесей на основе БНК.

На данном этапе для оценки возможности проведения гидросилилирования БНК в массе выбор гидридсодержащего компонента обусловлен широким применением полидиметилсилоксановых полимеров, содержащих SiH-группы. Полидиметилсилоксан не является маслобензостойким полимером, в связи с чем набухание полученных вулканизатов превышает допустимые значения. В дальнейшем предполагается использование фторсилоксанового полимера, содержащего 70% мол. трис(3,3,3-трифторпропил)метилсилоксановых звеньев и 30% мол. метилгидридсилоксановых звеньев для повышения маслобензостойкости вулканизатов.

УДК 678.71

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РАСТВОРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ, НА СВОЙСТВА ПРОТЕКТОРНЫХ РЕЗИН, НАПОЛНЕННЫХ ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ

Масленников Н.А., Черепанов А.Н.
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА
E-mail: nikita.maslennikov.2012@mail.ru

Ключевые слова: Бутадиен-стирольный каучук, растворная полимеризация, микроструктура, износостойкость, гистерезисные потери, физико-механические свойства.

Работа посвящена анализу влияния микроструктуры бутадиен-стирольных каучуков (БСК) полученных растворной и эмульсионной полимеризацией на свойства протекторных резин, наполненных диоксидом кремния, рассмотрено влияние микроструктуры бутадиен-стирольных каучуков растворной полимеризации на свойства протекторных резин. В ходе проведения данного исследования, были изготовлены опытные резиновые смеси с применением различных марок ДССК, отличающихся количеством стирола и винила. Проведена оценка влияния на реологические, дисперсионные, физико-механические и вязкоупругие характеристики. Также было уделено внимание изучению износостойкости исследуемых резин.

По результатам исследований были подтверждены классические представления о влиянии кинетической гибкости полимерных цепей, а также температуре стеклования (Tg) связанного с ней, и величиной межмолекулярного взаимодействия на основные технологические и эксплуатационные свойства резиновых смесей. Было установлено, что микроструктура растворных бутадиен-стирольных каучуков является ключевым фактором, характеризующим жесткость и эластичность эластомерного материала, что очень важно для шинных резиновых смесей

Установлено, что микроструктурра каучука оказывает существенное влияние на перерабатываемость резиновых смесей. Увеличение содержания стирола в изученных марках растворных бутадиен-стирольных каучуков приводит к увеличению жесткости резины, в то время как увеличение доли гибких 1,4 бутадиеновых звеньев способствует улучшению технологичности. При оценке влияние содержания стирольных и винильных звеньев на кинетику вулканизации эластомерного материала, было отмечено что влияние, оказываемое изменением содержания вышеприведенных звеньев незначительное. Объяснение этому заключается в том, что формирование вулканизационной сетки в большей степени определяется степенью непредельности каучука и типом вулканизующей системы, нежели чем вариативностью микроструктуры полимера.

Анализ динамических свойств резин показал, что микроструктура существенно влияет на уровень вязкоупругих характеристик материала. Увеличение содержания жестких звеньев способствует увеличению возникновения внутренних потерь энергии, в то время как преобладание гибких 1,4-бутадиеновых структур уменьшает показатель гистерезисных потерь, что объясняется их высокой подвижностью.

При анализе показателя износостойкости, было установлено, что вулканизаты, обладающие более гибкой микромолекулярной структурой обладают лучшей устойчивостью к абразивному износу. Увеличение доли содержания винильных и стирольных звеньев приводит к ухудшению данного показателя.

С помощью динамо-механического анализа выявлена закономерность: рост содержания стирольных и винильных звеньев приводит к увеличению гистерезисных потерь, смещению температуры стеклования в область положительных температур. Увеличение содержания 1,4 цис и 1,4 транс звеньев снижает уровень гистерезисных потерь и позволяет материалу сохранять эластичность в области низких температур.

Обобщая данные, можно сказать, что, используя в качестве полимерной основы бутадиен-стирольный каучук с различным соотношением мономерных звеньев, можно эффективно регулировать свойства шинных резиновых смесей и резин. Благодаря комбинации стирольных, винильных звеньев в макромолекуле каучука можно влиять на модульные характеристики, уровень гистерезисных потерь, износостойкость, а также в целом регулировать технологичность резиновой смеси в процессе ее переработки.

УДК 547.458.61

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ ДЛЯ УПАКОВКИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Масленникова М.С., Саломатина Е.В., Смирнова О.Н., Смирнова Л.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
E-mail: masrita1414@gmail.com

Ключевые слова: крахмал, хитозан, наночастицы диоксида титана, пленочный материал.

В современных условиях загрязнение окружающей среды полимерными отходами привело к серьезной экологической проблеме. Согласно статистическим данным, ежегодное производство пластика превышает 450 миллионов тонн, причём около 40% используется для изготовления упаковки, значительная доля приходится на одноразовую упаковку, срок службы которой не превышает 2-3 дней. Ненадлежащий сбор и низкий уровень переработки отходов приводят к образованию микро- и нанопластика в экосистемах, что создаёт прямую угрозу для живых организмов и здоровья человека.

Стратегическим ответом на этот вызов является активная разработка и внедрение альтернативных упаковочных материалов на основе возобновляемого сырья, ключевым свойством которых должна быть контролируемая и полная биодеградируемость до безопасных продуктов в природных или промышленных условиях. Природные полисахариды, такие как крахмал (КР) и хитозан (ХТЗ), обладают значительным потенциалом в этом направлении, однако их нативные формы часто не отвечают требованиям, предъявляемым к упаковочным плёнкам. Для преодоления этих ограничений применяются различные методы модификации.

Цель работы - разработка биодеградируемой композиции на основе модифицированных полисахаридов: крахмала и хитозана – для получения съедобной пленки для упаковки пищевых продуктов.

Отработаны условия совмещения ХТЗ с КР в растворе в массовом соотношении 1 к 3 соответственно. Композицию модифицировали добавлением небольшого количества сшивающего агента– окисленного полисахарида. Для придания дополнительных полезных свойств в композицию вводили НЧ TiO_2. Они представляют особый интерес в качестве добавки, способной одновременно усиливать прочностные свойства, блокировать ультрафиолетовое излучение и проявлять антибактериальную активность. Наилучшими физико-механическими показателями – прочность на разрыв до 52,0 МПа при придельной деформации 11 %, характеризовались образцы, содержащие в композиции 0,125 масс. % окисленной сахарозы. Введение небольшого содержания НЧ TiO_2 (до 2 масс. %) наряду с положительным эффектом по УФ-барьерным и антибактериальными свойствами приводит к увеличению хрупкости пленок, вследствие чего дополнительно в композиции вводили пластификатор – глицерин (ГЛЦ). У плёнок состава ХТЗ:КР = 1 к 3, содержащих сшивающий агент, 0,2 масс.% TiO_2 и 15 масс.% ГЛЦ, разрушающее напряжение составляет 60 МПа, при предельной деформации – 11 %. Пленки обладают антибактериальной активностью по отношению к E. coli и S. aureus и УФ-защитными свойствами. Существенно, что TiO_2 не диффундирует из пленок в упакованные пищевые продукты. Это доказано результатами рентгенофлуоресцентного анализа поверхностных срезов продуктов (сыр и виноград).

Актуальной остается задача промышленного получения из композиций пленочного материала. Для экструзионного метода обработки композиций их необходимо было перевести в гидрогели. В рамках решения этого вопроса в композиции дополнительно вводили загуститель – пищевой волокнообразующий материал, спирулину. Для композиции, содержащей все вспомогательные компоненты (0,2 % TiO_2, 10 масс. % ГЛЦ и 5 масс. % спирулины), разрушающее напряжение составило 51,9 МПа, при предельной деформации 9,6 %. Доказано, что пленки различного состава являются биоразлагаемыми, что доказано при воздействии на них микромицетов Aspergillus niger.

Полученные пленки по комплексу свойств превосходят характеристики пленок композиций на основе крахмала известные из литературных данных.

Благодарности
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритеты-2030».

УДК 541(128+64):547.315

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕОДИМОВОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЦИГЛЕРА–НАТТА ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,3-БУТАДИЕНА

Маслий А.Н.[1], Ахметов И.Г.[2], Давлетбаева И.М.[1], Фаляхов М.И.[3], Кузнецов А.М.[1]
[1]Казанский национальный исследовательский технологический университет
[2]Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) КНИТУ
[3]Нижнекамскнефтехим
E-mail: masliy@kstu.ru

Ключевые слова: неодимовый катализатор Циглера-Натта, полимеризация, 1,3-бутадиен, свободная энергия Гиббса, теория функционала плотности.

За последние три десятилетия активно развивались технологии производства синтетических каучуков с использованием лантанидных, в первую очередь, неодимсодержащих каталитических систем. Стереорегулярный цис-1,4-полибутадиен является одним из наиболее востребованных синтетических каучуков общего назначения. При всём многообразии разработанных катализаторов цис-1,4-стереоспецифической полимеризации 1,3-бутадиена наиболее перспективными являются каталитические системы Циглера-Натта, получаемые с использованием соединений неодима. Это связано с тем, что «неодимовые» полидиены характеризуются высокой линейностью и регулярностью строения полимерных цепей. Известно, что неодимсодержащие катализаторы в зависимости от их состава позволяют в широком диапазоне регулировать полимеризационную активность 1,3-бутадиена, микроструктуру и молекулярно-массовые характеристики образующихся полидиенов. Несмотря на большое количество работ, исследования в этой области остаются актуальными. Это обусловлено уникальными возможностями неодимсодержащих каталитических систем: высокой активностью, стереорегулярностью и контролируемыми молекулярными параметрами образующихся полимеров, а также возможностью использования различных мономеров в их синтезе.

Развитие методов теоретической химии, прежде всего квантово-химических методов, позволило прояснить различные аспекты ионно-координационной полимеризации диенов. Одновременно со значительным повышением точности теоретических расчетов, произошедшим благодаря расширению технических возможностей современных компьютеров и оптимизированного для их использования программного обеспечения, исследователи смогли не только объяснить результаты физических экспериментов, но и предложить новые решения в катализе. В данной работе, используя современные методы квантовой химии на основе расчетов структурных и термодинамических данных, предпринята попытка теоретически обосновать высокую стереоспецифичность полимеризации 1,3-бутадиена под действием неодимсодержащего катализатора Циглера-Натта. Представленные материалы позволяют провести пересмотр имеющихся экспериментальных данных и прогнозировать создание новых эффективных промышленных неодимсодержащих катализаторов Циглера-Натта.

Согласно структурно-термохимическому исследованию полимеризации 1,3-бутадиена, инициированной наиболее *цис*-стереоспецифичным активным центром каталитической системы $NdCl_3 \cdot 3TBF–Al(i\text{-}C_4H_9)_3$, координация 1,3-бутадиена с Nd(III) одинаково вероятна как в *цис*-, так и в *транс*-конфигурациях. Анализ полной энергии, энтальпии и свободной энергии Гиббса каталитически-активной системы показал, что координация 1,3-бутадиена в *транс*-форме более выгодна, чем в *цис*-форме, на 11 кДж/моль. Были смоделированы переходные состояния, связанные с внедрением 1,3-бутадиена в реакционноспособную растущую полимерную цепь. Было установлено, что энергия внедрения *цис*-1,3-бутадиена в реакционноспособную растущую полимерную цепь на 10-15 кДж/моль ниже, чем энергия активации внедрения *транс*-1,3-бутадиена. Значения энергии активации не изменялись при использовании в расчетах как *транс*-, так и *цис*-1,4-полибутадиеновых концевых звеньев. Практически совпадающие значения энергии активации внедрения *цис*-1,3-бутадиена в реакционноспособную растущую полимерную цепь на последних двух стадиях указывают на то, что рассчитанное значение 61 кДж/моль можно принять за энергию активации образования *цис*-1,4-полибутадиена в активном центре. На основе результатов исследования предложен следующий механизм полимеризации 1,3-бутадиена, инициируемой каталитической системой Циглера-Натта на основе неодима. На первом этапе происходит координация *транс*-1,3-бутадиена в активном центре; затем осуществляется *транс-цис*-изомеризация 1,3-бутадиена и последующее внедрение *цис*-1,3-бутадиена в реакционноспособную растущую полимерную цепь.

УДК 541.64, 542.9, 547.458.82

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГРАДАЦИИ СИГАРЕТНЫХ ФИЛЬТРОВ ИЗ АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ БИОМА

Масталыгина Е.Е.[1,2], Коробушкин Д.И.[3], Додина Е.П.[1,2]
[1] *Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова*
[2] *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН*
[3] *Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН*
E-mail: elena.mastalygina@gmail.com

Ключевые слова: сигаретный фильтр, ацетилцеллюлоза, деградации, гидролиз, микробиом, почвенная среда, инфракрасная спектроскопия, термогравиметрический анализ.

Основными составными частями классических сигарет являются табачная смесь, сигаретная бумага, фильтр и клей. После использования выкуренные сигареты (окурки), как правило, выбрасывают в окружающую среду, а не специально утилизируют, что создаёт серьёзную экологическую проблему. Наиболее медленно разлагающимся в условиях окружающей среды компонентом сигарет является фильтр, представляющий собой волокна на основе ацетилцеллюлозы (или ацетата целлюлозы). Ацетилцеллюлоза – это искусственный полимер, получаемый химической модификацией целлюлозы.

Согласно ряду работ, скорость деградации ацетилцеллюлозы сильно зависит от условий окружающей среды и оценивается по различным данным от 1 до 10 лет. Причём, процесс деградации зависит как от материала самого фильтра (структуры и плотности волокон, степени ацетилирования, наличия добавок и др.), так и от факторов окружающей среды (температуры, влажности, кислотности, химического состава, активности и таксономического состава почвы биоты).

В настоящей работе проведено исследование изменений химического состава, структуры и свойств образцов выкуренных сигаретных фильтров при их экспонировании в почвах основных биомов Европейской части России в течение года. Испытания проводились в следующих биомах: тундра, северная тайга, южная тайга, смешенные леса, широколиственные леса, степь, широколиственные неморальные леса средиземноморского типа, опустыненные степийи. Объектами исследования являлись сигаретные фильтры двух марок: «Winston» (обычные фильтры) и «21 век» (угольные биофильтры). Методами контроля изменений служили микробиологические методы анализа, анализ визуальных изменений (в том числе с применением оптической и сканирующей электронной микроскопии), спектральные и термические методы анализа. Так, для детального изучения закономерностей деградации ацетилцеллюлозы были использованы инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье и термогравиметрия.

Процесс разрушения ацетилцеллюлозы идёт через гидролиз сложноэфирных связей в результате химического и ферментативного гидролиза. На инфракрасных спектрах образцов после почвенных испытаний наблюдалось уменьшение интенсивности пиков поглощения в области волновых чисел 1735-1745 $см^{-1}$ (C=O) и 1240-1300 $см^{-1}$ (C-O-C) с одновременным увеличением полосы поглощения гидроксильных групп (O-H) (3300-3500 $см^{-1}$). Также по результатам микроскопии и спектроскопии было показано увеличение амидных групп (1635-1650 $см^{-1}$) при экспонировании в почве, что говорит о признаках биообрастания микромицетами. Выявлено повышение температуры термоокислительной деструкции, что свидетельствует об уменьшении в ацетилцеллюлозе менее термостабильных компонентов.

Коррелированное определение химических и термических маркеров разрушения позволило выявить, что на первом этапе деградации (1-2 года испытаний) происходило разрушение наиболее легкогидролизуемых компонентов ацетилцеллюлозы, а также привнесение в материал микробных клеток в результате биообрастания. Наиболее интенсивная деградация ацетилцеллюлозы наблюдалась в биомах широколиственных лесов и смешенных лесов, что связано с высокой активностью как микроорганизмов, так и почвенной биоты в целом в условиях умеренного климата.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г.В. Плеханова». Коробушкин Д.И. благодарит за финансовую поддержку РНФ (грант №25-24-00639).

УДК 541.64

ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ СОПОЛИМЕРЫ ПОЛИЛАКТИДОВ: ПЛАТФОРМА ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ БИОМЕДИЦИНСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Матвиенко В.Д., Никифоров А.А., Коржикова-Влах Е.Г.
Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС
E-mail: vdmatvienko@gmail.com

Ключевые слова: полимеризация, лактид, функционализация.

Поли(молочная кислота) или полилактид (ПЛА) – хорошо изученный и широко используемый биоразлагаемый алифатический полиэфир. Благодаря способности к контролируемой деградации в биологических средах, сочетающейся с хорошей механической прочностью и технологичностью, полилактид активно применяется в качестве полимерной основы для резорбируемых медицинских изделий. В частности, композиты на основе ПЛА и кальций-фосфатных наполнителей представляют собой перспективный класс биоматериалов, сочетающих в себе преимущества обоих компонентов.

Внесение кальций-фосфатных наполнителей способствует формированию новой кости, а также может улучшить ряд механических свойств ПЛА. При этом обычно внесение наполнителей подобного рода приводит к увеличению жесткости и хрупкости материала. Стоит также отметить, что частицы кальций-фосфатных наполнителей имеют тенденцию к агломерации, что снижает их эффективность и затрудняет равномерное распределение. Слабая адгезия между ПЛА и кальций-фосфатных наполнителей может приводить к отслаиванию и снижению механической прочности.

Перспективным решением данной проблемы является химическая модификация полимерной цепи ПЛА путём введения функциональных групп. В частности, фосфорсодержащие фрагменты придают материалам остеокондуктивные свойства, что немаловажно для регенерации костной ткани. Однако прямая модификация готового ПЛА затруднена вследствие отсутствия функциональных групп и малой химической стойкости сложноэфирных групп полимерной цепи.

Указанные ограничения могут быть преодолены путём введения функциональных групп на стадии синтеза мономера. Стандартные функциональные заместители (гидроксильные, карбоксильные, аминогруппы), используемые для последующей модификации, также способны инициировать полимеризацию с раскрытием цикла, что требует использования защитных групп, в условиях удаления которых возможно протекание деструкции основной цепи макромолекулы. В связи с этим галогенсодержащие заместители представляют собой более предпочтительную альтернативу: они не оказывают влияние на процесс полимеризации и могут быть превращены в широкий спектр функциональных групп посредством реакций нуклеофильного замещения.

В настоящей работе был синтезирован галогенсодержащий циклический мономер 3,6-бис(хлорметил)-1,4-диоксан-2,5-дион (Cl_2LA). Методом полимеризации с раскрытием цикла были получены сополимеры поли(лактид-со-бис(хлорметил)гликолида) (Cl-ПЛА) с содержанием галогенсодержащих звеньев 5 и 10 мол%. Реакцию сополимеризации проводили в расплаве при температуре 135 °C в инертной атмосфере с использованием октоата олова(II) и лаурилового спирта в качестве катализатора и инициатора соответственно. Полученные сополимеры были охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии и эксклюзионной жидкостной хроматографии.

В целях повышения реакционной способности исходного Cl-ПЛА было осуществлено замещение хлорного атома на более лабильный йод в реакции Финкельштейна, что позволило получить поли(лактид-со-бис(йодметил)гликолид) (I-ПЛА). Введение фосфонатных групп в макромолекулы сополимеров I-ПЛА осуществлялось двумя независимыми подходами. Первый метод базировался на реакции Михаэлиса–Арбузова с трибензилфосфитом. Второй подход заключался в алкилировании I-PLA аминосодержащим производным метиленбифосфоната. Молекулярно-массовые характеристики полученных фосфорсодержащих сополимеров незначительно отличались от исходных, что позволяет сделать вывод об отсутствии деградации основной цепи. Оба метода продемонстрировали высокую степень присоединения, что подтверждено данными $^{1}H/^{31}P$ ЯМР-спектроскопии и свидетельствует о контролируемой постполимеризационной модификации.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 26-13-00196).

УДК 547.639.5+541.64

САМОСБОРКА ПИЛЛАР[N]АРЕНОВ С ТЕТРАЗОЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ: ПРИМЕНЕНИЕ В СИСТЕМАХ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРАХ

Махмутова Л.И., Шурпик Д.Н., Стойков И.И.
Казанский (Приволжский) федеральный университет
E-mail: LIMakhmutova@kpfu.ru

Ключевые слова: супрамолекулярная химия, пиллар[5]арены, тетразолы.

Прогресс в органической и медицинской химии тесно связан с развитием гетероциклических соединений. Особое место среди них занимает тетразольная группа, представляющая собой стабильный пятичленный цикл, обладающий высокой реакционной способностью. Благодаря своим уникальным электронным и структурным особенностям тетразолы активно используются при дизайне противовоспалительных, антибактериальных, противовирусных препаратов. Также данная группа наряду с амидными группами является биоизостером карбоксильной группы, что также расширяет область ее применения.

Современные достижения в области создания функциональных материалов и молекулярных систем основываются на междисциплинарных подходах классической органической химии и принципов супрамолекулярной химии. Данный подход позволяет осуществлять направленный синтез структур с заданными свойствами за счет сочетания ковалентного синтеза и нековалентной самосброки. Особую роль при формировании подобных систем играют макроциклические соединения, представляющие собой природные или синтетические «строительные блоки», способные выстраиваться в сложные супрамолекулярные ансамбли. Среди разнообразия макроциклических систем особо выделяют: краун-эфиры, циклодекстрины, каликс[4]арены, порфирины и пиллар[n]арены. Каждый из них обладает уникальными характеристиками, связанными с пространственной организацией, наличием рецепторных фрагментов для связывания разнообразных субстратов и возможностью дальнейшей функционализации. В представленной работе нами был сделан акцент на использовании представителя класса *n*-циклофанов- пиллар[n]аренов, обладающего уникальной трубчатой архитектурой, гидрофобной полостью и возможностью функционализации свободных гидроксильных групп. Благодаря данным характеристиками пиллар[n]арены являются перспективным классом для создания пористых полимеров, мембран, покрытий, наноконтейнеров, систем доставки лекарственных средств и биосенсоров.

Данная работа посвящена изучению роли тетразольных фрагментов в химии пиллар[n]аренов. Продемонстрированы ранее полученные результаты по возможности формирования комплексов включения с флуоресцеином и тетразолсодержащим полимером, способного к высвобождению флуоресцеина при снижении кислотности среды (от 7 до 5). Также разработаны методы введения тетразольной и тиотетразольной группы в структуру пиллар[5]арена. Из полученных тиотетразольных макроциклов и фенотиазинового красителя впервые собран супрамолекулярный электрохимический зонд со стехиометрией комплекса 1:2, способный определять ионы металлов без собственной оксилительно-восстановительной активности. При помощи методов двумерной спектроскопии ЯМР и УФ-спектроскопии была подтверждена селективность связывания с метиленовым синим. Изучено влияние наличия атома серы в структуре линкера пиллар[5]арена на механизм образования комплексов с красителями фенотиазинового ряда (Азур А, Азур Б, Азур С, метиленовый синий, тионин) и антисептическим препаратом на основе четвертичных аммонийных солей (бензалкония хлорида).

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке фонда РНФ, грант №*25-73-10176*.

УДК 541; 546.711:538.214

АНАЛИЗ ТРАНСФОРМАЦИИ МЕХАНИЗМА НЕЦЕПНОГО ИНГИБИРОВАНИЯ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ В РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ОБЛАСТЯХ

Машуков Н.И.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
E-mail: mnurali@mail.ru

Ключевые слова: термопластичный нанокомпозит, ингибированная термоокислительная деструкция, наномодификатор, физико-химические свойства.

Разработка и внедрение в производство дисперсно-наполненных термопластичных нанокомпозитов ТНК является приоритетным направлением в полимерном материаловедении. Этот специфический класс термопластичных нанокомпозитов наиболее масштабно демонстрирует всю идеологию создания подобных материалов. В таких ТНК даже очень низкие концентрации дисперсного модификатора способны изменять физико-химические свойства в широких пределах. Это обстоятельство диктует их применение в ключевых секторах экономики: информационных технологиях, электротехнике и электронике, энергетике, машиностроении, медицине, биотехнологии и сельском хозяйстве. Применение ТНК в реализации новейших направлений химической технологии, как фемтохимия, сонохимия, нано-криохимия, когерентная химия и др., будет, во-многом, определять уровень современного научно-технического прогресса, а, следовательно, и экономический потенциал страны. Многочисленные исследования свойств таких нанокомпозитов показывают, что концепции и модели описания макро- и микрокомпозитов к ним ограниченно применимы. С этой точки зрения прогнозирование поведение ТНК, стабилизированных нецепным ингибированием термоокислительной деструкции НИТОД является очень важным:

$$A + Z \rightarrow AZ + \text{инертные продукты},$$

где A- оксиданты и реагенты термоокислительной деструкции ТОД, примесные металлы, влага и др.; Z - (наномодификатор, например, Fe/FeO) акцептор-дезактиватор инициаторов и реагентов ТОД.

Основным фактором реализации НИТОД является неравенство:

$W_{Z+O2} >> W_{PH+O2}$, где W_{Z+O2} и W_{PH+O2}

где соответственно скорости взаимодействия кислорода O_2 с акцептором Z и полимером PH.

Основной критерий, связывающий условия эксплуатации и ресурс жизни полимера τ определяется так:

$$\tau = k \bullet L^2 [Z] / D_{O_2} [O_2]_0 + \tau^0$$

где k - гипотетический коэффициент равный ~1; L - геометрический размер (как правило, толщина образца), D_{O2} – коэффициент диффузии кислорода в полимер; $[O_2]_0$ - растворимость кислорода в полимере; τ^0 – ресурс эксплуатации нестабилизированного полимера

Анализ всей схемы эволюции термопласта: производство → переработка → утилизация позволяет условно выделить три температурные области, имеющие наибольшее научное и практическое значение:

1. относительно низкотемпературная область, включая криогенные, (T ≤80-100ºC), в которой реализуется множество методов производства изделий и их эксплуатация. Реализация механизма НИТОД, в этой области происходит в условиях ограниченной концентрации и низкой активности дестабилизирующих оксидантов и реагентов;
2. область средних температур (от 80-100ºC до 200 ºC). В этой области время жизни оксидантов составляет десятки минут, и вне условиях НИТОД, дестабилизирующие оксиданты и реагенты способны понизить исходный комплекс физико-химических свойств ПЭВП и НКПЭВП вплоть до потери нормативных показателей;
3. в области высоких (экстремальных) температур (T ≥ 200ºC), в которой реализуются основные высокопроизводительные методы переработки ПЭВП и НКПЭВП из расплава, время жизни дестабилизирующих оксидантов и реагентов измеряется секундами, и вне условиях НИТОД, происходит, часто, критическое понижение нормативных показателей.

В работе выполнен анализ эффективности НИТОД для НКПЭВП в вышеприведенных температурных областях.

Выводы.

1. При низкотемпературной эксплуатации (конденсированное состояние ТНК) решающую роль играет повышенная плотность флуктуационной сетки межмолекулярных зацеплений и усиление межфазных областей в ТНК .
2. При средних (умеренных) температурных областях эксплуатации ТНК (конденсированное состояние) преобладает пониженная диффузии газов в ТНК, меньше - плотность сетки межмолекулярных зацеплении.
3. При повышенных температурах повышению стойкости ТНК к ТОД, в значительной мере, способствует образование в расплаве устойчивых кластеров, связанных с частицами УДЧ.

УДК 539.37:678.067

ЛОКАЛЬНАЯ ПЛАСТИЧНОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

Машуков Н.И., Шетов Р.А., Шустов Г.Б., Хакяшева Э.В., Кяров А.А.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
E-mail: mnurali@mail.ru

Ключевые слова: полиэтилены, ударная вязкость, пластическая деформация, сдвиг, крейзование.

Как известно, полиэтилены являются очень вязкими полимерами при обычных (примерно до 173 К) температурах, образцы которых не разрушается в ударных испытаниях по методикам Шарпи или Изода. Поэтому испытания образцов с надрезом для полиэтиленов является практической необходимостью. Нанесение надреза резко изменяет поле напряжений в образце, приводя к сильной концентрации напряжения у вершины надреза. В этой части образца образуется зона локальной пластичности, и механические параметры (модуль упругости E, напряжение разрушения σ_p, ударная вязкость A_p) значительно отличаются от тех, которые характеризует поведение образца без надреза. Этот факт является общепризнанным, но в настоящее время почти не существует работ, в которых давалась бы количественная оценка этих изменений. Поэтому ниже мы приведем результаты исследований локальной пластичности полиэтиленов в условиях ударного нагружения, полученные в нашей лаборатории.

В механических испытаниях достаточно массивных (толщиной более 2 мм) полимерных образцов наблюдается два типа сопротивления материала росту трещины: хрупкий и пластичный, связанные с плоскодеформированным и плосконапряженным состоянием, соответственно. При этом в центре образца формируется область дилатантной деформации (как правило, область крейзования), а на внешних свободных поверхностях – области сдвиговой деформации, так называемые губы сдвига. Однако, в ударных испытаниях композиций «ПЭВП+ Fe/FeO» наблюдалось образование интенсивных областей сдвига у основания острого надреза, которые, сливаясь с боковыми губами сдвига, образует общую сдвиговую зону арочной формы. Это наблюдение предполагает, что при определенных обстоятельствах даже в достаточно массивных образцах с острым надрезом возможна реализация деформации сдвига не только на свободных поверхностях, как полагалось ранее, но и в центральной части образца. Было обнаружено симбатное поведение размера области у основания надреза и величины ударной вязкости A_p. Так, наличие центральной области сдвига шириной 0,2 мм приводит к двухкратному увеличению A_p при незначительном росте ширины боковых полос сдвига. Следовательно, реализация деформации сдвига в центральной части образца может иметь и чисто практическое значение.

Образование зоны локальной пластичности в полимерах представляет собой достаточно сложный процесс. Строго говоря, надрез никогда не бывает идеально острым – в полимерах он всегда затупляется зоной локальной пластичности. В этом случае радиус основания надреза можно принять равным критическому раскрытию трещины. В одной из работ было показано, что в образцах с «радиусным» надрезом, деформируемым на изгиб, крейз зарождается у основания зоны деформации сдвига (на упруго-пластической границе). Величина локального максимального главного напряжения зависит от сдвигового напряжения вынужденной эластичности, расстояния от вершины надреза до места зарождения крейза, а при определенных условиях для подавления крейзования у вершины надреза должно быть реализовано плосконапряженное состояние.

Оценка критического напряжения крейзования для ПЭВП дает величину 85 МПа. Оценка соотношение между пределом вынужденной эластичности и модулем упругости для образцов с острым надрезом композиции «ПЭВП+ Fe/FeO» позволила получить условия, при которых реализуется сдвиговая деформация или формируется крейз. Расстояние от вершины надреза до упруго-пластической границы равно длине зоны локальной пластичности, и они определяются согласно модели Дагдейла.

Процессы образования и развития зон локальной пластичности является кинетическими процессами, занимающими определенные промежутки времени даже в высокоскоростных испытаниях. В рассматриваемом случае эти процессы развиваются следующим образом: сначала у вершины надреза формируется зона сдвига, затем при условии достаточного уровня пластического стеснения на упруго-пластической границе зарождается крейз, который может подавить зону сдвига в центре образца преобразованием ее в крейзованное вещество. Кинетику этого процесса можно описать с учетом ослабления межмолекулярного взаимодействия (и соответствующего снижения модуля упругости E) полимера в процессе его деформирования вследствие сильного ангармонизма ван-дер-ваальсовых связей.

Одной из причин увеличения ударной вязкости A_p для композиций «ПЭВП+ Fe/FeO» является наблюдающееся экстремальное увеличение плотности кластерной сетки макромолекулярных зацеплений, что приводит к интенсификации механизма сдвига. Зависимости размера центральной зоны сдвига и времени до разрушения t_p от длины острого надреза для композиции «ПЭВП+ 0,05% Fe/FeO» и концентрационная t_p в композициях «ПЭВП + Fe/FeO» обнаруживают увеличение A_p. примерно в два раза.

УДК 678.073:620.178.7

НЕКОТОРЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ УДАРНЫХ ИСПЫТАНИЙ ТЕРМОПЛАСТОВ

Машуков Н.И., Шетов Р.А., Шустов Г.Б., АлтуеваА.М., Хакяшева Э.В.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
E-mail: mnurali@mail.ru

Ключевые слова: аморфно-кристаллический полимер, деформация, ударное нагружение, инструментированные ударные испытания, энергия разрушения полимера.

Прочность пластмасс при ударном нагружении является одним из важнейших показателей механических свойств. При этом величина ударной вязкости $A_р$ не является свойством только материала, поскольку зависит от размеров образца, длины и условий нанесения надреза, и т. д. Поэтому на практике нашли широкое применение так называемые натурные испытания, т.е. ударные испытания не стандартных образцов, а готовых изделий из полимера, часто объемных и сложной конфигурации. Естественно, что такие испытания отражают не столько качество материала, сколько качество конструкции изделия. В связи с этим в последнее время созданы и практикуются комплексные исследования поведения полимеров при ударном нагружении, которые привели к более глубокому пониманию протекающих при этом процессов и к усовершенствованию экспериментальных методик. Два направления этих поисков следует выделить особо. Первое из них включает применение линейной механики упругого разрушения (ЛМУР) для характеристики полимерных материалов, в частности, с помощью критической скорости освобождения энергии деформации, которая не зависит от размеров образца и острого надреза, и поэтому является свойством материала. Другое направление включает применение инструментированных приборов для ударных испытаний, т.е. приборов, позволяющих осуществлять регистрацию хода процесса ударного нагружения, например, в координатах «нагрузка – время». Такие инструментированные ударные испытания позволяют получить значительно бóльшую и достоверную информацию, чем обычные стандартные испытания. В данной работе проведен сравнительный анализа двух подходов при реализации испытания термопластов при ударном нагружении.

Нельзя пренебрегать величиной деформации при разрушении. Такая интегральная величина, как $A_р$, строго говоря, не указывает на то, является ли материал вязким или хрупким. Два материала с одинаковой ударной вязкостью могут деформироваться по-разному с разницей в деформации в 2 раза. У материала с высокой жесткостью, но склонного к охрупчиванию, макроскопическая деформация имеет чисто упругую природу. Инструментированные ударные испытания позволяют получить важную информацию о поведении полимеров, необходимую для успешной эксплуатации изделий из них. Важность такого разделения вкладов различных видов деформации продемонстрирована на примере конкретных изделий – автомобильных ремней безопасности. Были проведены испытания с максимальной скоростью 15 м/с (54 км/час) для изделий из растительного льняного волокна, полиамида, полиэфира. Специальные датчики фиксировали нагрузку и удлинение, что позволило получить соответствующие кривые. Наиболее удачное сочетание свойств показал ремень из полиэфира: кривая «нагрузка – удлинение» для ремня из полиэфира приближается к идеальным условиям.

В инструментированных испытания на ударное растяжение сравнили поведение трех полимеров полиэтиленов: ПЭНП, ПЭВП, высокомолекулярного ПЭВП при разных (и очень различающихся) скоростях деформации. Исследованы предел вынужденной эластичности, деформационное упрочнение. Обращает на себя внимание уменьшение деформации вынужденной эластичности по мере увеличения скорости деформации.

Если не прибегать к инструментированным ударным испытаниям, например, для оценки напряжения разрушения хрупких полимеров по формуле Таккермана, проблемой ее применения является независимое определение величины напряжения разрушения, соответствующей условиям ударных испытаний.

Для характеристики поведения полимера при ударном нагружении необходимо эффективно использовать всю кривую «нагрузка-деформация». На практике это означает определение ряда характеристических параметров, с помощью которых можно было бы выполнить количественное сравнение разных материалов, испытанных в одинаковых условиях, избегая описательных, качественных терминов. При этом каждая из используемых величин, взятая в отдельности, представляет частный аспект общей информации.

Таким образом, сравнительный анализ различных подходов к исследованию деформационно-прочностных свойств термопластов показывает, что инструментированные и натурные испытания термопластов более эффективны и информативны по сравнению со стандартными лабораторными испытаниями. Полноценное исследование деформационно-прочностных свойств кристаллизующихся термопластов, в том числе с аномальными свойствами, возможно и эффективно только с применением инструментированных методов. Как правило, оснащение приборов в таких случаях не является технически сложным (например, универсальный калиброванный осциллограф с пьезодатчиком).

УДК 615.014.21

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ МУКОАДГЕЗИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Медведева Д.А.[1], Полетаева А.Н. [1], Бокова Е.С. [1], Олтаржевская Н.Д. [2]
[1] Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)
[2] ООО «Колетекс»
E-mail: darinainf.00@gmail.com

Ключевые слова: мукоадгезия, полость рта, пленки, вязкость, ионная сила, краевой угол смачивания, поверхностное натяжение, оптическая плотность.

Создание пленочных материалов их растворов гидрофильных полимеров природного и синтетического происхождения актуальная и сложная задача. На основе таких материалов могут быть получены медицинские изделия для направленной и регулируемой доставки импрегнированных (введенных) в них биологически активных веществ и лекарственных субстанций. К изделиям предъявляются следующие требования: совместимость с тканями пациента; прочность; гибкость; адгезия к слизистым поверхностям (мукоадгезия); значение pH водного раствора плёнок должно от 5,8 – 7,6, что соответствует pH слюнной жидкости.

Такие системы обеспечивают защиту раневой поверхности, направленную доставку лекарственных компонентов непосредственно в очаг поражения, снижают болевые ощущения, уменьшают отек и экссудацию, а также стимулируют регенерацию тканей. Специфические условия полости рта – постоянное присутствие слюны, колебания pH, механические нагрузки – требуют создания материалов с высокой адгезией к влажной слизистой оболочке.

Для обеспечения надежной фиксации на влажной поверхности слизистой оболочки полости рта используют мукоадгезивные полимеры. Мукоадгезивный полимер должен обладать гидрофильностью, наличием достаточного количества групп, способных образовывать водородные связи, и подвижностью цепей, обеспечивающей диффузию через слизь и эпителиальную ткань. Адгезия полимера к слизистой обусловлена комплексом взаимодействий: механическим переплетением полимерных цепей с муцином слюны, водородными связями, гидрофобными, ван-дер-ваальсовыми, электростатическими взаимодействиями.

Целью работы является исследование влияния физико-химических характеристик смесевых композиций водорастворимых полимеров на мукоадгезивные свойства пленок медицинского назначения.

В качестве объектов исследования были выбраны: альгинат натрия (АН) с молекулярной массой 143 кДа (Россия) и 338 кДа (Китай); карбоксиметилцеллюлоза натрия (Na-КМЦ); поливиниловый спирт (ПВС) марки 04-88; поливинилпирролидон (ПВП) марки К-30. Вязкость полимерных растворов определяли на ротационном вискозиметре Brookfield серии DV1M в различном диапазоне скоростей. Краевой угол смачивания измеряли методом сидячей капли по ГОСТ 7934.2-74, поверхностное натяжение – методом отрыва кольца (Дю Нуи) по ГОСТ Р 50003-92. Оптическую плотность растворов в зависимости от pH (диапазон 3–9) регистрировали на спектрофотометре Hach-Lange DR5000 при длине волны 600 нм. Работу адгезии и когезии рассчитывали с использованием уравнения Юнга–Дюпре. Ионную силу растворов полиэлектролитов определяли расчетным методом с учетом концентрации мономерных звеньев и степени замещения.

Проведенными исследованиями установлено, что оптимальными концентрациями для получения стабильных пленочных покрытий являются: для АН (ММ 143 кДа) – 5%, для АН (ММ 338 кДа) – 2,5%, для Na-КМЦ – 1,0%. Расчет ионной силы растворов показал, что смесь АН (ММ 338 кДа) с Na-КМЦ (0,142 моль/л) наиболее приближена к физиологическому диапазону ионной силы слюны (0,028–0,036 моль/л). По результатам измерения смачиваемости и поверхностного натяжения наиболее перспективными признаны композиции АН (ММ 338 кДа) + ПВС, АН (ММ 338 кДа) + ПВП, АН (ММ 143 кДа) + ПВС, АН (ММ 143 кДа) + ПВП и АН (ММ 143 кДа) + Na-КМЦ. Они демонстрируют высокую работу адгезии при значениях поверхностного натяжения 45–55 мН/м, что близко к поверхностному натяжению слюны (50-60 мН/м). Исследование стабильности в зависимости от pH выявило, что ПВС проявляет синергию с альгинатом, формируя стабильные межполимерные комплексы в нейтральной и слабокислой среде, тогда как ПВП не образует прочных комплексов, выполняя роль гидрофильного модификатора.

Полученные результаты позволяют перейти к разработке рецептурно-технологических параметров получения мукоадгезивных плёночных материалов.

Двухкомпонентные системы на основе альгината натрия обладают значительными преимуществами перед индивидуальными полимерными растворами, демонстрируя оптимизированный баланс технологических и функциональных свойств. Рациональный подбор полимеров в комбинации с альгинатом натрия позволяет целенаправленно регулировать функциональный профиль композиции в зависимости от требуемой кинетики высвобождения активных веществ с выраженным терапевтическим действием и продолжительности удержания материала на слизистой поверхности.

УДК 54-03

РАЗРАБОТКА СТАТИСТИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ К АНАЛИЗУ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Мещерякова Г. П., Цобкалло Е. С., Кольцова Т .Б
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
E-mail: mescheryakova.galina@gmail.com

Ключевые слова: прочность, статистическое распределение, элементарная полиамидная нить, скорость растяжения, гистограмма, мода, математическая модель.

Полиамидные нити и волокна такие как кевлар, русар, тварон, технора, номекс и, капрон т. д. обладают рядом уникальных свойств, в частности высокой прочностью и износостойкостью, что обеспечивает широкое применение в разных отраслях промышленности. Исследование прочностных свойств важно не только с научной точки зрения, но имеет и серьезный практический интерес. Прочностные свойства являются сложной комплексной характеристикой: они определяются как, существующими дефектами молекулярной и надмолекулярной структуры, так и дефектами, связанными с технологией производства, наличие которых можно регулировать. Распределение дефектов носит случайный характер, поэтому может исследоваться методами математической статистики. Исследование влияния дефектов разной локализации на прочностные свойства возможно только при построении статистических распределений в больших выыборках, так как только большие выборки позволяют получить многомодальность и каждую моду связать с определенным типом дефектов.

Экспериментальные исследования проводились на элементарных волокнах полиамида 6, полученных из комплексной капроновой технической нити, имеющей линейную плотность порядка 98 текс и состоящей из 250–300 штук элементарных нитей. Были проведены серии испытании на прочность в режиме одноосного растяжения на универсальной испытательной установке INSTRON 112 при скоростях растяжения 20 мм/мин и 200 мм/мин. В каждой серии исследовалось идентичных 200 образцов. Элементарные нити были достаточно однородны, имели диаметр порядка 8 мкм при базовой длине образцов 50 мм. Измерения проводились и на самой комплексной нити при скорости нагружения 200 мм/мин, но для комплексной нити полимодальность выявляется не так четко - мода, связанная с поверхностными дефектами практически не видна. Обработка результатов велась в пакете статистики R.

Как показали наши исследования, построение гистограмм при скорости нагружения 20 мм/мин позволило определить моду, связанную с поверхностными дефектами, и моду, связанную с дефектами внутренней структуры. При скорости нагружения 200 мм/мин представляется возможным отделить моды, связанные с дефектами разной локализации в аморфных областях: находящимися во внутрифиблярных и межфиблярных аморфных областях. Так как при обработки большой выборка можно статистически достоверно убрать выскакивающие значения, полученные в результате грубых ошибок, то гистограммы позволяют также определить статистически достоверный интервал, в котором разрушение образца не происходит. Отметим, что длина образца представляет собой существенный параметр эксперимента – при выборе образцов большей длины определяющими являются дефекты поверхности, и моды, связанные дефектами внутренней структуры, не определяются. Существенным параметром при построении гистограмм был выбор количества интервалов группировки. Есть практические рекомендации по выбору числа интервалов, но это именно рекомендации. Малое число интервалов (в нашем случае менее 8) не дает многомодальности, а слишком большое число (более 20) делает гистограмму излишне «зубчатой».

Дальнейший анализ велся с построением математической модели. Математическая модель позволяет, прежде всего, определить тип разрушения: распределение Гаусса связывают пластичным типом разрушением, а распределение Вейбулла – с хрупким (принцип слабого звена). В наших исследованиях во всех случаях адекватной была модель Вейбулла. Построение модели позволяет оценить изменения параметров распределений, связанные с увеличением в 10 раз скорости нагружения, что невозможно делать по гистограммам.

Таким образом, для исследования влияния дефектов разного вида и разной локализации на процессы разрушения синтетических нитей могут быть использованы многомодальные гистограммы, полученные при изучении прочностных свойств нитей; многомодальные гистограммы могут быть получены только из больших выборок; при построении гистограмм важно правильно определять количество интервалов группировки: при малом числе интервалов многомодальность не проявляется; большая выборка позволяет убрать «выскакивающие» варианты и определить статистически достоверный интервал в котором нет разрушения образца; построение матемтической модели позволяет определит тип разрушения и определить изменения в параметрах распределения, связанных с изменением скорости нагружения.

УДК 678

МЕТОД ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С РАСКРЫТИЕМ СИЛОКСАНОВОГО ЦИКЛА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ С КОНЦЕВЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ АЛКОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Безлепкина К.А.[1,2], Беликова И.И.[1,3], Аристова В.А.[1,3], Ульянкин Р.В.[1,3], Ардабьевская С.Н.[1,2], Крылов Ф.Д.[1], Франк И.В. [3,4], Миняйло Е.О.[4], Анисимов А.А. [4], Зубова В. Ю.[3,4], Музафаров А.М. [1,4], Миленин С.А.[1,2]

[1]*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН*
[2]*Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого*
[3]*Московский физико-технический институт*
[4]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН*
E-mail: CepHe@mail.ru

Ключевые слова: ПДМС, полисилоксаны, функциональные полидиметилсилоксаны, алкоксисиланы, полимеризация с раскрытием цикла.

Полидиметилсилоксаны (ПДМС) являются одними из самых востребованных элементоорганических полимеров, поэтому методы их синтеза, модификации и создания материалов на его основе постоянно развиваются с четом экономических и экологических реалий.

В нашей работе был впервые разработан метод получения ПДМС с концевыми алкоксильными группами, по механизму реакции раскрытия силоксанового цикла октаметилциклотетрасилоксана (D4) в среде соответствующего спирта в присутствии метилата натрия в качестве инициатора. Были рассмотрены различные условия проведения реакции, возможность повторного использования реакционной среды и масштабирование процесса. Строение полученных полисилоксанов установлено и доказано с использованием ^{1}H, ^{29}Si, NMR спектроскопии, GPC анализа, MALDI-TOF.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Правительства Тульской области (постановление от 30.12.2021 № 899; соглашение № 11 от 07.09.2022).

УДК 661.183.123.2

СУЛЬФИРОВАНИЕ ПОЛИЭФИРКЕТОНКЕТОНА КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Миронов В.Г.[1], Куликов А.П.[1], Папета О.П.[1], Салиев А.Н.[1], Малахо А.П.[1,2]
[1] Тульский государственный университет
[2]Москосвкий государственный университет им. М.В. Ломоносова
E-mail: 71.m1ronov@mail.ru

Ключевые слова: полиэфиркетонкетон, сульфирование, степень сульфирования, ионообменная емкость.

Сульфированные ионообменные смолы широко используются при очистке сточных вод, подготовке воды для производственных нужд, а также для избирательного извлечения металлов из водных стоков. Несмотря на обширную область использования ионообменных смол, их эксплуатация сталкивается с такими ограничениями, как пониженная стабильность в условиях высоких температур, агрессивных сред и радиационного воздействия. В связи с этим возникает необходимость создания новых ионообменных материалов с улучшенными характеристиками. В качестве такого материала может быть использован полиэфиркетонкетон (ПЭКК) который имеет высокую термическую стабильность и химическую стойкость. Однако, чтобы придать ПЭКК ионообменные свойства, необходимо выполнить его химическую модификацию – ввести в структуру полимера сульфогруппы. В литературе, описан способ введения сульфогрупп в ПЭКК путем использования в качестве модификатора олеума. Альтернативным и более безопасным подходом, предлагаемым в данной работе, является обработка ПЭКК концентрированной серной кислотой. В качестве исходного материала использовали коммерческий ПЭКК компании Сибур (серия 2). Сульфирование проводили в концентрированной серной кислоте (96%) при комнатной температуре варьируя время обработки: 2, 4, 6 и 8 часов. После завершения процесса полимерный раствор осаждали в дистиллированную воду, формируя гранулы. Далее, полученные таким образом сульфированный ПЭКК промывали от остатков серной кислоты дистиллированной водой и ацетоном, а затем сушили.

Методом ИК-спектроскопии идентифицированы полосы поглощения, соответствующие сульфогруппе ($-SO_3H$), для всех образцов после сульфирования, что подтверждает формирование сульфированного ПЭКК. Для количественной оценки сульфогрупп использовали метод обратного титрования: сульфированные ПЭКК помещали в 0,01 М раствор NaOH и выдерживали 72 часа, с целью замещения протона сульфогруппы на протон натрия. После чего раствор NaOH титровали 0,01 М HCl. На основании полученных данных были рассчитаны ионообменная емкость и степень сульфирования.

Таким образом, установлено, что сульфирование ПЭКК концентрированной серной кислотой при комнатной температуре позволяет получать сульфированный ПЭКК с ионообменной емкостью в диапазоне от 0,3 до 0,7 мэкв/г и степенью сульфирования от 10 % до 24 %.

Благодарность
Работа выполнена в рамках программы развития университета по программе стратегического академического лидерства Приоритет 2030 (Соглашение от 03.04.2026 № 075-15-2026-058, ИГК 000000Ю807526QXN0002).

УДК 541.64:535.37

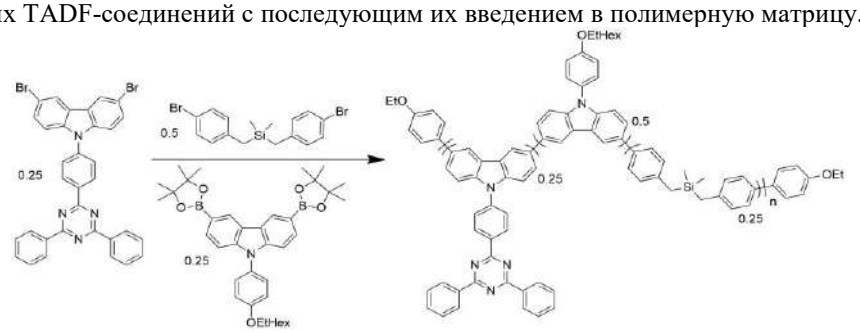
TADF-СОПОЛИКАРБАЗОЛЫ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНЫХ OLED-УСТРОЙСТВ

Митрошин А.М.[1], Мильцов С.А.[1], Литвинова Л.С.[1], Коршунов В.М.[2], Лыпенко Д.А.[3], Дмитриев А.В.[3], Якиманский А.В.[1]
[1] *Филиал НИЦ «Курчатовский институт»-ПИЯФ-ИВС*
[2] *Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН*
[3] *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН*
E-mail: almitroshin51@gmail.com

Ключевые слова: поликарбазолы, Сузуки-поликонденсация, TADF, OLED.

Одним из наиболее динамично развивающихся направлений современной органической оптоэлектроники является разработка материалов, проявляющих термически активированную задержанную флуоресценцию (TADF). Благодаря малой величине синглет-триплетного энергетического зазора (ΔE_{ST}) такие соединения способны эффективно утилизировать как синглетные, так и триплетные экситоны за счёт термически активированного обратного межсистемного перехода (RISC), что позволяет теоретически достигать 100% внутренней квантовой эффективности (IQE) органических светодиодов (OLED) без использования соединений благородных металлов.

Полимерные TADF-эмиттеры, в свою очередь, обладают значительными преимуществами перед низкомолекулярными аналогами, открывая перспективы создания крупноформатных, гибких и недорогих OLED-устройств, получаемых методами растворной обработки. Традиционные подходы к синтезу полимерных TADF-люминофоров, как правило, предусматривают многостадийный синтез сложных низкомолекулярных TADF-соединений с последующим их введением в полимерную матрицу.



В данной работе предложен новый *in situ* подход, позволяющий напрямую формировать TADF-активные трикарбазол-триазиновые (TCzTrz) фрагменты в основной цепи полимера в ходе поликонденсации по Сузуки. В качестве исходных веществ использованы простые мономеры — дибромпроизводное триазина и диборолановое производное карбазола, — каждый из которых в отдельности не проявляет TADF-свойств. Полимеризация успешно проведена с использованием катализатора PEPPSI-IPr на воздухе, что существенно упрощает синтез и масштабируемость, по сравнению с классическим подходом, в котором используется фосфиновый катализатор $Pd(PPh_3)_4$) и реакция проводится строго в инертной атмосфере. Важную роль в улучшении свойств полимера сыграло введение бис(4-бромбензил)диметилсилана —кремнийсодержащего мономера. Его включение в цепь позволило значительно подавить агрегационное (концентрационное) тушение люминесценции в твердых пленках: заметное падение квантового выхода наблюдается только при допировании выше 50 мас.%, тогда как в аналоге без кремниевого звена тушение проявляется уже при концентрациях более 15 мас.%. Кроме того, полученный полимер обладает отличной растворимостью в толуоле и хлорбензоле.

Синтезированный полимер (M_n = 5,0 кг/моль, M_x = 7,0 кг/моль) демонстрирует ярко выраженные TADF-характеристики с очень малым синглет-триплетным расщеплением (ΔE_{ST} = 0,045 эВ). В пленках, допированных 10 мас.% в DPEPO, зарегистрированы времена жизни быстрой и задержанной компонент τ_{prompt} = 16 нс и $\tau_{delayed}$ = 2,3 мкс соответственно, максимум люминесценции находится при 500 нм, а общий квантовый выход фотолюминесценции Φ_{PL} составляет 30 %. Совпадение максимумов быстрой и задержанной флуоресценции подтверждает их происхождение из одного и того же синглетного возбужденного состояния.

На основе разработанного полимера изготовлены прототипы OLED-устройств методом растворной обработки, которые показали сине-зелёную электролюминесценцию (λ_{EL} = 500 нм), максимальную яркость 4000 кд/м² и максимальный внешний квантовый выход EQE = 13 %.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 25-13-00300).

УДК 544.77:678.02

БЕЗЭМУЛЬГАТОРНЫЙ СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ *н*-БУТИЛАКРИЛАТА С ПОЛЯРНЫМИ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ СОМОНОМЕРАМИ

Мишунин С.В., Агибалова Л.В., Суханова Т.Е.
ФГБУ «НИИСК»
E-mail: s.mishunin@fgupniisk.ru

Ключевые слова: безэмульгаторная эмульсионная сополимеризация, полиакрилатные дисперсии.

Акрилатные латексы и каучуки, широко используемые в лакокрасочной, клеевой и машиностроительной промышленности, получают методом радикальной эмульсионной полимеризации. Несмотря на широкое применение и преимущества эмульсионного синтеза, он отличается многостадийностью процесса, высокими трудозатратами, многокомпонентностью рецептур. Главной экологической проблемой эмульсионной технологии является загрязнение сточных вод поверхностно-активными веществами (ПАВ) различного типа. Актуальными остаются работы по оптимизации эмульсионного полимерного синтеза как в экономическом, так и в экологическом аспектах. Решением многих перечисленных проблем является исключение насыщенных ПАВ из рецептур синтеза и использование поверхностно-активных мономеров (ПАМ) в качестве стабилизаторов дисперсий.

На основании проведенных исследований в ФГБУ «НИИСК» разработана технология получения акрилатных латексов и каучуков на основе *н*-бутилакрилата (*н*-БА) без использования традиционных эмульгаторов и диспергаторов. Найдены условия полунепрерывного безэмульгаторного синтеза (БЭС) коллоидно-стабильных акрилатных дисперсий (твёрдая фаза ~35%) с глубиной конверсии мономеров около 100%, с узким распределением частиц по размерам ($D_{отн.} \leq 0{,}1$) и узким молекулярно-массовым распределением. В качестве функциональных сомономеров используются акриловая кислота (АК), метакриловая кислота (МАК), нитрил акриловой кислоты (НАК), этоксиэтилакрилат (ЭЭА), винилпиридины (ВП) и др. В качестве мономеров-стабилизаторов используются как промышленные, так и синтезированные нами анионные ПАМ (с массовой долей ~1,5% к сумме мономеров), имеющие в своей структуре ненасыщенную связь, способную к сополимеризации, и гидрофильную группу (сульфат, сульфонат). Показано влияние ПАМ на морфологию частиц, кинетику сополимеризации, микроструктуру и свойства синтезированных сополимеров.

Различия классического и безэмульгаторного синтеза заключаются в механизмах генерации и стабилизации образующихся частиц. Нужно понимать, что безэмульгаторный режим сохраняется только при низких концентрациях ПАМ (≤2,0 мас.%.). При проведении БЭС в присутствии ПАМ стабилизация достигается комбинированным эффектом: электростатической стабилизацией за счёт диссоциированных карбоксильных (МАК, АК) и сульфатных (ПАМ, инициатор) групп на поверхности частиц, а также стерической стабилизацией за счёт гидратированных полиалкиленгликольных цепей, ковалентно привитых к полимеру через ПАМ. В коллоидной системе формируются сферические наночастицы с градиентно-неоднородным распределением компонентов: гидрофобный *н*-БА преобладает в ядре, а поверхность частиц обогащена гидрофильными структурами, что создаёт электростатический барьер. Определенный методом электрофоретического светорассеяния показатель ζ-потенциала латексных частиц с разным содержанием в рецептуре полярных и ионизирующихся мономеров находится в интервале –58 …–65 мВ, что относится к высокозаряженным поверхностям. Частицы латекса способны сохранять дисперсность при хранении в течение длительного времени (более 24 месяцев). Коллоидная стабильность является результатом самоорганизации латексных частиц в процессе синтеза, обусловленной разной гидрофильностью сомономеров и кинетикой нуклеации в водной среде.

Кинетика БЭС имеет особенности, связанные с концентрацией и природой стабилизатора (ПАМ), мономерным составом с различной водорастворимостью, диффузионными процессами, характером взаимодействия стабилизатора с мономером и водорастворимым инициатором (персульфатом). В зависимости от способности мономеров к гидролизу или ионизации в условиях полимеризации реализуются как мицеллярный, так и гомогенный (в объёме водной фазы) механизмы формирования частиц. При относительно низкой концентрации ПАМ (~1,5% масс. на долю мономеров) доминирует гомогенная нуклеация и мицеллы в классическом понимании не образуются, но возникают динамические ассоциаты поверхностно-активных олигомеров, способные временно солюбилизировать мономер. На кинетику сополимеризации влияет и природа ненасыщенной группы ПАМ, к примеру, аллильные ПАМ склонны к ретардации из-за резонансной стабилизации радикала, поэтому их встраивание происходит преимущественно на ранних стадиях роста частицы, что усиливает поверхностную локализацию. В сравнении с классическим синтезом наблюдается более узкое распределение по размерам, стабильное число частиц на протяжении конверсии, кинетика становится более предсказуемой, подавляется автоускорение (гель-эффект). Контроль параметров БЭС (температура, соотношение мономеров, концентрация ПАМ, дробная дозировка) позволяет получить акрилатные сополимеры с целевым набором свойств.

УДК 677.494.742.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ГОМОПОЛИМЕРОВ И НУКЛЕИРУЮЩИХ ДОБАВОК

Молоканов Г.О., Молоканова (Москалюк) О.А.
Балтийский федеральный университет им. И. Канта
E-mail: omoskaliuk1@kantiana.ru

Ключевые слова: мембраны, композиты, полиолефины, нуклеатор, кристаллизация.

Цели работы заключалась в исследовании теплофизических свойств полимерных мембран, полученных при различных технологических режимах, исследование теплофизических свойств полимерных пленок на основе гомополимеров и нуклеирующих добавок.

Объектом исследования являлись полимерные мембраны на основе полиолефина и нуклеирующего наполнителя в виде диоксида кремния. Мембраны получались метопом экструзии их расплава с последующим механическим воздействием (крейзинг технология) для формирования щелевидных микропор.

В процессе работы проводились экспериментальные исследования термических свойств с помощью дифференциального сканирующего калориметра при скорости нагрева 5 °C/мин, в аргоновой атмосфере, в температурном диапазоне от 25 до 200 °C и охлаждением с помощью жидкого азота в инертной среде газообразного аргона в температурном диапазоне от -40 до 25 °C. Исследование термической стойкости образцов проводилось с помощью термогравианализатора со скоростью нагрева 5 °C/мин, в аргоновой атмосфере, в температурном диапазоне от 25 до 400 °C.

Были построены дифференциальные кривые нагревания и охлаждения исследуемых образцов в температурном интервале от -30 до 200 °C, выявлены процессы плавления/кристаллизации, определены температуры плавления/кристаллизации и энтальпии плавления/кристаллизации, определены температура стеклования полимера и рассчитаны коэффициенты Аврами.

Для исследования кинетических параметров кристаллизации образцов, поддерживаемых кинетической моделью Аврами, и типа процесса нуклеации, были проведены исследования по следующей схеме: нагрев образца со скоростью 5 °C/мин от 25 °C до температуры 200 °C, выдерживание в течение 5 минут при этой температуре, чтобы обеспечить полное плавление всех кристаллов, которые могут действовать как затравки во время кристаллизации. Охлаждение образцов со скоростью 5 °C/мин до изотермических температур кристаллизации (Tpeak-10 °C, Tpeak-15 °C, Tpeak-18 °C) и выдержка в изотермических условиях в течение 30 минут. Из изотермических данных для установления кинетических параметров кристаллизации, поддерживаемых кинетической моделью Аврами, строился логарифмический график, где по оси абсцисс: ln(t), а по оси ординат: ln(-ln(1-α(t))) (график Аврами). Точка пересечения полученной прямой с осью абсцисс соответствуют показателю n, который определяет типы процесса нуклеации, зародышеобразования и роста кристаллической фазы.

По экспериментальным данным было установлено, что малые концентрации (менее 1 масс.%) диоксида кремния в полиолефин повышают термическую стабильность материала. Чистый полипропилен начинает разлагаться при 274 °C, в то время как композиты сохраняют стабильность до 310 °C и 320 °C соответственно.

При этом наблюдалось снижение температуры стеклования с увеличением содержания нуклеирующего наполнителя: от -14 °C для чистого полипропилена до -20 °C для композита.

Результаты модели Аврами показали, что добавление диоксида кремния изменяет механизм нуклеации и роста кристаллов. Для чистого полимера показатель Авраами n составляет 2,6 – 2,8, что соответствует двумерному росту с гетерогенной нуклеацией. Для композитов с диоксидом кремения наблюдается увеличение значения n до 3,0 – 4,7, что указывает на трёхмерный рост кристаллов и усиление влияния наполнителя как активных центров нуклеации. При этом композиты демонстрируют более высокую абсолютную величину энтальпии кристаллизации (до -108 Дж/г против -92 Дж/г для чистого полиолефина), что может свидетельствовать об увеличении степени кристалличности и упорядоченности структуры из-за создания дополнительных центров кристаллизации на частицах диоксида кремения

Полученные данные указывают на то, что введение наночастиц диоксида кремения в полипропилен позволяет улучшить его термические свойства, повысить стабильность и изменить кинетику кристаллизации.

Благодарность
Исследования выполняются в рамках стратегического технологического проекта «Масштабируемые технологии производства отечественных решений и компонентов для литий-ионных и постлитиевых накопителей» Программы Приоритет 2030 БФУ им. И. Канта.

УДК 677.494.742.3+537.311.3

ВОЛОКОННЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Молоканова (Москалюк) О.А., Молоканов Г.О.
Балтийский федеральный университет им. И. Канта
E-mail: omoskaliuk1@kantiana.ru

Ключевые слова: волокна, композиты, технология, свойства, применение.

Разработка электропроводящих композитов, подходящих для формования из них волокон и нитей, является важной задачей полимерного материаловедения. Такие материалы находят применение при производстве технического текстиля, обеспечивающего защиту от статического электричества, ЭМИ. Однако обширные литературные данные и накопленный технологический опыт создания композитов с заданным уровнем свойств не могут быть в полной мере использованы при производстве волокнообразующих композиций. Данные ограничения обусловлены как особенностями надмолекулярного строения, так и технологическими особенностями производства синтетических волокон/нитей. С появлением на рынке углеродных наночастиц (нанотрубки, нановолокна, графен) вопрос создания электропроводящих волоконных композитов стал технологически реализуемым. Применение гибридного наполнителя, представляющего собой смесь из углеродных частиц с кардинально различающимся осевым отношением, позволяет достичь целевых значений электропроводности при значительно более низких суммарных концентрациях по сравнению с моно наполненными системами. Таким образом, целью данной работы являлось создание по расплавной технологии электропроводящих волоконных композитов с гибридным наполнителем.

Изотактический полипропилен Бален 01270 использовался в качестве волокнообразующей полимерной матрицы. Смесь из сферических частиц технического углерода с осевым отношением около 1 и гибких протяженных частиц (одностенные углеродные нанотрубки) с осевым отношением около 8000 использовалась в качестве гибридного наполнителя. Волоконные композиты получались предварительным диспергированием гибридного наполнителя в расплаве полимера при температурах 205-240 °С и последующей экструзией через фильеру заданного сечения, обеспечивающей заданный профиль волоконного композита: фильера с отверстием диаметром 1 мм для получения волоконного композита круглого сечения и плоскощелевая фильера размером 30х1мм для – волоконных композитов прямоугольного сечения. Удельная электропроводность волоконных композитов определялась на основе вольт-амперных характеристик, полученных с использованием пикоамперметра и осциллографического вольтметра.

Полученные концентрационные зависимости волоконных композитов имеют перколяционный вид с тремя характерными участками: горизонтальный участок до порога перколяции, крутой рос на пороге перколяции и менее существенный рост после порога перколяции. При этом значения концентрации наполнителя на первом участке для волоконного композита с круглым сечением снижаются в два раза, по сравнению с композитами прямоугольного сечения. Порог перколяции для волоконных композитов с круглым сечением снижается в 2,5 раза по сравнению с композитами прямоугольного сечения, при этом электропроводность перколяционного кластера на 5 порядков выше. Такой эффект свидетельствует о повышении вероятности образования мостиковых структур из протяженных частиц (углеродные нанотрубки), связывающих разрозненные кластеры между собой, при экструзии волоконных композитов через фильеру круглого сечения.

При введении гибридного наполнителя после образования перколяционного кластера электрическая проводимость образцов слабо возрастает не зависимо от типа композита. Это означает, что суммарная электрическая проводимость кластеров, образовавшихся на пороге перколяции, существенно выше проводимости дополнительных каналов, образовавшихся выше порога перколяции с увеличением концентрации гибридного наполнителя.

Вариация формы образца и концентрации гибридного наполнителя позволяют использовать данные волоконные композиты для создания антистатических материалов, сенсоров, датчиков растяжения, саморегулирующихся нагревательных элементов, материалов, обеспечивающих защиту от электромагнитного излучения.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 25-72-31032 (https://rscf.ru/project/25-72-31032).

УДК 541.64

ЭКОЛОГИЧНЫЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЙ НАПОЛНИТЕЛЬ ДЛЯ ПЛАСТМАСС НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИПИРРОЛА

Мосолкин В.Ю.[1, 2], Соколова М.П.[1], Власова Е.Н.[1], Смирнов М.А.[1]
[1] *Филиал Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт» - Институт высокомолекулярных соединений*
[2] *Научно-производственная фирма «БАРС-2»*
E-mail: prompak2@yandex.ru

Ключевые слова: композиты, полипиррол, полиэтилен, целлюлоза, электропроводность.

Композиционные материалы на основе полиолефинов и растительных волокон на основе целлюлозы последние годы находят широкое применение из-за высоких прочностных и эксплуатационных свойств изделий из них, получаемых методами экструзии и литья под давлением. Замещение части полиолефина на биополимер растительного происхождения делает изделия более экологичными. Предварительное покрытие поверхности целлюлозы (Cell) электропроводящим полимером — полипирролом (PPy) приводит к созданию композиционного материала, обладающего антистатическими свойствами. Удельное поверхностное сопротивление композиционного материала на основе покрытой полипирролом микрокристаллической целлюлозы с предварительно фосфорилированной поверхностью и полиэтилена (ЛПЭНП), составом — фосфорилированная микрокристаллическая целлюлоза - 36%, полипиррол - 4% и полиэтилен - 60%, составило $7{,}3 \times 10^8$ Ом, что сопоставимо с удельным поверхностным сопротивлением композиционного материала на основе электропроводящей сажи (15%) и полиэтилена (85%), полученного аналогичным методом — компаундированием на вальцах.

Данная работа посвящена разработке нового способа покрытия целлюлозных субстратов (частиц, волокон) полипирролом, согласно которому перед проведением окислительной полимеризации пиррола in situ на поверхности целлюлозы, последнюю модифицируют фосфатными группами. Это позволяет обойтись без дополнительного допирования. Покрытие полипирролом предварительно фосфорилированной поверхности целлюлозы субстрата приводит к образованию материала с высокой электропроводностью и стабильностью. Это объясняется образованием на поверхности устойчивого интерполиэлектролитного комплекса общей формулой $(PPy^+)(Cell\text{-}O\text{-}P(OH)O\text{-}O^-)$. Фосфорилирование поверхности целлюлозного субстрата проводили ортофосфорной кислотой в расплаве мочевины при температуре 110 — 140 °C, в течение 30 мин. Синтез полипиррола на предварительно фосфорилированной поверхности целлюлозы проводится с помощью реакции окислительной полимеризации пиррола под действием пероксодисульфата аммония в водно-метанольной суспензии фосфорилированной целлюлозы.

Благодарность
Работа выполнена в рамках гос. задания по теме № 1023031700043-2-1.4.4.

УДК 678

ПОРТАТИВНОЕ УСТРОЙСТВО ЭЛЕКТРОСПИННИНГА ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ

Мохова Е.К., Меньшутина Н.В.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
E-mail: lizi5263@yandex.ru

Ключевые слова: электроспиннинг, волокна, поливинилпирролидон, полиэтиленгликоль, наночастицы серебра.

В настоящее время одним из направлений регенеративной медицины является разработка новых функциональных биомедицинских материалов для лечения или восстановления поврежденных кожных покровов или более глубоких тканей. Кожные покровы выполняют важную функцию в организме человека, защищая его от внешних воздействий, участвуя в терморегуляции и обменных процессах. Различного рода механические, термические, химические воздействия или внутренние процессы, протекающие в организме человека, могут привести к дисфункции данного органа, а в самых тяжелых случаях к деградации тканей и ампутациям конечностей. К наиболее распространенным и серьезным повреждениям кожных покровов относятся поверхностные раны и ожоги.

Для решения данной проблемы были разработаны инновационные нетканые полимерные материалы на основе микро- и нановолокон, содержащие наночастицы серебра (AgНЧ). В качестве основы волокон были использованы поливинилпирролидон (ПВП) и полиэтиленгликоль (ПЭГ). ПЭГ способен выполнять двойную роль в синтезе AgНЧ, одновременно выступаю в качестве восстанавливающего агента и стабилизатора коллоидной системы. Для четырех составов были получены мономодальные распределения AgНЧ по размерам с характерными пиками в области 50.75, 58.73, 13.54 и 28.21 нм. Антибактериальный эффект разработанных составов был подтвержден на патогенных бактериях, таких как *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*., которые являются основными возбудителями гнойно-воспалительных процессов в области раны.

Для оперативного нанесения на кожные покровы составов ПВП-ПЭГ с AgНЧ была разработана конструкция портативного устройства электроспиннинга (Рисунок 1а). В портативном устройстве электроспиннинга все основные элементы спрятаны внутри компактного корпуса – это аккумулятор на 12 В, высоковольтный блок на 20 кВ, и модуль, на котором установлен шприц, объемом 5 мл. Данное устройство позволяет эффективно формировать и наносить на поврежденные участки кожных покровов антибактериальные составы (Рисунок 1б). Результаты картирования по поверхности показали, что интегрированное в волокна серебро имеет равномерное распределение (Рисунок 1в).

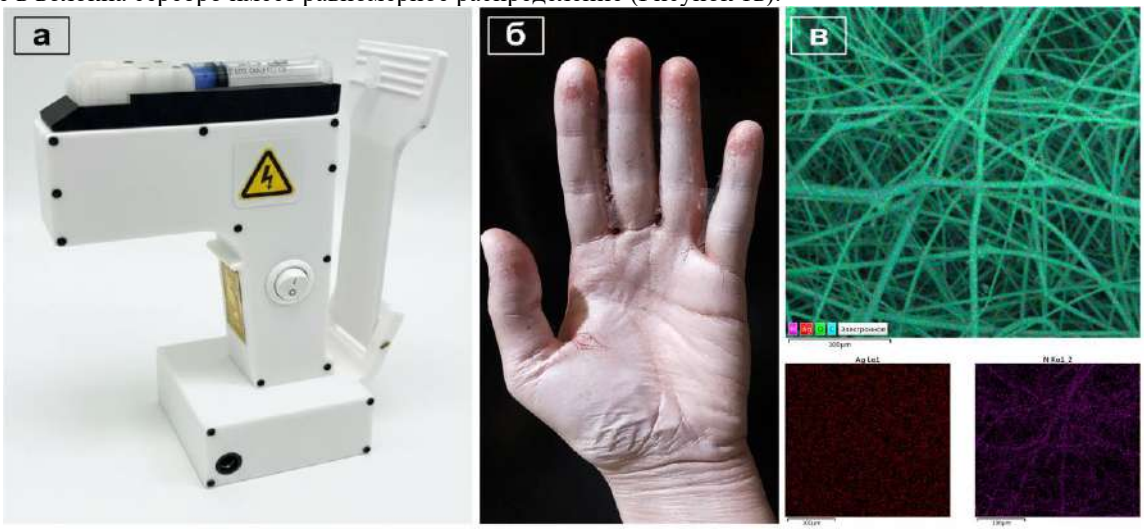


Рисунок 1. Результаты разработки: портативное устройство электроспиннинга (а), нанесение волокон (б), картирование по поверхности волокон (в)

В работе подтверждена антибактериальная активность составов на основе ПВП-ПЭГ с AgНЧ, а также разработан способ нанесения составов в форме волоконных покрытий на кожные покровы.

Благодарность
Выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научной тематики FSSM-2025-0007.

УДК 541.64

ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ: МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ (ОБЗОР)

Мурзаканова М.М., Виндижева А.С., Мамхегов Р.М., Байказиев А.Э., Хаширова С.С., Хаширова С.Ю.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
E-mail: m_m_murzakanova@mail.ru

Ключевые слова: полиэтиленгликоль, полимеризация, катализаторы, свойства, применение

В современной химической и фармацевтической индустрии существует немного соединений, способных конкурировать по универсальности с полиэтиленгликолем (ПЭГ). Широкое распространение ПЭГ обусловлено его уникальными физико-химическими свойствами. Являясь химически инертным, нетоксичным и водорастворимым веществом, он выступает идеальным связующим звеном между активными компонентами и человеческим организмом.

В научной литературе описаны несколько методов получения полиэфиров ПЭГ. Более «классическим» методом получения простых полиэфиров, который актуален и в настоящее время, является анионная полимеризация эпоксидов. Широко распространенный стандартный метод технического синтеза низкомолекулярного ПЭГ заключается в контролируемом добавлении этиленоксида к воде или спиртам в присутствии щелочных катализаторов в качестве инициаторов. В большинстве случаев в качестве инициаторов используются соединения щелочных металлов с высокой нуклеофильностью.

Альтернативой анионному методу синтеза ПЭГ исторически рассматривалась катионная полимеризация с раскрытием цикла, позволяющая проводить синтез в более мягких температурных условиях. В качестве инициаторов здесь выступают сильные протонные кислоты (серная, хлорная, фторсульфоновая) или кислоты Льюиса (BF_3, $SbCl_5$, $SnCl_4$, $AlCl_3$) в сочетании с соинициаторами (водой или спиртами). Однако на практике данный метод сталкивается с серьезными кинетическими и селективными барьерами.

Координационный механизм полимеризации радикально отличается от «свободно-ионных» методов (анионного и катионного) тем, что активный центр представляет собой комплексное соединение, в котором растущая цепь и мономер связаны с атомом металла-катализатора. Это позволяет осуществлять жесткий пространственный контроль процесса. Координационная полимеризация эпоксида приводит к двум основным эффектам: а) активации мономера для полимеризации и б) формированию определенной ориентации реагирующих молекул, что может привести к стереоспецифической полимеризации эпоксидов или более длинных алкиленоксидов. В настоящее время наиболее эффективными инициаторами являются производные двух- и трехвалентных металлов, например, кальция, цинка и алюминия.

Внедрение стратегии активированного мономера при синтезе ПЭГ, предложенная Стефаном Карлотти и Аланом Деффье**,** представляет собой вершину эволюции методов контроля полимеризации оксиранов. Основная идея Карлотти и Деффье заключалась в использовании органических катализаторов и слабых кислот Льюиса для одновременной активации мономера и контроля состояния растущей цепи. В их работах ключевую роль играют системы на основе: инициатор – спирты катализатор - триизобутилалюминий или производные бора в сочетании с ониевыми солями (например, тетрабутиламмоний хлорид): мономер активируется путем координации с алюминийорганическим соединением, что делает углеродные атомы цикла чрезвычайно восприимчивыми к нуклеофильной атаке и тем самым способствует последующему раскрытию цикла эпоксодного мономера.

В современной химии полимеров переход к безметальному органокатализу при синтезе ПЭГ продиктована требованиями биомедицины. В отличие от систем Карлотти на основе кальция, органокатализ полностью исключает риск загрязнения продукта следами металлов, здесь нет координации на металле, что делает анион «голым» и чрезвычайно активным. Основные типы органокатализаторов для синтеза ПЭГ: N-Гетероциклические карбены (NHC) и N-Гетероциклические олефины (NHO) как органокатализаторы для синтеза полиэфиров без использования металлов: фосфазеновые основания.

В заключение следует отметить, что уникальное сочетание биосовместимости и гидратационной способности ПЭГ остается непревзойденным в современной биомедицине. Дальнейшее развитие функционализированных производных полиэтиленгликоля позволит решить ключевые задачи по направленной доставке лекарств и снижению иммуногенности терапевтических систем, сохраняя за ПЭГ статус ключевого инструмента в проектировании "умных" биоматериалов

Благодарность
Исследование было профинансировано грантом Российского научного фонда № 26-13-00582, https://rscf.ru/project/26-13-00582 .

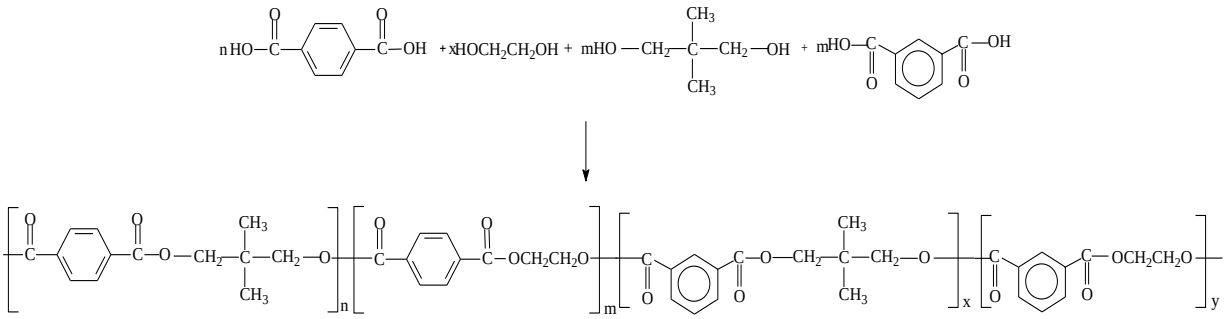
УДК 771.523.4

ПЭТГ НА ОСНОВЕ НЕОПЕНТИЛГЛИКОЛЯ – СИНТЕЗ, СВОЙСТВА

Мурзаканова М.М., Мамхегов Р.М., Байказиев А.Э., Балагова М.З., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю.
[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
E-mail: m_m_murzakanova@mail.ru

Ключевые слова: полиэтилентерефталатгликоль, неопентилгликоль, поликонденсация, синтез, физико-химические свойства.

Осуществлены синтезы образцов полиэтилентерефталатгликоля (ПЭТГ) на основе терефталевой кислоты (ТФК), с замещением части ТФК на изофталевую кислоту (ИФК) – 20 (моль %.), и этиленгликоля (ЭГ), с замещением части ЭГ на непентилгликоль (НПГ) - 30 (моль %.), с использованием комплексного катализатора гуанидин карбонат/тетрабутоксититан/ММТ и стабилизатора триэтилфосфат/ММТ. Схему реакции можно представить следующим образом:



В качестве катализатора и стабилизатора использовали тететраизопропоксититан (ТИПТ) и триэтилфосфат (ТЭФ) соответственно.

Проведены комплексные исследования полученных образцов ПЭТГ методами ИК-спектроскопии, ДСК, ТГА, определены число концевых карбоксильных групп, характеристическая и приведенная вязкости, изучены физико-механические характеристики.

ИК-спектры, полученных образцов ПЭТГ показали, что все синтезированные лабораторные образцы содержат характерные полосы и подтверждают структуры и получение сополимеров полиэтилентерефталат-гликоля. Методами ДСК и ТГА доказаны наличие аморфных и кристаллических структур в зависимости от состава получаемого сополимера.

Полученные образцы ПЭТГ имеют достаточно высокие значения характеристической вязкости (0,68-0,75 дл/г) и небольшие показатели концевых карбоксильных групп (15-23 ммоль/кг). Полученные образцы ПЭТГ обладают необходимым комплексом физико-химических свойств и не уступают промышленным маркам.

Благодарность
Работа выполнена в рамках НИР № 020-11-2024-1527 в центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий КБГУ им. Х.М. Бербекова.

УДК 629.78

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ В КОНСТРУКЦИИ КОСМИЧЕСКОЙ ОБСЕРВАТОРИИ «МИЛЛИМЕТРОН»

Мухаметов Р.Р.,[1], Голубев Е.С.[1], Лаухин М.А.[2]
[1]*Астрокосмический центр Физического института академии наук им. П. Н. Лебедева*
[2]*Арес*
E-mail: mukhametov@asc.rssi.ru

Ключевые слова: углепластик, космическая обсерватория, Миллиметрон, размеростабильность, цианат-эфирное связующее, СКО.

Астрокосмический центр Физического института им. П.Н. Лебедева РАН (АКЦ ФИАН) разрабатывает космическую обсерваторию «Миллиметрон» (Спектр-М) – 10-метровый космический телескоп, предназначенный для исследования различных объектов во Вселенной в миллиметровом и инфракрасном диапазонах длин волн от 0,07 до 10 мм. Концепция научной программы обсерватории нацелена на решение комплекса важных инновационных задач в области космологии и астрофизики, а именно детальное изучение черных дыр, поиска кротовых нор, следов воды, спектра искажения реликтового излучения и др. Обсерватория будет работать в точке либрации L2 на расстоянии 1,5 млн. км от Земли в направлении, противоположному Солнцу.

Конструкция комплекса представляет собой установку на космической платформе, автоматически раскрывающуюся антенну диаметром 10 м с коаксиальным актуатором и пассивным теплозащитным экраном. Главное зеркало (ГЗ) образуется после раскрытия и фиксации между собой жестких прецизионных лепестков с адаптивной отражающей поверхностью. ГЗ состоит из 24 панелей центрального зеркала и 72 трансформируемых лепестков. Основным требованием к панелям лепестков является обеспечение точности отражающей поверхности – суммарное средне-квадратичное отклонение (СКО) должно составлять не более 10 мкм при температуре эксплуатации до 4,5 К. Материалы для конструкции телескопа должны обладать комплексом физико-механических характеристик с сохранением их при криогенных температурах и факторов космического пространства, малой плотностью и хорошей технологичностью. Основными критериями при выборе материалов для космических конструкций являются также низкий коэффициент линейного температурного расширения (КЛТР) и высокая удельная жесткость. Углепластик по обозначенным критериям считается одним из самых перспективных материалов, способных обеспечить решение задачи температурной формостабильности конструкции.

Панель ГЗ представляет собой трехслойную конструкцию, состоящую из отражающей обшивки параболической формы, подкрепляющих ребер и тыльной обшивки. Данные элементы выполнены из углепластика М55J/НИИКАМ-РС и соединены между собой криостойким клеем. Использование высокомодульного углеродного наполнителя М55J обусловлено низкими значениями его плотности и КЛТР, высокими значениями модуля упругости и удельной жесткости. Цианат-эфирное связующее обеспечивает температуру стеклования до 220°С, пониженное влагопоглощение (менее 1,5%, что критически важно для сохранения вакуума в приборах) и рекордно низкую усадку при отверждении.

В настоящее время для отработки технологии создано экспериментальное производство, изготовлены опытные образцы и технологические макеты прецизионных панелей. Технология изготовления размеростабильных крупногабаритных конструкций методом термовакуумного формования состоит в раскрое препрега на заготовки с помощью планшетного режущего плоттера, укладке слоев препрега на прецизионную матрицу из астроситалла с контролем углов ориентации, промежуточное вакуумное прессование слоев препрега, упаковка сборки в вакуумный мешок и отверждение в печи под вакуумом. Отработана технология сборки пакета, промежуточное вакуумирование для уплотнения слоев препрега, многоступенчатый режим отверждения, выбран оптимальный дренажно-впитывающий материал, оптимизирован режим термоциклирования. Отработаны температурно-временные параметры отверждения цианат-эфирного препрега, которые позволили получать монолитные бездефектные образцы за счет исключения протекания побочных химических реакций с выделением низкомолекулярных продуктов. Для полной релаксации внутренних напряжений после изготовления панелей проводят их обработку (захолаживание) в жидком азоте. Далее образец помещают в термо-вауумный шкаф для удаления остаточных летучих продуктов с последующим нанесение многослойного радиоотражающего покрытия.

Изготовленные по данной технологии опытные образцы панелей прошли контроль геометрии при криогенных температурах. Достигнутое значение СКО отражающей поверхности составило не более 7,5 мкм, что существенно ниже предельно допустимых 10 мкм и подтверждает правильность выбора материалов и режимов переработки. Полученные результаты позволяют обоснованно рекомендовать разработанную технологию для изготовления прецизионных конструкций обсерватории «Миллиметрон».

УДК 691.175.3

НОВЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ 3Д ПЕЧАТИ ТЕРМОПЛАСТОМ, АРМИРОВАННЫМ НЕПРЕРЫВНЫМ УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ

Мыктыбеков Б., Луппов А.А., Шабанов Д.Ю., Козлов Н.Н.
ФАУ «ЦИАМ им. П.И. Баранова»
E-mail: bmyktybekov@ciam.ru

Ключевые слова: композит, леска-препрег, лента, аддитивные технологии.

Для эффективной 3Д печати композитной лентой или леской–препергом, состоящего из термопластичного полимера, армированного непрерывными волокнами углерода был проведен расчетно-экспериментальный анализ различных технических решений нагрева, прикатки и обрезки.

Проведенный анализ показал, что использование той, или иной схемы нагрева, прикатки и обрезки зависит от стратегии укладки и требований к печатаемому образцу детали.

На базе проведенного анализа были спроектированы несколько концептов, которые позволили получить образцы, которые были испытаны для получения упруго-прочностных характеристик.

УДК 678

КОМПАТИБИЛИЗАЦИЯ КАК ИНСТРУМЕНТ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Мясоедова В.В., Сутягинский М.А., Козлов В.А.
АО «ГК «Титан»»
E-mail: myasoedova.vv@titan-group.ru

Ключевые слова: полиэфирные смолы, компатибилизаторы, нанокомпозиты, полиэтилентерефталат.

Перспективной полимерной матрицей сверхпрочных и высокотермостойких клеев многоцелевого назначения могут являться не только фенолформальдегидные или эпоксидные, но и ненасыщенные полиэфирные смолы. Полиэфирные смолы инженерного или высокотехнологичного назначения могут включать звенья терефталата, в том числе, полученные химическим рециклингом полиэтилентерефталата или, например, рециклингом металлизированной биаксиально-ориентированной пленки. Товарная форма таких смол представляет собой раствор полиэфира, содержащего кратные связи, в стироле, метилметакрилате, дициклопентадиене. Регулируя химическую структуру полиэфирной смолы или состав компатибилизаторов, возможно получить устойчивую дисперсию наполнителей, в частности, диоксидов кремния или титана, а также карбоната кальция, в растворе смолы. При отверждении этой дисперсии продуктом является твердый композит.

Один из рациональных способ получения полиэфирных смол на основе вторичного полиэтилентерефталата для применения в качестве матрицы для нанокомпозитов основан на комбинированном гликолизе и межцепном обмене олигомера, содержащего 1,2-пропиленгликоль, с полиэтилентерефталатом, с последующим гликолизом с диэтиленгликолем и поликонденсацией с малеиновым ангидридом. При этом нанокомпозиты, полученные с использованием образцов смолы не содержащих дополнительных звеньев этиленгликоля, превзошли образцы, полученные из олигоэфира, содержащего этиленгликоль, по значениям прочности на разрыв и модуля Юнга более чем на порядок, а относительное удлинение было выше у образцов, содержащих 1,2-пропиленгликоль. Влияние наночастиц на механические свойства и плотность наиболее значительно проявилось для системы с 1,2-пропиленгликолем.

При этом если синтез наночастиц наполнителя происходит «in situ» в процессе отверждения ненасыщенной полиэфирной смолы, получаемый композит может обладать высокой прозрачностью, термо- и огнестойкостью. Однако, данный процесс чрезвычайно чувствителен к множеству параметров и, хотя частицы нано-наполнителя распределяются в матрице достаточно равномерно, физико-механические показатели могут снижаться с увеличением содержания наполнителя из-за соответствующего увеличения количества непрореагировавших примесей.

Для совершенствования способов получения высокоэффективных композиционных материалов предлагается является использование аппретирующих веществ или компатибилизаторов. Таким образом получаются гибридные материалы, где под воздействием веществ типа 3-(триметоксисилил)пропилметакрилата могут образовываться химические связи между органической частью в виде полиэтилентерефталата и неорганической – диоксидом кремния, что обеспечивает получающуюся композицию более высокой прочностью и термостабильностью при сохранении высокой однородности составов. Однако компатибилизатор может действовать и на межфазные свойства, увеличивая совместимость веществ различной химической природы. Это позволяет более гибко подходить к выбору наполнителя для полимерной матрицы, расширяя, таким образом, области применения композиционных материалов на основе полиэфирных смол.

УДК 678.01/.07

ОРБИТАЛЬНЫЕ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ ПВДФ/WS_2: ВЛИЯНИЕ WS_2 НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ И ТЕРМОСТОЙКОСТЬ

Набиев А.А.[1, 2], Иванков О.И.[2], Алиев Н.Ш.[1], Нуриев М.А.[1]
[1] МНОАР Институт Физики, Баку, Азербайджан
[2] Объединённый Институт Ядерных Исследований
E-mail: asifnebi@gmail.com

Ключевые слова: Полимерно-матричные нанокомпозиты, кристаллизация, степень кристалличности, нанолистов.

Интеграция наноматериалов в полимерные матрицы является перспективным подходом для создания материалов с новыми или улучшенными свойствами благодаря синергетическому взаимодействию между наполнителем и матрицей. Кроме того, глубокое изучение кинетики кристаллизации полимеров имеет важное значение для прогнозирования конечных свойств материала и его оптимизации под конкретные применения.

В данной работе методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА/ДТГ) исследованы пленки нанокомпозитов PVDF/WS_2 (0, 1, 3, 5, 10 мас.% WS_2), предназначенных для радиационной защиты в условиях орбитального полета. Результаты ДСК показывают, что нанолисты WS_2 выступают в роли гетерогенного зародышеобразователя в матрице ПВДФ, повышая температуру кристаллизации ($T_к$) с 126,3°C (чистый ПВДФ) до 137,7°C (5% WS_2) и значительно снижая степень переохлаждения (ΔT) с 33,9°C до 22,4°C. Степень кристалличности ($X_c \approx$ 32–34%) и толщина ламелей (≈ 5,2 нм) практически не зависят от концентрации – WS_2 который влияет только на кинетику, не изменяя термодинамические параметры равновесия. ТГА/ДТГ анализ выявил двухстадийную потерю массы для чистого WS_2: десорбцию воды в интервале 170–194°C (0,87%) и окисление в интервале 423–516°C (5,87%, пик ДТГ 478,6°C). Для композитов PVDF/WS_2 с увеличением концентрации WS_2 температура начала дегидрофторирования ($T_{нач.}$) снижается с 437,5°C (чистый ПВДФ) до 336,5°C (10% WS_2), однако при этом значительно уменьшаются как потеря массы (56,7% → 44,1%), так и скорость деградации (-19,4 → -7,7 %/мин). Это указывает на то, что большая удельная поверхность наночастиц WS_2 (~90 нм) обеспечивает большое количество контактных участков с цепями ПВДФ. Межфазные взаимодействия между атомами фтора и поверхностью WS_2 способствуют выделению HF при более низких температурах, тем самым ускоряя реакцию дегидрофторирования.

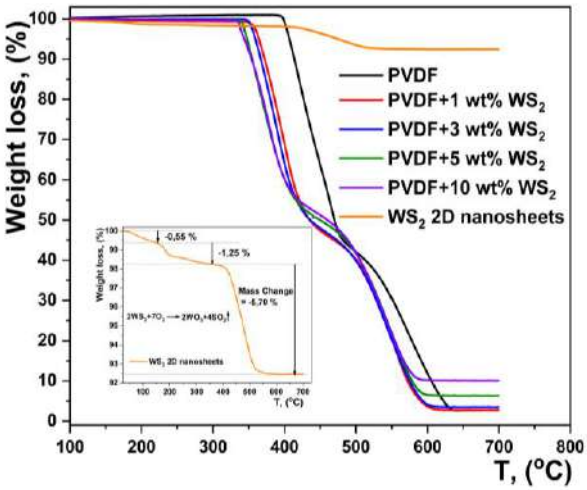


Рисунок 1. ТГА-термограммы PVDF/WS_2 нанокомпозитных пленок

Несмотря на некоторое снижение (Рис.1.) термической стабильности (≈ 336°C), это значение значительно превышает максимальные температуры, ожидаемые в условиях орбитального полета (>150°C). Повышение температуры кристаллизации и снижение переохлаждения, выявленные ДСК, повышают устойчивость материала к широким температурным колебаниям в космической среде. Наши предыдущие исследования методом МУРР подтвердили структурную стабильность композита с ПВДФ/10 мас.% WS_2 при облучении гамма-лучами до 700 кГр. Таким образом, нанокомпозиты ПВДФ с 5–10 мас.% WS_2 являются перспективными радиационно-защитными материалами для космических аппаратов нового поколения благодаря высокой радиационной стойкости, приемлемой термической стабильности и улучшенной кинетике кристаллизации.

УДК678.4:662.613

ВОЗМОЖНОСТИ ЧАСТИЧНОЙ ЗАМЕНЫ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В СОСТАВЕ РЕЗИН МИНЕРАЛЬНЫМИ ОТХОДАМИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СЕКТОРА КАЗАХСТАНА

Накып А.М.,[1,2], Черезова Е.Н.[2], Дауылбек А.А.[2], Карасева Ю.С.[2], Бекназаров К.И.[1], Токпаев Р.Р.[1], Наурызбаев М.К.[1]
[1] Казахский национальный университет имени аль-Фараби
[2] Казанский национальный исследовательский технологический университет
E-mail: abdirakym1994@mail.ru

Ключевые слова: зола-уноса, бутадиен-нитрильный каучук, технический углерод, резиновые смеси, физико-механические свойства, вулканизация, отходы ТЭЦ.

Актуальной экологической проблемой энергетического сектора Казахстана является накопление золы-уноса, образующейся при сжигании угля на тепловых электростанциях. Ежегодно образование таких отходов достигает нескольких миллионов тонн, что требует разработки эффективных направлений их утилизации. Одним из решений проблемы является использование золы-уноса в качестве наполнителя полимерных композиционных материалов.

В данной работе исследована возможность частичной замены в составе резин на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-28 АМН технического углерода П324 на золу-уноса ТЭЦ-3 г. Алматы. Исследованы технологические, вулканизационные и физико-механические свойства полученных вулканизатов при замене 5–15 мас.ч. технического углерода на эквивалентное количество золы.

Методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии установлено, что зола ТЭЦ-3 характеризуется высоким содержанием оксидов кремния и алюминия, а также значительным количеством углеродистых остатков. Наличие развитой пористой поверхности способствует взаимодействию наполнителя с полимерной матрицей, что определяет особенности структурообразования резиновых композиций.

Установлено, что введение золы-уноса оказывает существенное влияние на реологические характеристики резиновых смесей. При увеличении содержания золы наблюдалось повышение вязкости по Муни от 75,6 в контрольном опыте до 98,6 усл. ед. при введении 15 мас.ч. золы, что связано с развитой пористой структурой и высокой удельной поверхностью наполнителя. При этом введение золы способствовало сокращению времени подвулканизации, что обусловлено присутствием оксидов металлов, проявляющих каталитическую активность в процессах серной вулканизации.

Результаты физико-механических испытаний показали, что при дозировках 5–10 мас.ч. исследуемые композиции сохраняли удовлетворительный уровень эксплуатационных характеристик, включая стойкость к воздействию масла и тепловому старению. Однако при дальнейшем повышении содержания золы (15 мас.ч.) наблюдалось резкое снижение прочности при растяжении с 17,66 до 12,53 МПа. Одновременно наблюдалось снижение твердости по Шору А и плотности вулканизационной сетки.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения золы-уноса энергетического сектора Казахстана в качестве частичной замене технического углерода при производстве маслобензостойких резинотехнических изделий, что позволяет одновременно снизить себестоимость материалов и повысить уровень утилизации промышленных отходов.

УДК 544.7+544.023.57

КОМПОЗИТ ОКСОФУМАРАТА ТИТАНА С ОКСИДОМ ГРАФЕНА КАК ПРЕКУРСОР АКТИВНОГО СЛОЯ ДЛЯ ГАЗОВЫХ ДАТЧИКОВ

Наумкина В.Н., Уфлянд И.Е.
Южный федеральный университет
E-mail: v.puzhkina@mail.ru

Ключевые слова: оксофумарат титана, оксид графена, металлорганические каркасы, сенсор, функциональные материалы.

В условиях постоянно растущей опасности загрязнения окружающей среды продуктами техногенной деятельности интерес к газовым датчикам остается актуальным. Для производства современных газовых датчиков необходимы современные полифункциональные материалы, дешевые в производстве и эффективные в эксплуатации. Одним из таких материалов может служить двумерный нанокомпозит на основе продуктов термолиза композита на основе оксофумарата титана и оксида графена (ОГ). Это широко используемый материал в газовой сенсорике благодаря своим уникальным свойствам: химической стабильности, полупроводниковым характеристикам, относительно низкой стоимости и возможности синтеза в различных формах. Он применяется в хеморезистивных (резистивных) газовых сенсорах, где принцип работы основан на изменении электрического сопротивления материала при взаимодействии с анализируемым газом.

Целью настоящего исследования было получение оксофумарата титана и композита оксофумарата титана/ОГ и изучение структуры композиционного материала с целью последующего термолиза в контролируемых условиях для получения активных слоев для газовых сенсоров.

Оксофумарат титана получали методом сольвотермального синтеза из четыреххлористого титана и фумаровой кислоты в ДМФА. В качестве модулятора в реакции использовалась муравьиная кислота (10% от объема ДМФА). Композит получали введением ОГ на стадии синтеза оксофумарата титана в количестве 20% от запланированной массы оксофумарата титана.

Полученные соединения охарактеризованы комплексом физико-химических исследований. Изучена морфология соединений и их термическое поведение. Установлено, что в ходе процесса термолиза синтезированного композита оксофумарата титана/ ОГ-20% (600 °С, скорость нагрева 10 °С/мин, самогенерируемая атмосфера) происходят параллельно два процесса – термическое преобразование оксофумарата титана с образованием наноразмерных частиц диоксида титана с углеродсодержащей оболочке и второй процесс – термическое восстановление ОГ с образованием восстановленного ОГ, что подтверждается данными порошковой рентгеновской дифракции. При изучении данных термического поведения оксофумарата титана, делаем вывод, что соединение является термически лабильным и проходит через несколько стадий термической деградации с плавным снижением массы. При этом следует отметить, что практически на всем протяжении процесса термической деградации процесс сопряжен с поглощением теплового потока, а кривая дифференциальной термограммы не демонстрирует явных пиков. Процесс термолиза осуществляли в самогенерируемой атмосфере при скорости нагрева 5 °С/мин до температуры 600°С. В процессе термолиза наблюдается существенное изменение морфологии продуктов. СЭМ изображения наглядно демонстрируют, что оксофумарат титана имеет характерную особенность – отдельные частицы имеют гладкую поверхность, под которой визуализируются комплексы значительно более мелких частиц, размером около 1 мкм. При этом внешне материал представляет собой прозрачный однородный кристалл. Продукт термолиза имеет значительно более плотную и вместе с тем однородную структуру. Оксофумарат титана/ ОГ-20% характеризуется значительно более плотной и слоистой структурой без визуализации отдельных фрагментов.

Благодарность
Исследование выполнено благодаря финансовой поддержке РНФ, проект № 22-13-00260-П

УДК 678

ПРОИЗВОДСТВО N-МЕТИЛАНИЛИНА, ПОВЫШАЮЩЕЕ ОКТАНОВОЕ ЧИСЛО БЕНЗИНА ВО ВЬЕТНАМЕ

Нгуен Фыок Нят Хюи, Капустин В.М.
[1]РГУ Нефти и Газа имени И.М. Губкина
E-mail: *nguyenphuocnhathuy@gmail.com*

Ключевые слова: N-метиланилин, бензина, полимеризация, октановое число.

Бензин является жизненно важным топливом для всего мира и для Вьетнама в частности. В настоящее время повышение октанового числа бензина является целью заводов и лабораторий. Во Вьетнаме для повышения октанового числа добавляют такие вещества, как МТБЭ и ЭТБЭ, но полимеры пока не используются.

Монометиланилин (ММА, N-метиланилин) — высокоэффективная антидетонационная присадка, повышающая октановое число (ОЧ) бензина на 3–10 единиц при добавлении всего 1–2% по объёму.

Алкилирование анилина метанолом - это наиболее распространённый способ. Анилин нагревают с метанолом в присутствии кислотных катализаторов или оксидов металлов.

Реакция: $C_6H_5NH_2 + CH_3OH \rightarrow C_6H_5NHCH_3 + H_2O$

Условия: Процесс идёт в газовой фазе при температуре 200–300°C. В качестве катализаторов используют оксид алюминия, цеолиты или фосфорную кислоту на носителе.

Далее проводят полимеризацию монометиланилина

Полимеризацию проводят преимущественно двумя путями:

Химическое окисление (в растворе):

Мономер окисляют сильными окислителями, такими как персульфат аммония (APS) или дихромат калия.

Реакцию ведут в кислой среде в присутствии соляной кислоты.

Оптимальное мольное соотношение окислитель/мономер обычно составляет около 1:1.

Для получения чистого полимера используют следующую стандартную процедуру:

1. Фильтрование и первичная промывка

Осаждение: Реакционную смесь фильтруют через воронку Бюхнера (вакуумное фильтрование).

Промывка кислотой: Осадок на фильтре промывают большим количеством того же раствора кислоты, в котором шел синтез (например, 1M HCl). Это удаляет остатки окислителя, не допуская депротонирования (обесцвечивания) полимера.

2. Удаление олигомеров

Промывка растворителями: Осадок промывают порциями ацетона или этилового спирта.

Зачем: Это критический этап. Короткие цепи (олигомеры) растворяются в спирте/ацетоне, а высокомолекулярный полимер — нет. Промывку ведут до тех пор, пока стекающий растворитель не станет бесцветным.

3. Депротонирование

Осадок обрабатывают избытком 0.1–1.0 М раствора гидроксида аммония в течение нескольких часов. Цвет сменится с тёмно-зелёного на синий или фиолетовый.

4. Сушка

Полимер сушат в вакуумном шкафу при температуре 40–60°C в течение 12–24 часов. Не рекомендуется нагревать выше 80°C во избежание термической деструкции цепей.

УДК 678.743.41-419.8:537.226

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ ПТФЭ-TiO_2-$CaTiO_3$ ДЛЯ СВЧ ПРИМЕНЕНИЙ

Неустроев И.Д., Комлев А.Е., Богданова Э.Д., Гацура Е.Д.
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)
E-mail: neustroev.ilay@gmail.com

Ключевые слова: политетрафторэтилен, ПТФЭ, композитные материалы, СВЧ электроника.

Благодаря сочетанию таких уникальных свойств как низкий тангенс угла диэлектрических потерь ($tg\delta < 0.001$), гидрофобность, а так же высокая температурная стабильность в широком частотном диапазоне политетрафторэтилен (ПТФЭ) является широко распространенным материалом для высокочастотных применений. Его диэлектрическая проницаемость (ε) находится на уровне 2.1, что позволяет успешно использовать ПТФЭ в качестве основы печатных плат с диэлектрической проницаемостью ниже 4. Однако в целях миниатюризации элементов СВЧ-схем требуются материалы с более высокой диэлектрической проницаемостью. В связи с этим актуальной задачей представляется создание композитного материала на основе ПТФЭ с более высоким значением ε и максимально возможным сохранением его высоких диэлектрических и механических свойств. Для ее решения необходимо тщательным образом подбирать состав композита, используя добавки с различными физическими свойствами.

В данной работе были изучены электрофизические (ε, $tg\delta$ при f = 10 ГГц) и механические свойства композитов на основе ПТФЭ с различным содержанием добавок диоксида титана (TiO_2) и титаната кальция ($CaTiO_3$). Образцы изготавливались методом компрессионного прессования с последующей ступенчатой термообработкой при максимальной температуре 370 °C. Измерение диэлектрических характеристик проводилось методом разъёмного цилиндрического резонатора, механических – испытанием на разрыв. Полученные данные для двухкомпонентных систем показали, что использование $CaTiO_3$ в качестве наполнителя позволяет достичь более высоких (на 15% для одинаковых объемных долей) значений ε в сравнении с TiO_2, в то же время приводя к значительному росту диэлектрических потерь (в 7 раз) и снижению механических свойств композита (в 6 раз). Таким образом, для сохранения низких потерь и высоких механических свойств трехкомпонентного композита целесообразно использовать в качестве основной добавки TiO_2. Добавка $CaTiO_3$ должна применяться в небольших объемах для повышения ε композита.

Результаты исследования электрофизических свойств трехкомпонентных композитов показали, что при соотношении объемных долей $CaTiO_3$ и TiO_2 не больше 1:3 и суммарной объемной доли добавок до 60%, величина $tg\delta$ остается в пределах 0.001, при этом значение ε достигает 14, что является недостижимым сочетанием характеристик для двухкомпонентных систем. По-видимому, различный размер фракции 20 мкм и 2 мкм для TiO_2 и $CaTiO_3$ соответственно позволяют достичь большей плотности упаковки в сравнении с двухкомпонентными системами, что снижает пористость и влагопоглощение материала. Также наблюдается снижение совокупной объемной доли добавок в трехкомпонентных системах для обеспечения того же уровня ε: 45% против 62% в двухкомпонентной системе ПТФЭ-TiO_2 при значении ε = 10.4. Данный эффект приводит к росту механической прочности композита при той же ε в 3.5 раза при использовании трехкомпонентного композита.

Таким образом, благодаря синергетическому эффекту, трехкомпонентные композиты ПТФЭ-TiO_2-$CaTiO_3$ позволяют добиться более высоких значений диэлектрической проницаемости в сравнении с двухкомпонентными композитами ПТФЭ-TiO_2 и ПТФЭ-$CaTiO_3$ при одинаковых объемных долях добавки, при этом не ухудшая диэлектрических потерь и механических свойств материала.

Благодарность
Исследование выполнено в рамках Государственного задания № 075-01438-22-07 (FSEE-2025-0009).

УДК 666.651

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПТФЭ-КОМПОЗИТОВ ДЛЯ СВЧ-ПРИМЕНЕНИЙ АРМИРОВАННЫМИ РАЗЛИЧНЫМИ ТКАНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Комлев А.Е., Неустроев И.Д., Платонов Р.А., Алтынников А.Г.
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)
E-mail: neustroev.ilay@gmail.com

Ключевые слова: политетрафторэтилен, армированные композитные материалы, СВЧ электроника.

Одним из ключевых требований к композитным материалам, использующимся в качестве основы для изготовления фольгированных СВЧ ламинатов, является механическая прочность. Наиболее распространенным способом улучшения данного параметра является армирование полимерной основы, например, политетрафторэтилена (ПТФЭ) путем введения в матрицу тканных наполнителей. Введение армирующего наполнителя также приводит к изменению электрофизических свойств композита, в результате чего к материалу наполнителя предъявляются дополнительные требования к совместимости его использования в СВЧ диапазоне. В данной работе приводятся результаты исследования влияния состава и структуры тканных армирующих материалов на диэлектрическую проницаемость (ε), тангенс угла диэлектрических потерь (tgδ) и механическую прочность композита.

Образцы композитного материала на основе ПТФЭ (чистого и наполненного 5% и 10% объемными долями диоксида титана) и тканевого наполнителя изготавливались путем прессования пакета, сформированного методом поочередного наложения заготовленных слоев фторопласта и стеклоткани друг на друга, начиная и заканчивая первым. Далее пакет прессовался при давлении 140 кгс/см^2 и температуре 390 °С в течение 10 минут. Электрофизические свойства полученных образцов измерялись методом разъёмного цилиндрического резонатора, механические свойства методом испытания на разрыв. Исследовались кварцевая, электроизоляционная, конструктивная, кремнеземная ткани и ткань на основе высокомодульных высокопрочных волокон с полотняной и сатиновой структурами плетения.

Полученные результаты показали, что максимальная прочность композиционных материалов на основе ПТФЭ и тканого наполнителя достигалась на образцах, армированных кварцевой тканью полотняного плетения, тканью из высокомодульных высокопрочных волокон полотняного плетения (увеличилась в ~ 9 раз по сравнению с неармированным ПТФЭ) и конструкционной ткани сатинового плетения (увеличение более чем в 10 раз). Анализ результатов исследования электрофизических характеристик показал возможность достижения значений диэлектрической постоянной до 4 при несущественном повышении тангенса угла диэлектрических потерь по сравнению с неармированными композитами. Минимальные значения тангенса угла диэлектрических потерь демонстрируют образцы, армированные кварцевой тканью.

Таким образом, выявленные зависимости между диэлектрическими параметрами изделия и типом армирующего наполнителя позволяют изготавливать материалы с целевыми электрофизическими показателями.

Благодарность
Исследование выполнено в рамках Государственного задания № 075-01438-22-07 (FSEE-2025-0009).

УДК 678; 615.011

НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В СИНТЕЗЕ АМФИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛ-2-ПИРРОЛИДОНА ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Нечаева А.М.[1], Белоусова В.А.[1], Козявина Д.А.[1], Покальчук В.С.[1], Межуев Я.О.[1,2]
[1] Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева
[2]ИНЭОС РАН
E-mail: nechaeva.a.m@muctr.ru

Ключевые слова: поливинилпирролидон, амфифильные сополимеры, доставка лекарств, доксорубицин, наночастицы.

Одной из ключевых задач современной химиотерапии онкологических заболеваний является повышение биодоступности гидрофобных лекарственных средств при одновременном снижении их системной токсичности за счёт избирательного накопления препаратов в целевых тканях посредством активного и/или пассивного таргетинга (EPR-эффект). Высоким потенциалом среди таких систем обладают амфифильные макромолекулы, способные к самоорганизации в водной среде с образованием наноразмерных мицелл, содержащих гидрофобное ядро и гидрофильную оболочку. При этом одновременная доставка двух лекарственных средств с различной физико-химической природой может не только обеспечить комбинированное действие, но и значительно усилить терапевтический эффект за счёт синергизма активных компонентов. Однако создание платформ для ко-иммобилизации гидрофобных и гидрофильных препаратов остаётся нетривиальной задачей, требующей синтеза новых функциональных сополимеров с регулируемыми коллоидно-химическими свойствами.

В настоящей работе предложено новое направление в синтезе амфифильных макромолекул – впервые синтезированы и систематически охарактеризованы сополимеры N-винил-2-пирролидона с олеиновой (ОК) и акриловой (АК) кислотами.

Амфифильные макромолекулы получены радикальной сополимеризацией мономеров в растворе диоксана. Строение макромолекул подтверждено методами ^{13}C и ^{1}H ЯМР-спектроскопии. Молекулярно-массовое распределение изучено методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Для всех синтезированных сополимеров методом тензиометрии (отрыва кольца по Дю-Нуи) определены критические концентрации мицеллообразования (ККМ). Распределение частиц по диаметрам установлено методами динамического светорассеяния и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Исследование цитотоксичности сополимеров проводили с использованием МТТ-теста.

Все полученные сополимеры были способны к самоорганизации в сферические частицы мицеллярного типа в водных растворах. Установлено, что увеличение доли ОК в составе макромолекул приводит к уменьшению гидродинамических диаметров (ГД) мицелл при одновременном снижении величины ККМ. Так, ГД мицелл снижался с 233,0 нм до 137,1 нм по мере увеличения мольной доли ОК с 0,5 до 5% при массовой концентрации сополимеров в растворе составляющей 10 г/л. Введение небольших количеств (2,0-5 мол.%) акриловой кислоты в состав сополимеров не оказывало значительного влияния на ГД частиц и ККМ, однако повышение мольной доли АК до 15% приводило к закономерному увеличению обоих параметров.

Полученные в работе сополимеры были способны к иммобилизации ряда модельных лекарственных препаратов – как гидрофобной (куркумин, паклитаксел) так и гидрофильной природы (гидрохлорид доксорубицина). Незагруженные препаратами частицы сополимеров не оказывали цитотоксического действия на клетки линии рака шейки матки человека (SiHa) в широком диапазоне концентраций.

Таким образом, синтезированные сополимеры N-винил-2-пирролидона с олеиновой и акриловой кислотами представляют интерес как перспективная платформа для создания систем доставки широкого спектра лекарственных препаратов, включая платформы для комбинированной терапии.

УДК 544.478-03

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ ХИТОЗАНА И СЕТИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ВОЛОКОН НИКЕЛЯ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Низамеева Г.Р., Лебедева Э.М., Воробьева В.В., Соловьев Е.А., Низамеев И.Р.
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН
E-mail: guliya.riv@gmail.com

Ключевые слова: электрокатализ, биополимерная матрица, хитозан, волокна никеля, композиты.

Развитие водородной энергетики требует создания экологически безопасных и эффективных электрокаталитических систем. Применение природных биополимеров для модификации электродов представляет собой интересный подход, позволяющий одновременно снизить экологическую нагрузку за счёт биосовместимости и биоразлагаемости материалов, и существенно улучшить электрофизические характеристики катализаторов. В данной работе исследована электрокаталитическая активность композитных покрытий (Хитозан/Ni, Хитозан/Ni+NiFs), сформированных на основе биополимерной матрицы хитозана и анизотропной сети ориентированных волокон никеля (NiFs), в реакции выделения водорода (РВВ). Трёхмерная ориентированная сеть никелевых волокон обеспечивает в композите развитую поверхность и эффективные пути переноса заряда. Хитозановая матрица, благодаря уникальным плёнкообразующим свойствам, формирует дополнительный микрорельеф и обеспечивает прочное адгезионное закрепление каталитических слоёв на поверхности электрода.

Морфология и топография поверхности композитов изучались методами атомно-силовой и конфокальной микроскопии. Электрохимическая активность исследовалась с помощью линейной вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии. Объём выделяемого молекулярного водорода контролировался газовой хроматографией. Установлено, что использование хитозановой матрицы увеличивает среднюю шероховатость поверхности с 25 нм (для чистого слоя Ni без подслоя хитозана) до 125,5 нм. Дополнительное использование анизотропной сети ориентированных волокон никеля создаёт иерархическую структуру с максимально развитой удельной поверхностью. К тому же, непрерывная металлическая сеть действует как проводящая матрица, обеспечивая быстрый подвод электронов к каталитическим центрам, что в свою очередь повышает эффективность электрохимической реакции.

Электрохимические испытания показали, что использование хитозана в качестве биополимерной матрицы значительно снижает перенапряжение реакции выделения водорода и сопротивление переноса заряда. Наилучшую эффективность в РВВ продемонстрировал композитный слой Хитозан/Ni+NiFs. Для данной системы зафиксировано минимальное перенапряжение, равное -213 мВ при плотности тока 10 мА/см², что существенно превосходит показатели образцов Ni и Хитозан/Ni. Эффективность системы Хитозан/Ni+NiFs в РВВ подтверждена в ходе хроматографического анализа. Показано, что система Хитозан/Ni+NiFs обеспечивает наибольшее количество выделяемого молекулярного водорода в ходе электролиза. Результаты импедансной спектроскопии показали, что использование хитозановой матрицы и анизотропной сети ориентированных волокон никеля приводит к увеличению реальной площади поверхности композитных покрытий, что хорошо согласуется с результатами микроскопии. Также была исследовано влияние температуры на скорость реакции выделения водорода на исследуемых электрокатализаторах и рассчитаны энергии активации. Выявлено, что совместное использование хитозановой матрицы с сетью ориентированных волокон никеля приводит к одновременному повышению энергии активации реакции и росту плотности тока обмена. Увеличение энергии активации свидетельствует о значительном влиянии хитозана и волокон никеля на процессы переноса заряда и электродные реакции, а рост токов обмена подтверждает формирование более эффективной каталитической системы с увеличенным числом активных центров.

Таким образом, экспериментально показана возможность совместного использования биополимерной хитозановой матрицы и анизотропной сети ориентированных никелевых волокон для создания электрокатализаторов реакции выделения водорода. Разработанный подход обеспечивает долгосрочную стабильность работы электродов, отсутствие токсичных продуктов эксплуатации и открывает новые возможности для разработки экологически безопасных систем получения водорода методом электролиза.

Благодарность
Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

УДК 620.193.2

КЛИМАТИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ 3D-ПЕЧАТНЫХ ОБРАЗЦОВ PETG-ПЛАСТИКА

Низин Д.Р.[1,2], Низина Т.А. [1], Спирин И.П. [1,2], Чибулаев И.А. [1,2], Пивкин Н.А. [1]
[1] Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарёва
[2] ФГБУН ФИЦ «Якутского научного центра СО РАН»
E-mail: nizindi@yandex.ru

Ключевые слова: климатическое старение, 3D-печатные образцы, FDM-метод, PETG-пластик, влагосодержание.

Повсеместное распространение изделий и конструкций на основе полимерных и минеральных связующих, получаемых аддитивным способом, требует расширения понимания особенностей изменения их свойств во времени, в т.ч. с точки зрения влияния параметров печати на показатель долговечности конечного 3D-печатного изделия. Для полимерных материалов, получаемых FDM-методом, очевидно возникновение наряду с молекулярным и надмолекулярным масштабными уровнями, как правило, отражающими свойства используемого полимерного материала, структуры большего порядка, характеризующейся совокупностью параметров печати – диаметром сопла, толщиной слоя, долей заполнения, скоростью печати, направлением взаимной укладки слоёв, толщиной стенок, температурой камеры и стола и т.д. Как следствие, изучение влияния параметров и условий печати на показатели долговечности 3D-печатных полимерных изделий и конструкций представляет собой один из ключевых аспектов дальнейшего устойчивого развития отрасли аддитивных технологий, особенно в строительной отрасли.

Принципиальные различия в масштабных уровнях, воспринимающих воздействие агрессивных сред, между полимерными изделиями, получаемыми стандартными и FDM-методом, указывают на потенциальную разницу в распределении долей основных механизмов старения. Так, если температура замерзания влаги, сорбированной структурой эпоксидных полимеров, составляет порядка -18 ^{o}C, что обусловлено в т.ч. стесненными условиями её размещения и, как следствие, невозможностью формирования полноценных кристаллов льда, то структура 3D-печатных изделий, полученных FDM-методом, предположительно может характеризоваться обозначенным значением межфазного перехода воды в окрестностях 0 ^{o}C. Как следствие, физико-механическое старение, связанное с попеременным замораживанием и оттаиванием, приобретает для 3D-печатных изделий значительно большую роль в совокупном старении, включающем температурно-влажностные, фотоокислительные, термоокислительные и биодеградационные вклады. При этом межслоевые границы, специфичные для FDM-структуры, одновременно являются преимущественными путями проникновения агрессивных сред и зонами концентрации напряжений при фазовых переходах сорбированной воды.

Все вышеперечисленные механизмы реализуются в условиях натурного климатического воздействия в непрерывной взаимосвязи, определяя интегральный характер климатического старения. В работе представлены результаты исследования изменения сорбционных и физико-механических свойств 3D-печатных образцов PETG-пластика в процессе натурного климатического старения в условиях умеренного (г. Саранск) и экстремально-холодного (г. Якутск) климата.

Установлено различие в изменении упруго-прочностных характеристик образцов в зависимости от региона. Выявлена потенциальная возможность управления вкладом сорбированной влаги в показатели механической прочности за счет изменения направления печати образцов. Дальнейшее развитие направления оценки долговечности 3D-печатных полимерных материалов и изделий предполагает разработку методологии разделения и количественной оценки вклада материала и структуры печати в совокупное изменение свойств в процессе натурного климатического старения. Особую актуальность представляют исследования климатической стойкости в условиях экстремально низких температур криолитозоны, где одновременно действуют факторы термоциклирования, конденсационного увлажнения и сопутствующих внутренних термических напряжений. Полученные для экстремально холодного климата (г. Якутск) данные демонстрируют признаки смены доминирующих механизмов деградации по сравнению с умеренным климатом, что требует разработки региональных маркеров старения и критериев оценки долговечности 3D-печатных материалов.

Благодарность
Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема №FWRS-2024-0095).

УДК 620.191.7

ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДА ПРЯМОГО СКАНИРОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА ДОСТОВЕРНЫХ ДАННЫХ О ПРОЦЕССЕ НАТУРНОГО КЛИМАТИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ. II. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Низина Т.А., Низин Д.Р., Чибулаев И.А., Спирин И.П., Антоненко А.О.
Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарёва
E-mail: nizinata@yandex.ru

Ключевые слова: метод прямого сканирования, спектрофотометрия, климатическое старение, CIELAB, цветовое различие.

Согласно ГОСТ Р 71216-2024 «Материалы лакокрасочные. Колориметрия. Измерение цвета. Расчет цветовых различий и индекса метамерии», инструментальная оценка колориметрических характеристик полимерных покрытий осуществляется с использованием спектрофотометров, обеспечивающих измерение координат цвета в системе CIELAB с использованием стандартных источников освещения (D65) и углов наблюдения (10°). Типовые модели позволяют получать измерения поверхностей с высокой точностью ($\Delta E < 0,2$), а портативные версии – проводить испытания в том числе за пределами лабораторий. Однако, малые значения апертур приборов, как правило, не превышающие в диаметре 25 мм, в сочетании с высокими регламентируемыми соотношениями площади измеряемого образца к площади измерительной апертуры прибора и незначительным числом измерений (не менее 5 измерений для соотношения обозначенных площадей более 500) явно ограничивают представительность получаемых результатов при оценке крупноформатных поверхностей. Кроме того, спектрофотометрия не позволяет фиксировать неоднородность изменения цветовых характеристик поверхности, возникающего вследствие натурного климатического старения, включая градиент свойств, возникновение и развитие локальных дефектов поверхности – трещин, ржавчины и др.

Ранее авторским коллективом был предложен способ оценки колориметрической составляющей лакокрасочных покрытий на основе изображений, получаемых путем непосредственного сканирования поверхности образцов с помощью планшетного сканера с последующей статистической обработкой и интерпретацией полученных результатов. Данный способ, получивший название «метод прямого сканирования» (МПС), позволяет анализировать всю поверхность исследуемого образца, как в совокупности, так и по локальным участкам. Минимальный размер единичного элемента изображения при этом непосредственно зависит от используемого разрешения и для уровня 1200 dpi составляет ~0,02 мм. Важным преимуществом МПС является также его доступность, позволяющая получать большие объемы данных при минимальных вложениях в оборудование и подготовку специалистов. Однако, использование метода требует валидации путем сопоставления с результатами, получаемыми с помощью стандартизированных методов.

В исследовании приведены результаты сравнения колориметрических характеристик, получаемых с помощью МПС и спектрофотометра, на примере стирол-акриловых лакокрасочных покрытий. Представленные результаты включают значения, полученные в ходе натурного климатического старения обозначенных материалов в условиях умеренного климата (г. Саранск). Также отражен потенциал использования МПС для оценки неоднородности изменения колориметрического отклика лакокрасочных покрытий в процессе натурного климатического старения, включая способы предобработки данных, ключевые метрики и методологию сравнения как одного состава в динамике, так и разных составов между собой.

Проведенное исследование указывает на высокую степень согласованности результатов МПС с данными референтного метода (спектрофотометрии). МПС позволяет получать информацию о колориметрической составляющей полимерного материала с высоким пространственным разрешением, учитывая тем самым неоднородность изменения цветовых характеристик исследуемых образцов, чего практически невозможно достичь с использованием спектрофотометра. Калибровка значений, полученных с помощью МПС, позволяет снизить систематическую ошибку оценки. Отмечена целесообразность использования как общего для всех составов, так и индивидуальных (в зависимости от используемого связующего и пигмента) калибровочных уравнений. Влияние конкретной модели сканера на результаты МПС требует отдельного изучения.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской федерации (код (шифр) научной темы FZRS-2026-0003) в рамках государственного задания ФГБОУ ВО "МГУ им. Н.П. Огарёва"

УДК 542.06

НОВОЕ В СИНТЕЗЕ АКРИЛАТОВ

Низовцев А.В.
Центр промышленных инноваций «Газпром нефти»
E-mail: alexey.nizovtsev@gmail.com

Ключевые слова: акрилаты, метатезис олефинов, рутениевые катализаторы, мономеры.

Большинство людей имеют дело с акрилатами в повседневной жизни. Краски, клеи, пропитки, впитывающие полимеры для гигиены и медицины – все это часто изготавливается из акрилатов. Многие в мире их производят, многие хотели бы производить. Трудно придумать что-нибудь проще и экономичнее уже существующих промышленных методов синтеза акрилатов – этерификации и переэтерификации акриловой кислоты, получаемой из дешевого и доступного сырья различными способами: двухстадийным окислением пропилена (пропана) через акролеин, гидролизом акрилонитрила, карбонилированием ацетилена (синтез Реппе) на никелевом катализаторе. И все-таки, даже в такой, казалось бы, изученной химии можно найти новое.

Примерно лет двадцать назад, в, тогда еще существующей, компании ЮКОС запатентовали новый способ синтеза акрилатов из малеатов по реакции метатезиса олефинов. Это был первый пример метатезиса субстратов с двумя электроноакцепторными группами при двойной связи. Метод запатентовали, но результаты работ не опубликовали, и исследование не получило видимого продолжения в научном мире. Только совсем недавно химики вновь обратили внимание на эту реакцию, открыли заново и появились первые публикации. Из-за этого перерыва между первыми патентами и первыми публикациями доклад, в котором будет представлено давнее исследование из ЮКОСа, называется «Новое в синтезе акрилатов», хотя, конечно, все это уже было давно известно.

В докладе будет рассмотрено влияние условий реакции, лигандного окружения катализатора и заместителей субстрата на выход акрилатов и селективность их получения, способы увеличения продуктивности катализатора.

УДК 541.64

РОЛЬ ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ КАК МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ В ФОТООТВЕРЖДАЕМОЙ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЕ НА ОСНОВЕ ИТАКОНОВОЙ КИСЛОТЫ И 1,4-БУТАНДИОЛА

Никольский Я.В., Портнова С.В., Красных Е.Л.
Самарский государственный технический университет
E-mail: vkhitei@yandex.ru

Ключевые слова: итаконовая кислота, 1,4-бутандиол, ненасыщенный полиэфир, фотоотверждаемая смола, яблочная кислота.

Биоосновванные ненасыщенные полиэфиры на основе итаконовой кислоты представляют интерес как связующие для фотоотверждаемых композиций, поскольку содержат двойные связи, способные участвовать в радикальном формировании пространственной сетки при УФ-облучении. Дополнительная модификация таких смол оказывает значительное влияние на поведение состава: более низкая вязкость и более гибкие структуры приводят к более высокой степени конверсии на этапе отверждения и лучшим термомеханическим свойствам 3D-печатных материалов. Модификация яблочной кислотой представляет интерес вследствие наличия в ее структуре не только двух карбоксильных групп, но и боковой гидроксильной группы.

В работе рассматривается получение ненасыщенной полиэфирной смолы на основе итаконовой, яблочной кислот и 1,4-бутандиола. Целью исследования являлся подбор температурно-временного режима синтеза, обеспечивающего более высокую степень превращения по кислотному числу и пригодность смолы для дальнейшего использования в фотоотверждаемых композициях.

Синтез проводили при мольном соотношении итаконовой кислоты и 1,4-бутандиола 1:1 в инертной среде азота в трехгорлой колбе на 250 мл с использованием в качестве катализатора ацетата цинка (0,3 % мол. от содержания кислотных групп), а также с применением ингибирующих добавок гидрохинона (0,4 % масс.) и Агидола-1 (0,2 % масс.). Суммарная загрузка составляла около 75 г. Растворение итаконовой кислоты в 1,4-бутандиоле проходило при температуре 130 °С. Далее проводили добавление катализатора и нагревали до температуры синтеза. В рамках первой серии из четырех опытов продолжительность синтеза составляла 2 часа, при этом для образца, полученного при 150 °С, конечная конверсия по кислотному числу составила 63%, тогда как при 180 °С она увеличивалась до 75%.

Повторная серия синтезов с продолжительностью 4 часа при температурах 150-180 °С показала достижение более высоких степеней превращения: порядка 71% при 150 °С и 82% при 180 °С. Таким образом, для получения полиэфирной смолы на основе итаконовой кислоты и 1,4-бутандиола более перспективным представляется температурный режим не ниже 160 °С.

После синтеза образцы очищали методом переосаждения с использованием хлороформа и н-гексана. Очищенные полимеры анализировали методом ИК-Фурье-спектроскопии. Полученные результаты показывают, что в полиэфирных смолах содержание двойных связей остается постоянным. Следовательно, в присутствии ингибиторов сшивание по двойной связи не происходило.

Далее проводили совместную поликонденсацию итаконовой и яблочной кислот с 1,4-бутандиолом при температуре 160 °С. Синтез проводили при мольном соотношении итаконовой , яблочной кислот и 1,4-бутандиола 0,5:0,5:1. Количество катализатора и ингибиторов оставалось прежним. Растворение кислот в 1,4-бутандиоле наблюдалось также при 130 °С. Время синтеза - 4 часа. Конверсия кислот составила 83,5 %. ИК-спектры очищенной смолы подтвердили присутствие звеньев яблочной кислоты.

Полученные результаты показывают, что введение яблочной кислоты не препятствует протеканию полиэтерификации и позволяет получать сополиэфир с более высокой степенью превращения. Наличие гидроксильных групп представляет дополнительный интерес для фотоотверждаемых смол, поскольку помимо радикального сшивания по двойным связям итаконатных фрагментов открывает возможность дополнительной постмодификации и гибридного отверждения по ОН-группам.

УДК 678

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ FDM-ПЕЧАТИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Новаева Е.П., Хныкин А.В., Невский Р.Е., Попова Е.И., Кондратьева Л.А.
«ВНИИА» им. Н.Л. Духова
E-mail: kat.novaeva2015@yandex.ru

Ключевые слова: 3d-печать, аддитивные технологии, FDM-печать, филамент, физико-механические свойства.

Технология 3D-печати, в частности метод Fused Deposition Modeling (FDM) или экструзии материала, позволяет создавать детали и сборочные единицы сложной геометрической формы из разнообразных конструкционных материалов.

При использовании аддитивных технологий прочность и качество готовых изделий определяется не только свойствами конструкционных материалов, но и в большей степени технологическими параметрами печати.

Целью данной работы является определение оптимальных технологических параметров изготовления деталей и сборочных единиц методом экструзии материала с максимально достижимыми физико-механическими характеристиками.

В ходе работы была проведена калибровка технологических параметров 3D-принтера. Проведено изготовление стандартных образов и определены технологические параметры печати (скорость, температура, толщина слоев и т.д.) для получения максимальных физико-механических характеристик конструкционных материалов при удовлетворительном качестве печати.

УДК 541.64:546.824-31:546.57

ОСОБЕННОСТИ ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО ОБРАЗОВАНИЯ АКТИВНЫХ ФОРМ КИСЛОРОДА В ПОЛИМЕР-СТАБИЛИЗИРОВАННОМ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОМ ПОЛИТИТАНОКСИДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

Носкова А.С., Саломатина Е.В., Смирнова Л.А.
Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
E-mail: noskova_alna@ro.ru

Ключевые слова: наноструктурированный полититаноксид, легирование, наночастицы серебра, УФ- и видимый свет, ЭПР-спектроскопия, активные формы кислорода, фотокаталитическая активность.

В современных условиях серьезной экологической нагрузки на окружающую среду особую актуальность приобретает разработка методов очистки с использованием принципов «зеленой химии». Одним из наиболее перспективных направлений является гетерогенный фотокатализ – эффективный и безопасный способ разложения органических загрязнителей и бактерий в воде до CO_2 и H_2O. Ключевую роль в этом процессе играют активные формы кислорода (АФК). Основным фотокатализатором является полупроводниковый порошкообразный диоксид титана TiO_2 анатазной полиморфной модификации, в котором под действием УФ- свет происходит одноэлектронный переход $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$, сопровождающийся обратимым разрывом связи Ti-O, образованием электрон-дырочных пар и АФК. Недостатками TiO_2 являются сильное рассеивание света на крупных частицах, невысокий квантовый выход реакции $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$, высокое значение ширины запрещенной зоны (ШЗЗ), которое ограничивает рабочий диапазон длин вол оксида лишь УФ-областью спектра. Устранить их возможно при получении оптически прозрачных органо-неорганических сополимеров, содержащих наноструктурированный полититаноксид (ПТО) и наночастицы (НЧ) серебра. Совершенно очевидно, что для таких композитов необходимо изучения процессов образования АФК при действии света в широком диапазоне длин волн.

В работе синтезировали оптически прозрачные органо-неорганические композиты на основе гидроксиэтилметакрилата и его сополимеров с акрилонитрилом, содержащие наноструктурированный полититаноксид (ПТО) анатазной полиморфной модификации и наночастицы серебра. Методами РФА и СЭМ установлено, что НЧ ПТО и серебра размером ~ 10 и 12-30 нм, соответственно, равномерно распределены по объему композитов. Изменение природы органической полимерной матрицы и введение НЧ серебра в состав композита позволяет снизить значение ШЗЗ с 3,35 эВ до 2,2 эВ. Это позволяет использовать для запуска фотокаталитических процессов не только УФ-, но и видимый свет. При УФ-облучении полимерных образцов в них происходит одноэлектронный переход $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$, приводящий к образованию АФК. Протекание этих процессов в образцах при УФ-воздействии при комнатной температуре доказано методом ЭПР по наличию в спектрах сигнала парамагнитных ионов Ti^{3+} при g = 1,9825 и линий АФК - супероксид-анион радикалов $O_2^{\bullet-}$ (g = 2,010), гидроксильных радикалов •ОН (g = 2,003), синглетного ксилорода. Наблюдается корреляция между временем релаксационного перехода $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + e^-$, сопровождающегося рекомбинацией электрон-дырочных пар в ПТО и просветлением композитов, и временем «гибели» АФК. Эффект носит пролонгированный характер. Время релаксации существенно зависит от природы полимерной матрицы. АФК, сохраняющиеся на поверхности композитов после окончания УФ-воздействия, способны подавлять на 97 – 100 % развитие патогенных бактерий - *E. coli* и *S. aureus*.

В экспериментах в водных средах показано, что АФК генерируются непосредственно на поверхности полимерных композитов и участвуют в реакциях разложения органических загрязнителей. Так, установлено, что в реакции фотодеградации метилового оранжевого (0,00001 г/мл) в присутствии образца, содержащего 10 масс.% наночастиц ПТО и 0,2 масс.% НЧ Ag, при действии УФ-света участвуют синглетный кислород и супероксид-анион радикал $O_2^{\bullet-}$, а при действии видимого света - только синглетный кислород.

Фотокаталитическая активность композитов в виде порошков с размером частиц от 58 до 80 мкм была подтверждена на реакциях разложения фенола (0,0001 г/мл) в воде при действии как УФ-, так и видимого света. Эффективность разложения фенола в воде за 150 мин облучения УФ- и видимым светом составила 90 % и 80 %, соответственно, при использовании образца, содержащего 10 масс.% ПТО и 0,2 масс.% НЧ Ag. Оптимальное соотношение (фенол):(ПТО в фотокаталитической системе) = 1:0,25. Анализ общего содержания углерода в воде до и после очистки, а также анализ содержания фенола в воде показали, что разложение загрязнителя происходило до CO_2 и H_2O.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритеты 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

УДК 541.64:544.4

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА ИЗ БИОПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

Носова А.О.[1], Грибиниченко Т.Н.[2], Глебская С.А.[2], Фокина М.И.[1, 2], Олехнович Р.О.[1], Успенская М.В.[1]

[1] Санкт-Петербургский государственный университет
[2] Университет ИТМО
E-mail: anastasiya.nosova@spbu.ru

Ключевые слова: дигидрокверцетин, диметилсульфоксид, кинетика высвобождения, хитозан, пуллулан, альгинат натрия, полимерная пленка.

Дигидрокверцетин (ДГК) – флавоноид с мощными антиоксидантными и противовоспалительными свойствами, обладающий значительным терапевтическим потенциалом, однако его низкая водорастворимость и быстрая метаболизация ограничивают эффективное применение. Исследование высвобождения подобных гидрофобных соединений в полимерных матрицах затруднено их низкой растворимостью в воде. Использование диметилсульфоксида (ДМСО), полностью растворяющего ДГК, в качестве среды позволяет исключить ограничение со стороны растворимости и исследовать собственную диффузионную проницаемость полимеров в условиях стока. В работе проведен сравнительный анализ высвобождения ДГК из полимерных пленок на основе альгината натрия (анионного полисахарида), хитозана (катионного полисахарида) и пуллулана (неионного полисахарида) в ДМСО.

Пленки получали методом литья из растворов альгината натрия – 1,0 мас % в дистиллированной воде, хитозана (200 кДа) – 2,0 мас % в 2 % уксусной кислоте, пуллулана – 2,0 мас % в дистиллированной воде с последующим удалением растворителя. В раствор каждого полимера вводилось 30 мг ДГК, что обеспечивало постоянную исходную концентрацию флавоноида в объеме полимерных пленок. Сушку образцов проводили в течение 72 часов при температуре 37 °C до постоянной массы. Кинетику высвобождения изучали при погружении образцов в ДМСО и периодическом отборе проб с последующим анализом спектрофотометрическим методом при длине волны λ = 290 нм (спектрофотометр Shimadzu UV-1800, Япония). Обработку данных проводили с использованием моделей Хигучи, Корсмейера–Пеппаса, Вейбулла, а также модели Хопфенберга для систем с растворением матрицы.

Высвобождение ДГК из пленки на основе хитозана составило 28,7 ± 2,98 % за 1700 минут. Показатель n модели Корсмейера–Пеппаса, которая обеспечила наилучшее описание (R^2 = 0,984), составил 0,63, что соответствует аномальному механизму – помимо диффузии растворителя влияние оказывает и релаксация полимерных цепей. Можно предположить, что локальная сегментальная подвижность цепей, обусловленная ограниченными релаксационными процессами, достаточна для того, чтобы внести вклад в кинетику высвобождения. Умеренный выход флавоноида может быть связан с несколькими факторами: как крайне ограниченным набуханием хитозана в ДМСО, так и возможным образованием водородных связей между хитозаном и ДГК с участием гидроксильных, карбонильных и аминогрупп. Параметр формы Вейбулла β = 1,2 (R^2 = 0,999, слабо сигмоидальная форма) говорит о незначительной начальной задержке процесса высвобождения. Пленка на основе пуллулана практически полностью растворилась в ДМСО за 70 минут и выход целевого вещества достиг 97,2 ± 1,49 %. Наилучшее описание согласно моделям Вейбулла (R^2 = 0,992, β = 2,09, сигмоидальная форма) и Хопфенберга (R^2 = 0,967, n = 1,376) показывает, что высвобождение из данной пленки протекает по двухстадийному механизму: на первой стадии после небольшого лаг-периода происходит диффузия растворителя и набухание, а на второй стадии выход вещества контролируется скоростью эрозии (растворения) матрицы, а не диффузией. Крайне ограниченное высвобождение ДГК из пленки на основе альгината натрия, которое составило 1,86 ± 0,38 % за 410 минут, возможно объяснить апротонной природой ДМСО и конформационной жесткостью цепей полимера в неводной среде. Низкий показатель высвобождения свидетельствует о несущественной диффузии флавоноида из объема пленки и выходе преимущественно поверхностно-связанного вещества, что позволяет рассматривать данный полимер в качестве эффективного барьера для депонирования ДГК в неводных микроокружениях.

Полученные параметры могут служить количественными характеристиками для сравнительного анализа транспортных свойств биополимеров в органических растворителях.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-74-20093-П.

УДК 504.064.45

РЕЗИНЫ, НАПОЛНЕННЫЕ КОМБИНАЦИЕЙ ИЗ ОТХОДОВ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ И УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН, ОБРАБОТАННЫХ ПЛАЗМОЙ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЕМКОСТНОГО И ИНДУКЦИОННОГО РАЗРЯДОВ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ

Нурмухаметова А.Н.[1], Зенитова Л.А.[2]
[1] АО «Казанский завод синтетического каучука»
[2] Казанский национальный исследовательский технологический университет
E-mail: NurmuhametovaAN@ao-kzsk.ru

Ключевые слова: полимерный композит, резинотехнические изделия, отходы полиакрилонитрильных и углеродных волокон, модификация волокон.

Современные исследования акцентируют внимание на экологических вопросах. Перед авторами данной публикации стоит задача провести обзор уже существующих методов получения полимерных композитов, а также предложить новую технологию. Цель состоит в создании материалов на основе эластомеров с применением отходов полиакрилонитрильных и углеродных волокон. Особое внимание уделяется использованию полиакрилонитрильного и углеродного волокон, прошедшего обработку плазмой, в том числе в условиях высокочастотного емкостного и индукционного разрядов при пониженном давлении. Это обусловлено тем, что текущее научное сообщество признает важность изменения свойств существующих полимерных волокон и изделий из них. Модификация направлена на улучшение эксплуатационных характеристик и технологических свойств. Подходящий способ модификации определяется структурой полимера, экономической целесообразностью и конечным назначением продукта.

Методы модификации волокон, нитей и материалов из них принято разделять на следующие группы:

- методы химического модифицирования;
- методы композитного модифицирования;
- методы физического (структурного) модифицирования;
- методы электрофизического (поверхностного) модифицирования.

Методы на основе плазмы газовых разрядов, исключающие использование токсичных жидких реа гентов, отличающиеся щадящими температурными и энергетическими параметрами воздействия, по зволяют направленно изменять поверхностные и физико-механические свойства материалов. Для модификации поверхности опытных образцов отходов полиакрилонитрильного и углеродного волокон использована рулонная высокочастотная емкостная плазменная установка «ВАТТ 4000 ПТ ПЛАЗМА». Эластомеры, обладая такими уникальными свойствами, как эластич ность, низкая остаточная деформация, высокая тепло- и морозостойкость, имеют определенные ограничения в применении, связанные с их недостаточной прочностью и жесткостью. Одним из решений данной проблемы является усиление эластомерной матрицы волокнами. В качестве армирующих волокнистых наполнителей используются волокна (различной природы и длины резки), нити, жгуты и ровинги (жгутики), ленты, шнуры, ткани, плетеные полотна, трикотажные полотна, нетканые полотна, бумаги и другие.

При введении отходов полиакрилонитрильных и углеродных волокон после обработки плазмой в резины на основе каучуков общего и специального назначения изменяется целый комплекс свойств эластомерного композита.

УДК 547.772.1

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ БЛОЧНОГО ПОЛИ-(1-ВИНИЛ-3(5)-МЕТИЛПИРАЗОЛА)

Овчинников Н.А., Рыбян А.А., Биличенко Ю.В.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева.
E-mail: nikolay.ko888@yandex.ru

Ключевые слова: 1-винил-3(5)-метилпиразол, строение поли-(1-винил-3(5)-метилпиразола), полиазолы, блочная свободнорадикальная полимеризация, гомополимеризация.

Создание функциональных материалов, обладающих нестандартными или улучшенными эксплуатационными характеристиками, остается одной из приоритетных задач современного материаловедения. Особое внимание уделяется введению в структуру макромолекул азотсодержащих гетероциклических фрагментов (пиридиновых, имидазольных, пиразольных, пиррольных, пирролидоновых и др.), что открывает перспективы их применения в биологии, сорбции и технике. Для синтеза виниловых полимеров, несущих гетероциклические заместители, как правило, используют либо классическую, либо контролируемую радикальную полимеризацию. При этом сведения об особенностях протекания гомополимеризации 1-винилпиразолов в массе в литературе практически отсутствуют. Между тем, полимеры данного класса представляют значительный интерес в качестве материалов для мембран. Введение пиразольных звеньев может быть перспективным инструментом в дизайне противоопухолевых препаратов и создании каталитических систем, где макромолекулы выступают в роли лигандов.

В ходе работы исследована зависимость выхода поли-(1-винил-3(5)-метилпиразола) от количественного содержания азобисизобутиронитрила (ДАК), температуры и времени полимеризации.

Для исследований строения поли-N-винил-3(5)-метилпиразола, использовали блочную полимеризацию 1-винил-3(5)-метилпиразола проводили в присутствии азобисизобутиронитрила (ДАК) (1 масс. % от массы мономера) в качестве инициатора при 70°С в течении 90 минут.

На ИК-спектрах 1-винил-3(5)-метилпиразола и поли-(1-винил-3(5)-метилпиразола) наблюдается исчезновение сигнала в области 1650 $см^{-1}$ соответствующее деформационным колебаниям винильной группы в 1-винил-3(5)-метилпиразоле. После полимеризации полоса поглощения в этой области исчезает, при этом интенсивность полосы поглощения в области 750 $см^{-1}$, которая соответствует валентным колебаниям связи С-С карбоцепи, увеличивается, что свидетельствует о росте молекулярной массы полимера вследствие присоединения радикаловк С=С связи в винильной группе.

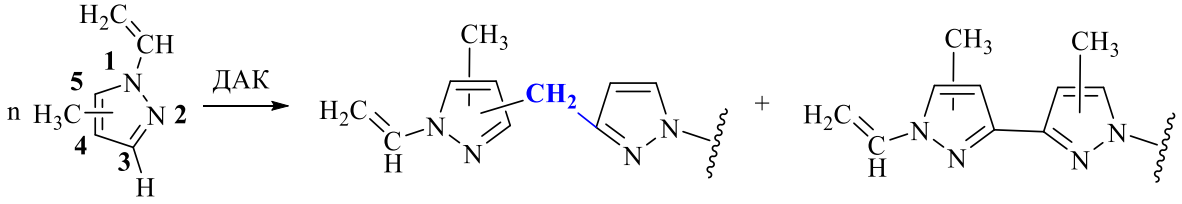


Рисунок 1. Предполагаемая схема *полимеризации 1-винил-3(5)-метилпиразола*

Строение полученного поли-(1-винил-3(5)-метилпиразола) исследовано с помощью ^{1}H и ^{13}C ЯМР спектроскопии. На ^{1}H ЯМР спектре поли-(1-винил-3(5)-метилпиразола) отсутствует химический сдвиг в области 7.23 м.д., характерный для атома водорода у С3 атома углерода в пиразольном цикле. При этом атомы водорода при С4 и С5 атомах углерода сохраняются. Их сигналы, согласно литературным данным, соответствуют области 7.17 и 6.56 м.д. соответственно. При этом в области 5.67 м.д. появляется широкий синглет, который может соответствовать -CH_2- метиленовым атомам водорода, возникшим в результате радикального замещения по С3 атому углерода в пиразольном цикле по реакции, схематично представленной на рисунке 1. Это превращение косвенно подтверждают ^{13}C ЯМР спектром, проведенной в режиме АТР. В области 148 м.д. обнаруживается полностью инвертированный сигнал, который, согласно литературным данным, должен соответствовать С3 атому углерода в двух изомерах 1-винил-3(5)-метилпиразола. При этом обнаруживается два сигнала в области 13.3 и 13.7 м.д., которые должны соответствовать метильной группе. При этом сигнал раздваивается, что объясняется частичным превращением метильной группы в метиленовую, что также говорит в пользу замещения атома водорода в положении С3 на метильную группу.

В ходе работы установлено, что 1-винил-3(5)-метилпиразол является и мономером, и агентом передачи цепи, что отражается на кинетических закономерностях при его полимеризации и приводит к образованию полимера циклоцепного строения. Этот факт может влиять на физико-химические свойства синтезируемого поли-(1-винил-3(5)-метилпиразола), а также может проявляться и в других полимерах, содержащих гетероциклические заместители.

УДК 66.095.261.4

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАКРОМОНОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПАВ

Огаркова И.В., Тарасов А.Е., Курбатов В.Г., Бадамшина Э.Р., Пугачева Т.А.
ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН
E-mail: Ogarkova.iv@icp.ac.ru

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, олигомер окиси пропилена, катионная полимеризацияю.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) активно применяются в быту и многих отраслях промышленности, при этом появляются новые сферы их применения, которые требуют создания новых более эффективных соединений. Перспективным направлением работы в этой области является синтез и исследование полимерных ПАВ. Среди них в отдельную группу выделяют гребнеобразные полимерные ПАВ, которые могут быть как полимерами, так и сополимерами. Последние могут содержать и ионогенные, и неионогенные фрагменты. Известно, что такие ПАВ могут образовывать устойчивые суспензии за счет электростатического отталкивания ионогенных фрагментов и стерического отталкивания неионогенных. Синтез их происходит сополимеризацией мономеров, содержащих ионогенные группы (карбоновые кислоты, сульфосоединенния и т.д.), с реакционноспособными олигомерами с неионогенными фрагментами (гомо и сополимеры окиси этилена и пропилена).

В качестве прекурсоров для получения гребнеобразных ПАВ нами были синтезированы реакционноспособные олигомеры на основе 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и окиси пропилена (ОП) путем катионной полимеризации с раскрытием цикла последней под действием катализатора – эфирата трехфтристого бора (ЭТБ), где ГЭМА выступает в качестве инициатора. Было изучено влияние отношения количества ОП и ГЭМА, а также ГЭМА и катализатора. Как показали результаты гель-проникающей хроматографии, с увеличением отношения количества ОП к инициатору молекулярная масса полученных олигомеров возрастает. Но при концентрациях ЭТБ, превышающих концентрацию инициатора молекулярные массы практически не изменяются. Изменение отношения количеств инициатора и катализатора приводит к нелинейному изменению молекулярной массы олигомеров. Когда количество катализатора выше, чем инициатора, молекулярные массы меняются незначительно, начиная с соотношения ГЭМА/ЭТБ равного 1 они возрастают вплоть до соотношения ГЭМА/ЭТБ равного 2, дальнейшее увеличение количества инициатора приводит к снижению молекулярных масс образующихся олигомеров. Было изучено влияние скорости дозирования мономера на строение получаемого олигомера. Для всех соотношений ГЭМА/ЭТБ скорость дозирования мономера не влияет в значительной степени на молекулярную массу олигомеров. При высоких концентрациях ЭТБ и высокой скорости дозирования ОП экспериментально определенное количество звеньев окиси превышает теоретическое значение, т.е. в данных условиях не весь ГЭМА вступает в реакцию полимеризации. Количество образовавшихся в ходе реакции циклических олигомеров не зависит от скорости дозирования мономера, но в значительной степени зависит от концентрации катализатора – по мере увеличения концентрации ЭТБ возрастает доля циклических олигомеров. Увеличение температуры синтеза не приводит к изменению молекулярной массы прекурсора или увеличению доли циклических олигомеров, однако олигомер приобретает желтую окраску.

Способ очистки олигомера после синтеза также может оказывать влияние на его структуру. Очистка реакционной массы проводилась двумя способами – промыванием водой и с помощью сорбента – оксида алюминия. Во втором случае произошло окрашивание продукта реакции и анализ MALDI TOF масс-спектрометрии показал наличие сигналов молекул, в которых произошло отщепление ГЭМА.

Таким образом, изменяя условия получения олигомеров, можно получать соединения с заданной молекулярной массой, тем самым влияя на свойства полимерного ПАВ. С помощью ЯМР и MALDI TOF масс-спектрометрии показано, что в результате синтеза были получены олигомеры окиси пропилена с ГЭМА на одном конце цепи с сохранения двойной связи ГЭМА.

Благодарность
Работа выполнена в рамках государственного задания № 124013000722-8 (FFSG-2024-0007) с использованием оборудования аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

УДК 544.773.432:544.23.022:547.458:541.183:544.723:661.124

ФОСФАТЫ ПУЛЛУЛАНА С УПРАВЛЯЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ, ПОЛУЧЕННЫЕ В МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЕ, ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Огородников В.Э.[1,2], Кислюк М.В.[1,2], Пристромова Ю.И.[1,2], Шевченко М.А.[1,2], Юркштович Т.Л.[2], Ивашкевич О.А.[2], Бычковский П.М.[1,2,3]

[1] Учебно-научно-производственное республиканское унитарное предприятие «УНИТЕХПРОМ БГУ»
[2] Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, Минск, Республика Беларусь
[3] ООО «ЖивицаФарм», Минск, Республика Беларусь
E-mail: aharodnikau.u@gmail.com

Ключевые слова: фосфат пуллулана; гидрогели; фосфорилирование; биосовместимость

Разработка функциональных полисахаридных материалов с управляемыми свойствами является актуальной задачей современной биомедицины и фармацевтики. Особый интерес представляют фосфорилированные производные природных полимеров, обладающие биодеградируемостью, биосовместимостью и способностью к формированию гидрогелей. Пуллулан, благодаря своей гидрофильности и высокой реакционной способности, является перспективной матрицей для химической модификации, однако закономерности формирования его фосфорилированных производных и связи «структура–свойства» остаются недостаточно изученными.

В данной работе фосфаты пуллулана получали в многокомпонентной системе трибутилфосфат – ортофосфорная кислота – оксид фосфора (V) – хлороформ. Варьирование состава реакционной смеси и времени процесса позволило получать как водорастворимые производные, так и гелеобразующие материалы. Установлено, что увеличение степени фосфорилирования приводит к формированию ковалентно сшитых трехмерных сеток за счёт фосфатных мостиков, что обеспечивает переход от растворимых форм к гидрогелям без использования дополнительных сшивающих агентов.

Показано, что состав реакционной системы определяет структуру и свойства полученных материалов. При увеличении содержания фосфатных групп возрастает плотность сшивки, что сопровождается снижением степени набухания и повышением механической прочности гидрогелей. Морфологические исследования выявили формирование пористых структур с различной степенью упорядоченности, а реологический анализ показал, что гидрогели обладают выраженными вязкоупругими свойствами и псевдопластическим поведением, что делает их перспективными для инъекционных форм.

Термический анализ показал, что фосфорилирование приводит к снижению температуры начала разложения, однако способствует увеличению остаточной массы за счёт формирования термостабильных фосфатных структур. Оценка биосовместимости показала, что фосфаты пуллулана не оказывают выраженного гемолитического действия и характеризуются приемлемой цитосовместимостью, что подтверждает возможность их использования в биомедицинских целях.

Таким образом, предложенный подход позволяет получать фосфаты пуллулана с управляемыми структурными и функциональными характеристиками. Полученные гидрогелевые материалы представляют интерес для разработки систем доставки лекарственных веществ, раневых покрытий и других биомедицинских применений.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь (2026–2030 годы, программа «Химические процессы, реагенты и технологии», грант № 2.2.4.2).

УДК 678;539.2

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ НЕТКАНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ольхов А.А.[1,2], Бемов Д.Н.[1,3], Додина Е.П.[1,4], Косенко Р.Ю.[2], Кучеренко Е.Л.[2], Тюбаева П.М.[1,4], Карпова С.Г.[4], Иорданский А.Л.[2]

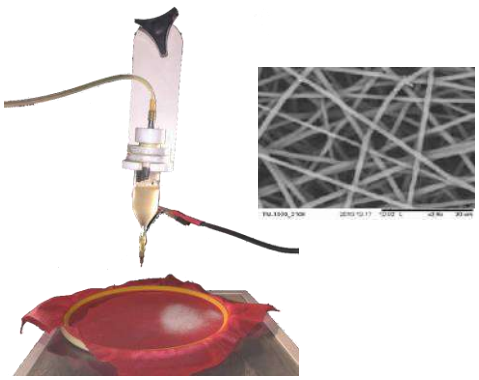
[1]*Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова,*
[2]*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН*
[3] *ЗАО «Кимрская фабрика им. Горького»*
[4] *Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН*
E-mail: aolkhov72@yandex.ru

Ключевые слова: полигидроксибутират, биоразлагаемые полиэфиры, нетканые волокнистые материалы, электроформование, структура

Использование ряда природных полимеров, например, поли-(3-гидроксибутирата) или полимолочной кислоты, создает дополнительные преимущества при разработке волоконных и матричных систем для экологических задач и в биомедицине. Они биосовместимы и одновременно проявляют свойства контролируемой биодеструкции без образования токсичных продуктов. Фибриллярные матрицы и маты, образованные полученными нановолокнами, создают благоприятные условия для свободной миграции и пролиферации клеток в трехмерном пространстве каркасных структур, и, соответственно, обеспечивают высокое интеграционное сродство материала к живым тканям организма. Они активно используются при конструировании биосенсоров, нанофильтров, для раневой терапии, с целью иммобилизации ферментов, при создании пролонгированных и адресных средств доставки ЛВ и в других областях современной биологии и медицины.

В докладе рассмотрена морфология и принципы формирования надмолекулярной структуры полимерных нетканых волокнистых материалов, полученных методом электроформования на основе кристаллизующихся природных и синтетических полиэфиров: поли-3-гидроксибутирата, полилактида, поликапролактона. Рассмотрены вопросы модификации этих полимеров поливинилпирролидоном, графеном, металлокомплексами тетрафенилпорфирина, дипиридамола, наночастицами окиси титана и кремния, гемином, хлорофиллом. Цель настоящей работы – изучение влияния структуры ультратонких волокон ПГБ на морфологию нетканых волокнистых материалов.

Для получения волокон готовили формовочные растворы в хлороформе с концентрацией полимеров 7-15 масс.%. Формование проводили с помощью лабораторной установки, состоящей из стеклянного рабочего сосуда, к которому подводится электрическое напряжение и металлического капилляра, на конце которого формируется капля, трансформирующаяся в струю (рис. 1, а, б).



А

Б

Основной акцент в докладе будет сделан на зависимости структурообразования полимера при формировании волокна по технологии электроформования в зависимости от природы и концентрации низкомолекулярных и высокомолекулярных модификаторов.

Исследование проводилось с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования Российского университета им. Г.В. Плеханова и ИБХФ им. Н.М. Эмануэля РАН.

УДК 691.175.664

ВЛИЯНИЕ АРХИТЕКТУРЫ (ТИО)УРЕТАНОВ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ФОТОПОЛИМЕРНОЙ 3D-ПЕЧАТИ

Омран Ф.Ш.[1, 2], **Чапала П.П.**[1, 2, 3]
[1] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*
[2] *ООО «ХАРЦ Лабс»*
[3] *РХТУ им. Д.И. Менделеева*
E-mail: f.omran@harzlabs.ru

Ключевые слова: фотополимерная 3D-печать, уретанметакрилаты, олигомеры, тиолуретанметакрилаты.

В настоящее время фотополимерные материалы широко применяются в аддитивных технологиях благодаря возможности формирования изделий сложной геометрии с высокой точностью. Одним из ключевых компонентов таких материалов являются уретанметакрилатные олигомеры, строение которых оказывает существенное влияние на вязкость композиции, реакционную способность при фотоотверждении и физико-механические свойства получаемых изделий. В связи с этим актуальной задачей является установление взаимосвязи между химическим строением олигомерного связующего и комплексом свойств фотополимерных композиций.

В настоящей работе синтезирована серия олигомеров, полученных по единой синтетической схеме с использованием различных бифункциональных удлинителей цепи: алифатического 1,5-пентандиола, диэтиленгликоля и бис(2-меркаптоэтанол)сульфида. Синтез проводили обратным методом через взаимодействие изоцианатсодержащего компонента с гидроксифункциональным (мет)акрилатным соединением с последующим введением соответствующего удлинителя цепи. Протекание реакции контролировали методом ИК-Фурье спектроскопии по изменению интенсивности характеристической полосы изоцианатных групп.

На основе полученных олигомеров были приготовлены фотополимерные композиции. Оценивали технологические свойства композиции, определяли вязкость исходных олигомеров и композиций. Реакционную способность исследовали по кривым Якобса с определением параметров глубины проникновения излучения и критической энергии отверждения. Дополнительно методом ИК-Фурье спектроскопии оценивали степень превращения реакционноспособных групп в процессе фотоотверждения.

Полученные соединения были охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии (^{1}H и ^{13}C) и ИК-Фурье спектроскопии.

Отверждённые материалы были охарактеризованы по комплексу физико-механических свойств: прочности при растяжении, модулю Юнга, относительному удлинению при разрыве, прочности и модулю при изгибе, твёрдости по Шору D и ударной вязкости по Шарпи. Сравнение материалов на основе олигомеров различного строения показало, что природа спейсера оказывает выраженное влияние как на технологические характеристики композиций, так и на свойства формируемой полимерной сетки.

Введение серосодержащего фрагмента может дополнительно влиять на межмолекулярные взаимодействия, поляризуемость системы и механическое поведение фотополимерной композиции. Полученные результаты могут быть использованы для направленного подбора олигомерных связующих при разработке материалов для фотополимерной 3D-печати с заданным сочетанием вязкости, реакционной способности и эксплуатационных характеристик.

УДК 616-007.274

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БИОДЕРГАДИРУЕМЫХ ПРОТИВОСПАЕЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ «АНТИСПАЙ» В УСЛОВИЯХ IN VITRO, IN VIVO

Салохединова Р.Р., Орлова А.А., Цыганков Ю.М.
Национальный медицинский исследовательский центр сердечно-сосудистой хирургии им. А.Н. Бакулева
E-mail: aaorlova@bakulev.ru

Ключевые слова: послеоперационные осложнения, спаечная болезнь, биодеградируемые пластины, природные полимеры, желатин.

Спайкообразование, будучи неизбежным последствием оперативного вмешательства, представляет собой патофизиологический процесс, связанный с пролиферацией и регенерацией повреждённых тканей. Спайки активно начинают формироваться уже во время операции и в первые сутки в послеоперационном периоде. В литературе отмечают три основных этапа образования спаек: ингибирование фибринолитической и внеклеточной систем деградации матрикса, индукцию воспалительной реакции и индукцию тканевой гипоксии, которая приводит к повышенной экспрессии фактора роста эндотелия сосудов. В связи с этим профилактику спаечного процесса необходимо проводить интраоперационно и в раннем послеоперационном периоде. Наиболее перспективно для этих целей применение биодеградируемых полимерных пластин как временного физического барьера, разделяющего повреждённые органы и ткани.

С целью оценки эффективности и безопасности биодеградируемых противоспаечных пластин «АНТИСПАЙ» были проведены экспериментальные исследования в условиях in vivo, in vitro.

Изделия получали в 2-х вариантах исполнения (плёнки / пластины), что обусловлено возможностью их применением в разных полостях (брюшная полость, малый таз, перикард). В качестве полимерной матрицы использовали природный биодеградируемый полимер белкового происхождения – высокоочищенный желатин (тип Б). В качестве сшивающего агента использовали глутаровый альдегид в микроколичествах, в качестве пластификатора - глицерин (ПК-94). Образцы получали в виде пленок толщиной 100-200 мкм и пористых пластин толщиной 200-300 мкм методом полива раствора на полипропиленовую подложку. Сушку проводили при комнатной температуре. Стерилизацию образцов проводили окисью этилена.

Оценивали сроки гидролитической деструкции образцов в гелофузине, степень набухания в физиологическом растворе при 37ºС, гемосовместимость, прочность, эластичность (на универсальной машине Zwick/Roell BZ2.5/TN1S, Германия по ГОСТ 14236-81), проводили эксперименты на крысах.

Установлено, что полученные противоспаечные материалы имеют оптимальные, регулируемые функциональные характеристики: сроки деструкции составляют в среднем 20 дней для пластин, 30 дней для плёнок. Способность к набуханию у пластин в 2-2,5 раза больше, чем у плёнок (665% и 235% соответственно). Все плёнки и пластины показали хорошие механические свойства в сухом и влажном (рабочем) состоянии, при этом во влажном состоянии композиции были близки по эластичности и мягкости к нативной ткани. Полученные материалы гемосовместимы, что подтверждено при взаимодействии их с кровью in vitro. Для оценки безопасности и эффективности разработанных материалов были проведены эксперименты in vivo на крысах (n=9). Хирургическое вмешательство было имитировано с помощью истирания марлевой салфеткой висцеральной брюшины на передней поверхности слепой кишки и на париетальной брюшине передней брюшной стенки напротив этой кишки. Животные были разделены на 3 группы по 3 животных в каждой группе: 1 группе имплантировалась пористая пластина на основе желатина, 2 группе – плёнка на основе желатина, 3 группа- контрольная группа. Каждой крысе в место повреждения имплантировали изделие размером 3х4 см. Контрольную группу составляли животные без имплантации образцов. Срок наблюдения составил 30 суток. Спайки оценивали по бальной системе: 0 - нет спаек, 1 - тонкие и пленчатые, 2 - выраженные и пленчатые, 3 - тяжелые с фиброзом. В контрольной группе наблюдали тяжёлые фиброзные спайки. В группах с пластиной и плёнкой спайки были мягкие, единичные.

Полученные результаты подтверждают перспективность разработанных материалов. Пористые пластины за счёт своей структуры обладают лучшей адгезией к биоткани, что особенно важно для полости перикарда в условиях сокращающегося сердца.

Благодарность
Исследование выполнено в рамках государственного задания.

УДК 678.074:678.027.39

РАЗРАБОТКА ВОЛОКНИСТОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА С ВЫСОКИМИ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Бамборин М.Ю.[1], Кузнецов А.В.[1], Орос В.Г.[1], Поляков А.А.[2], Булкин Д.С.[2]
[1] *«ВНИИСВ»*
[2] *«Технодинамика»*
E-mail: office@vniisv.ru

Ключевые слова: теплоизоляция, композиционные материалы, полиуретан, стеклянные микросферы, антипирены.

Рост спроса на теплоизоляционные материалы в России с каждым годом увеличивается на 15 – 20 %. Сферы применения теплоизоляционных материалов достаточно разнообразны – это строительные материалы, промышленные объекты, трубопроводы, а так же пошив одежды и обуви.

Современные теплоизоляционные материалы должны быть биостойкими, то есть создавать неблагоприятную среду для развития грибков и плесени, обладать малой гигроскопичностью, так как при увлажнении материала теплопроводность значительно повышается, а так же иметь устойчивость к перепадам температур, химическим и механическим воздействиям.

В АО «ВНИИСВ» была разработана новая технология получения композиционных волокнистых теплоизоляционных материалов методом аэродинамического (фильерного) формования из растворов полиуретана (ПУ), содержащих в качестве наполнителя полые микросферы из бор-силикатного стекла в количестве не менее 50 % по массе.

Суть данного метода формования заключается в том, что стеклянные микросферы (размер частиц от 15 до 60 мкм) вводятся в раствор ПУ, образуя суспензию, которая затем с помощью сжатого воздуха формуется в осадительную ванну с получением нетканого волокнистого холста, после чего сформированный материал промывается и сушится.

Частицы наполнителя оказываются надёжно закреплены внутри полимерной матрицы, представляющей собой ПУ микроволокна диаметром от 10 до 20 мкм, благодаря чему он не высыпается и не вымывается в процессе эксплуатации.

Для формирования волокнистой полимерной матрицы был выбран ПУ, так как по своим параметрам данный полимер является одним из наиболее универсальных волокнообразующих полимеров, который соответствует практически всем вышеперечисленным требованиям к теплоизоляционным материалам. К немногочисленным недостаткам ПУ стоит отнести его горючесть, однако данная проблема была решена введением в полимерную матрицу специально разработанного для термопластов порошкового безгалогенного антипирена в количестве 20 – 30 % по массе.

Основной характеристикой теплоизоляционных материалов является их теплопроводность. Для её уменьшения в качестве наполнителя в работе применялись стеклянные полые микросферы, что так же позволило значительно снизить плотность образцов нетканых полотен. Помимо низкой теплопроводности стеклянные микросферы обладают звукопоглощающими свойствами, поэтому разрабатываемые волокнистые композиционные материалы можно применять в различных изделиях в качестве звукоизоляционного материала для снижения уровня шума.

Результаты испытаний полученных образцов волокнистых композиционных теплоизоляционных материалов показали, что данные материалы обладают низкой теплопроводностью (класс А) от 0,037 до 0,051 Вт/(м·К) при температурах от 0 до 70 °С соответственно, а также высокой паро- и воздухопроницаемостью и соответствуют всем основным требованиям предъявляемым к современным теплоизоляционным материалам.

УДК 542

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ИНКЛЮЗИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ γ-ЦИКЛОДЕКСТРИНА С НЕСТЕРОИДНЫМИ ПРОТИВОВОСПОЛИТЕЛЬНЫМИ ПРЕПАРАТАМИ

Грехнева Е.В., Чернышева К.Р., Павлова В.А.
Курский государственный университет
E-mail: karina.chernysheva2005@gmail.com

Ключевые слова: γ-циклодекстрин, нимесулид, мелоксикам, комплексы включения.

Нестероидные противовоспалительные средства (НПВС) обладают обширным спектром действия (анальгезирующим, противовоспалительным, жаропонижающим) и спектром терапевтических показаний (контроль боли и воспалительных процессов, борьба с хроническими воспалительными заболеваниями). Однако клиническое использование НПВС ограничивается некоторыми факторами такими, как низкая растворимость, раздражающее действие на ЖКТ и короткий период полувыведения. Инкапсуляция гидрофобных молекул данных лекарственных средств в неполярную внутреннюю полость молекул циклодекстрина (ЦД) способствует лучшему растворению в воде, снижает прямой контакт активного вещества со слизистыми ЖКТ.

В данной работе исследована возможность образования комплексов включения γ-циклодекстрина (γ-ЦД) с двумя НПВС — нимесулидом и мелоксикамом. Компьютерное моделирование показало, что геометрические параметры нимесулида (длина 9,36 Å, ширина 7,34 Å) и мелоксикама (6,96×11,52 Å) сопоставимы с диаметром полости γ-ЦД (12,12 Å), что делает возможным включение. С использованием программных пакетов Gaussian 09W были сконструированы молекулы нимесулида, γ-циклодекстрином и мелоксикама, а так же рассчитаны значения их абсолютной энергии Гиббса: для мелоксикама (316,501424 кДж/ моль), нимесулида (506,83181 кДж/ моль), γ-ЦД (2891,04066 кДж/ моль). Для процесса образования клатратных комплексов рассчитанные значения ΔG отрицательны. Это указывает на вероятность самопроизвольного протекания процесса.

Комплексы получали комбинацией методов соосаждения и соиспарения при разных значениях pH. Выбор диапазона обусловлен кислотностью основных биологических жидкостей и тканей организма: pH 6,8–7,4 характерен для крови, а pH 8,5–9,9 соответствует среде тонкого кишечника, где происходит основное высвобождение препарата. Процесс осуществляли в условиях непрерывного перемешивания при комнатной температуре с использованием магнитной мешалки для обеспечения гомогенизации реакционной среды и эффективного массообмена. В качестве первого растворителя использовали дистиллированную воду, в качестве второго – ацетон. Добавление ацетона создало условия повышенной растворимости лекарственных препаратов, не включенных в полость γ-циклодекстрина. В свою очередь, его избыток привел к образованию пересыщенной системы, в которой осаждаются данные клатраты.

Образование комплексов подтверждали комплексом физико-химических методов: ИК-спектроскопией, УФ-спектрофотометрией (количественный анализ по градуировочному графику), дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК). УФ-спектрофотометрией установлено, что оптимальной средой для комплексообразования обоих НПВС является нейтральный pH (6,8–7,4), при котором включение целевого вещества в полость γ-ЦД достигает 57– 68 %. По данным ИК-спектроскопии, нимесулид взаимодействует с гидроксильными группами γ-ЦД через сульфонильные (S=O), амидные (NH) и нитро- (NO_2) группы (изменение интенсивности и положения полос в областях 946,27 – 976,33 $см^{-1}$, 1152,17 – 1318,25 $см^{-1}$, 1502,82 – 1640,33 $см^{-1}$), тогда как мелоксикам задействует преимущественно амидные фрагменты (ослабление полос Амид I при 1659,76 $см^{-1}$ и Амид III при 1157,53 $см^{-1}$), а его SO_2-группа тиазольного кольца остаётся инертной.

Методом ДСК подтверждено образование комплексов включения: для обоих НПВС исчезает эндотермический пик плавления индивидуального вещества, а пик дегидратации γ-ЦД (75 °C) уменьшается по интенсивности, что свидетельствует о переходе лекарственного средства в аморфное состояние внутри полости. Термическая стабильность комплекса мелоксикама несколько выше (разложение при ~250 °C), чем у нимесулида (~247 °C).

Таким образом, как нимесулид, так и мелоксикам успешно образуют комплексы включения с γ-циклодекстрином, в нейтральной среде (6,8–7,4). Однако различия в молекулярной структуре определяют разные механизмы связывания и незначительно отличающуюся термическую стабильность. Полученные результаты могут служить основой для разработки новых лекарственных форм с улучшенными фармацевтическими характеристиками.

УДК 541.64:547.241

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФОЗФАЗЕНОВЫМИ ЭПОКСИДНЫМИ ОЛИГОМЕРАМИ

Пан М.[1], Клюенко М.А.[1], Тихонов Д.А.[1], Биличенко Ю.В.[1], Сокольская И.Б.[2]
[1] Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
[2] НИИ химии и технологии элементоорганических соединений
E-mail: pangmengyang520@gmail.com

Ключевые слова: арилоксициклотрифосфазены, гидроксиарилоксициклотрифосфазены, модификаторы эпоксидных смол.

Эпоксидные смолы, представляют собой важный класс полимеров, обладающих высокими механическими свойствами, низкой усадкой при отверждении, отличной адгезией, хорошими диэлектрическими характеристиками. Благодаря этому они широко применяются в качестве матриц композитов, клеев и покрытий. Однако данные соединения имеют повышенную горючесть и требуют введения дополнительных модификаторов. В связи с этим синтез и изучение новых модификаторов, повышающих термо- и теплостойкость, являются одним из важных направлений современной науки.

Арилоксициклотрифосфазены - особый класс гетероциклических соединений, содержащих в своей структуре чередующиеся атомы фосфора и азота, а также ароматические фрагменты. Введение функционализированных арилоксициклотрифосфазенов в полимерные композиты может улучшить их механическую прочность и термическую стабильность, что обусловлено синергетическим эффектом атомов азота и фосфора в кольце фосфазена. Также отсутствие выделения токсичных веществ, характерное для традиционных галогенсодержащих антипиренов, является одним из преимуществ для данного класса соединений. Благодаря указанным свойствам арилоксициклотрифосфазены заслужили дальнейшего изучения и зарекомендовали в качестве отличных модифицирующих добавок для полимерных композитов.

В данном исследовании синтезированы олигомерные арилоксициклотрифосфазены, содержащие эпоксидные группы для дальнейшего их использования в виде модификаторов полимерных материалов.

В качестве исходного фосфазена выбран гексахлорциклотрифосфазен (ГХФ), вследствие его доступности и реакционной способности, а в качестве заместителей, содержащих разные функциональные группы использованы 4-аллил-2-метоксифенол (эвгенол) и дифенилолпропан (ДФП). Наличие двойной связи в эвгеноле и гидроксильной группы в ДФП предоставляет возможности для последующей модификации функциональных групп промежуточного продукта - гидроксиарилоксициклотрифосфазена (ГАрФ). Замещение атомов хлора в ГХФ на арилоксирадикалы осуществляли акцепторным методом с последовательным введением эвгенола и ДФП в реакционную среду. Применяли карбонат калия в роли акцептора с целью исключения пожароопасности по сравнению с металлическим натрием. Для получения конечного продукта проводили эпоксидирование ГАрФ с использованием эпихлоргидрина в присутсивии КОН.

Синтезированный продукт впоследствии охарактеризован с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса, времяпролетной масс-спектрометрией с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией и кислотно-щелочного титрования для определения эпоксидного числа. Полученный эпоксифосфазен был использован в качестве модификатора к фотоотверждаемым диакрилатным полимерам. Результаты испытаний показали, что введение 1,5 мас.% модификатора увеличивает прочность на сжатие и прочность на изгиб композита на 56% и 14% соответственно, а также значительно снижает водопоглощение и растворимость, тем самым улучшая механические свойства и водостойкость материала.

Благодарность
Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания, проект № FSSM-2024-0009.

УДК 541.68

СОПОЛИМЕР ЭТИЛЕНА С ОКТЕНОМ КАК ИДЕАЛЬНАЯ МТАРИЦА ДЛЯ СОЗДАНИЯ БИОКОМПОЗИТОВ

Пантюхов П.В.[1,2], **Зыкова А.К.**[1], **Попов А.А.**[1,2]
[1] *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук*
[2] *Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова*
E-mail: pantyukhov@mail.ru

Ключевые слова: сополимер этилена с октеном, биокомпозит, биоразложение, гельпроникающая хроматография, механические свойства.

Сополимер этилена с октеном (СЭО) является перспективным материалом на стыке между эластомерами и полимерами. Структурная формула СЭО приведена на Рисунке 1.

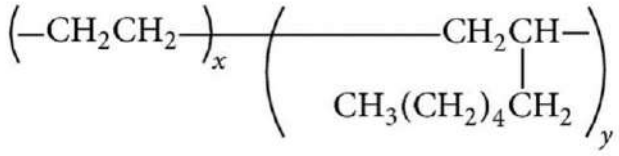


Рисунок 1. Сополимер этилена с октеном

СЭО является частично кристаллизующимся полиолефиновым эластомером. Его часто применяют для получения компаундов, для изготовления кабелей, обуви, уплотнителей, в автомобильной промышленности для деталей интерьера и экстерьера. Популярно его применение в качестве вспененного материала, например, для обуви. Сильной стороной материала является узкое молекулярно-массовое распределение, обеспечивающее равномерность свойств изготавливаемых изделий. Одним из основных производителей СЭО является LG Chem (Южная Корея), выпускающая 12 марок СЭО, различающихся по показателю текучести расплава (от 0,5 до 15,0 г/10 мин), температуре плавления (от 41 до 90 °С), прочности при разрыве (от 1,3 до 38,0 МПа), твердости (от 48 до 91 по Шору А).

Поскольку материал применяется для изготовления компаундов, можно было предположить, что его можно наполнить дисперсными частицами растительного происхождения до высоких концентраций. Это свойство крайне полезно для создания высоконаполненных биокомпозитов (суперконцентратов). Такие суперконцентраты можно добавлять в обычные полиолефины на стадии получения готовых изделий, придавая им дополнительные свойства. Одним из таких дополнительных свойств является биоразлагаемость.

Добавление биоразлагаемых растительных частиц в полиолефиновые матрицы призвано повысить их биоразлагаемость, а внесение их через суперконцентрат позволяет добиться равномерного распределения частиц в объеме. Очевидно, что полиолефиновые сополимеры в чистом виде не обладают свойством биоразлагаемости. Но, при добавлении растительного наполнителя все свойства СЭО значительно меняются: увеличивается плотность, снижается удлинение при разрыве, увеличивается модуль упругости и снижается показатель текучести расплава), это было показано нами ранее. А биоразлагаемость? Она тоже меняется. Дисперсная структура композита увеличивает площадь контакта полимера с внешней средой многократно. Растительные частицы наполнителей активно разлагаются микроорганизмами, которые прорастают вглубь материала, воздействуя на полимер не только химически с помощью метаболитов, но и физически, за счет напряжения при прорастании и набухании. Наши последние результаты показали, что после экспонирования биокомпозита на основе СЭО в почве, снижается его среднечисленная и средневесовая молекулярная масса, а также расширяется молекулярно-массовое распределение, что напрямую свидетельствует о его биодеструкции.

Таким образом, можно сделать заключение, что СЭО является отличной полимерной матрицей для создания высоконаполненных биокомпозитов с заданным уровнем необходимых свойств. Свойства можно задавать, варьируя марки СЭО, концентрацию наполнителя, тип наполнителя и его дисперсность.

УДК 539.3

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ВОЛОКНИСТОГО КОМПОЗИТА ПОЛИЭТИЛЕН/ФЕРРИТ

Паньков А.А.
Пермский национальный исследовательский политехнический университет
E-mail: a_a_pankov@mail.ru

Ключевые слова: полимерный композит, свойства, максвелл-вагнеровская релаксация, полиэтилен, феррит, численное моделирование.

Цель исследования – подтверждение недебаевского характера диэлектрической релаксации в полимерных композитных полидисперсных волокнистых структурах «полиэтилен/феррит» и выявление закономерностей влияния толщины прослойки полиэтилена между ферритовыми волокнами и частоты электрического поля на эффективную диэлектрическую проницаемость и проводимость композита. Использованы известные расчетные схемы метода самосогласования механики композитов, которые основаны на учете многочастичного взаимодействия между волокнами (включениями) композита через замену неоднородной среды, окружающей произвольное волокно, однородной анизотропной средой с искомыми эффективными свойствами композита. Полученные таким образом расчетные схемы: одиночное волокно в эффективной среде или одиночное волокно с прослойкой матрицы (полиэтилен) в эффективной среде с заданным на большом удалении от волокна однородным электрическим полем позволяют рассчитать эффективные диэлектрические проницаемости композитов. Учет проводимостей фаз и частоты приложенного электрического поля осуществлен через комплексную форму записи тензоров диэлектрических проницаемостей фаз, что приводит к комплексному виду тензора эффективных диэлектрических проницаемостей композита, в котором мнимая часть выражается через действительную часть эффективной проницаемости композита. Для четкого выделения релаксационных максимумов исключаем из мнимой части частотного спектра эффективной диэлектрической проницаемости сингулярную составляющую, обусловленную статической «сквозной» проводимостью, и находим релаксационные максимумы из анализа частотной зависимости полученной «разностной» функции частотного спектра. Установлено, что наличие явно выраженных максимумов у кривых «разностной» функции частотного спектра свидетельствует о протекании в композите релаксационного процесса, а вид диаграмм Коула-Коула указывает на недебаевскую релаксацию. Вид полученных графиков частотного спектра эффективной диэлектрической проницаемости композита хорошо согласуется с известными экспериментальными данными других авторов. В предельном случае, при устремлении толщины прослойки к нулю решения для эффективной диэлектрической проницаемости и проводимости стремятся к соответствующим решениям расчетной схемы «волокно в эффективной среде» лишь в высокочастотном случае. Установлено, что в низкочастотном случае наличие даже малых толщин прослоек очень существенно влияет на значения эффективных диэлектрических констант композита. Полученные при варьировании толщины полимерной прослойки решения для мнимой части эффективной диэлектрической проницаемости и действительной части проводимости композита лежат внутри соответствующих известных границ Хашина-Штрикмана; решения для действительной части эффективной диэлектрической проницаемости попадают в эти границы лишь при высоких значениях частоты электрического поля. Таким образом, исследовано влияние размера толщины прослойки полиэтилена между однонаправленными ферритовыми волокнами и частоты электрического поля на эффективную диэлектрическую проницаемость и проводимость полидисперсного композита с учетом максвелл-вагнеровской релаксации. Приведены графики частотных зависимостей эффективных констант и диаграмм Коула-Коула композита. Подтвержден недебаевский характер диэлектрической релаксации в полидисперсных матричных структурах.

Благодарность
Результаты получены при выполнении государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на выполнение фундаментальных научных исследований (проект № FSNM-2026-0006).

УДК 539.3

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЕФОРМИРОВАНИЯ МАГНИТОУПРАВЛЯЕМОГО ВОЛОКНИСТОГО ЭЛАСТОМЕРА

Паньков А.А.
Пермский национальный исследовательский политехнический университет
E-mail: a_a_pankov@mail.ru

Ключевые слова: полимерный композит, магнитодеформационный эффект, магнитоуправляемый эластомер, механика композитов, численное моделирование.

Магнитные материалы широко применяются в электротехнике, радиотехнике, автоматике, магнитоуправляемые эластомеры – новые магнитореологические интеллектуальные материалы, способные изменять свои свойства под действием внешних магнитных полей. Магнитоэластомеры представляют собой полимерные матрицы с внедренными в них магнитными частицами нано и/или микро размера. Магнитные силы между частицами наполнителя соизмеримы с возникающими в полимере упругими силами, что приводит к магнитодеформационному эффекту - уникальной способности композита к быстрым и контролируемым деформациям в магнитных полях. Магнитное поле действует на распределенные в эластомере намагниченные частицы и их смещения вызывают деформирование полимера и композита в целом. Дополнительно, в результате магнитоуправляемого структурирования частиц наполнителя и, как следствие, быстрых и управляемых изменений вязкоупругих свойств магнитоэластомер проявляет магнитореологический эффект, эффект памяти формы и эффект пластичности.

Цель исследования – обобщение известных аналитических решений механики композитов на новый класс задач магнитоуправляемых структур с намагниченными однонаправленными волокнами под воздействием внешнего переменного магнитного поля. В результате проведенных исследований разработана двухуровневая структурная модель магнитодеформационного эффекта эластомерного композитного волокнистого полого стержня под воздействием внешнего стационарного магнитного поля; задача сводится к нахождению деформационного поля элементарной составной ячейки – намагниченное упругое волокно с внешним полимерным цилиндрическим слоем при действии на волокно внешнего магнитного поля. Структура рассматриваемого композитного полого стержня – это множество однонаправленных вдоль продольной оси стержня таких элементарных цилиндрических ячеек с различными (в том числе бесконечно малыми) значениями размеров поперечных сечений. Получены новые точные аналитические решения для возникающих магнитоупругих полей на микро и макроуровнях полого стержня. Даны новые аналитические решения для эффективной остаточной намагниченности и деформационного поля в эластомере составной цилиндрической ячейки композита от действия на волокно вращающего магнитного момента. Проведен анализ влияния объемной доли намагниченных волокон на крутильную деформативность композитного полого стержня во внешнем магнитном поле. Установлен немонотонный характер этой зависимости, определены оптимальные значения объемной доли волокон и сделан вывод о необходимости выбора эластомера с высокой магнитной проницаемостью и малой жесткостью на растяжение. Определены координаты макроточек полого стержня и внутренние (в макроточках) локальные координаты точек межфазной поверхности волокна с максимальными значениями окружных касательных напряжений для случая высоко магнитопроницаемого эластомера и жестких волокон. Проведен анализ влияния относительного размера полости стержня и величины объемной доли жестких волокон на максимальные значения межфазных касательных напряжений: установлен немонотонный характер этой зависимости и определены значения объемной доли волокон, при которых достигаются наименьшие значения максимальных напряжений.

Благодарность
Результаты получены при выполнении государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на выполнение фундаментальных научных исследований (проект № FSNM-2026-0006).

УДК 66.095.261.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭФИРКЕТОНКЕТОНА ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Папета О.П.[1], Салиев А.Н.[1], Миронов В.Г.[1], Куликов А.П.[1], Малахо А.П.[1,2]
[1] Тульский государственный университет
[2] Москосвкий государственный университет им. М.В. Ломоносова
E-mail: olya.papeta@mail.ru

Ключевые слова: полиэфиркетонкетон, электрофильная поликонденсация, дефектные структуры, степень поликонденсации, температура плавления.

Полиэфиркетонкетон (PEKK) – это суперконструкционный полимер с уникальной термической и химической стойкостью, что объясняет растущий интерес к нему в науке и промышленности. Поскольку свойства материала определяются его морфологией, то изучение структуры PEKK является актуальной задачей.

В представленной работе PEKK синтезировали методом электрофильной поликонденсации. Методика синтеза заключалась в следующем: растворитель (1,2-дихлорэтан) и мономеры (терефталоилхлорид и дифениловый эфир) в соотношении 1:1 загружали в 0,5 л стеклянный реактор при температуре ниже 0 °C, после чего порциями добавляли катализатор – $AlCl_3$. Далее температуру синтеза постепенно поднимали до комнатной. Реакцию останавливали путем добавления в реакционную среду основания Льюиса. Таким образом, было поставлено несколько синтезов, отличающихся продолжительностью: первый синтез – от момента загрузки реагентов и до выхода на температуру синтеза; остальные синтезы – аналогичные первому, но с выдержкой 1, 2, 4 часа при температуре синтеза. Полученные таким образом полимеры (обозначенные соответственно П0, П1, П2, П4) после синтеза выгружали из реактора, промывали с целью удаления катализатора и растворителя после чего сушили.

Структуру синтезированных полимеров подтверждали с помощью ЯМР-спектроскопии (^{1}H и ^{13}C). Спектры записывали на приборе Bruker Avance II 600. Предварительно образцы полимеров растворяли в смеси $CDCl_3/CF_3COOH$ (50/50). Для полученных образцов определяли приведённую вязкость ($\eta_{пр}$) в серной кислоте на вискозиметре ВПЖ-1. Исследование термических свойств образцов PEKK осуществляли методом ДСК. Анализ проводили в температурном диапазоне 30–420 °C на приборе SKZ1052B в токе азота в цикле нагрев-охлаждение-нагрев.

Было установлено, что образцы П1, П2, П4 имеют структуру полимера PEKK, в отличии от образца П0, спектры которого соответствует олигомеру PEKK. Определено, что степень поликонденсации (DP), среднечисловая молекулярная масса (M_n) и приведенная вязкость раствора для образцов PEKK повышались с увеличением времени синтеза: П0 (DP = 7,8, M_n = 2372 г/моль, $n_{пр}$ = 0,08 дл/г); П1 (DP = 8,2, M_n = 2492 г/моль, $\eta_{пр}$ = 0,15 дл/г); П2 (DP = 13,8, M_n = 4172 г/моль, $\eta_{пр}$ = 0,32 дл/г); П4 (DP = 16,5, M_n = 4982 г/моль, $\eta_{пр}$ = 0,43 дл/г). Показано, что температура плавления образцов PEKK существенно повышается с увеличением степени поликонденсации до 13,8 (от 261 до 375 °C) и практически не меняется по достижении значений последней равным 13,8 (377 °C).

В научной литературе подчёркивается, что электрофильная поликонденсация может протекать с образованием дефектных структур в цепи полимера, а именно *орто*- и *мета*-изомеров. С помощью ЯМР-спектроскопии было установлено, что синтезированные образцы PEKK содержат не более 1 мол. % *орто*- и *мета*-изомеров, при этом содержание этих дефектных структур не зависит от времени синтеза и молекулярной массы.

Благодарность
Работа выполнена в рамках программы развития университета по программе стратегического академического лидерства Приоритет 2030 (Соглашение от 03.04.2026 № 075-15-2026-058), ИГК 000000Ю807526QXN0002).

УДК 66.095.26

ЦИФРОВИЗАЦИЯ РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Певнев А.Н.[1], Андреев О.В.[1], Хасанова Л.Н.[2], Лоскутов Н.А[3]
[1] *Тюменский государственный университет*
[2] *Казанский национальный исследовательский технологический университет*
[3] *Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*
E-mail: antonpevnev3@gmail.com

Ключевые слова: суспензионный полипропилен, обратная кинетическая задача, метод статистических моментов, математическая модель, цифровизация, кинетические параметры.

Процессы суспензионной полимеризации пропилена в петлевых реакторах характеризуются сложной кинетикой, зависящей от температуры, концентрации мономера, водорода и состояния активных центров катализатора. При этом для практических задач управления и моделирования представляет интерес не только прямая, но и обратная кинетическая задача, связанная с восстановлением кинетических параметров по данным промышленной эксплуатации и показателям качества полимера.

В работе предложен цифровой подход к решению обратной кинетической задачи полимеризации пропилена и пропилен-этиленовых сополимеров на катализаторах Циглера-Натта. В качестве математической основы использован метод статистических моментов, позволяющий заменить бесконечномерное описание распределения длин макромолекулярных цепей конечной системой дифференциальных уравнений. Такой подход обеспечивает вычислительную эффективность расчётов, снижает сложность численного анализа и при этом сохраняет физически содержательную связь между кинетическими параметрами процесса, режимными переменными и молекулярно-массовыми характеристиками образующегося полимера. Это позволяет использовать модель не только для описания протекания полимеризации, но и для восстановления параметров, недоступных прямому измерению в условиях промышленной эксплуатации.

Разработан алгоритм численного решения обратной задачи, включающий интегрирование моментной системы уравнений, обработку исходных технологических данных и процедуру идентификации кинетических параметров. На его основе создан программный инструмент на Python, обеспечивающий автоматизированную обработку входной информации, расчёт кинетических констант и формирование итоговых характеристик полимера, включая молекулярно-массовые показатели. Программа позволяет выполнять расчёты для гомополимера пропилена, рандом-сополимеров и блок-сополимеров в многостадийных схемах полимеризации, включая процессы с предполимеризацией, двумя петлевыми реакторами и газофазной стадией. Реализованный подход ориентирован на практическое применение при анализе промышленных режимов и может рассматриваться как основа для дальнейшего развития цифровых моделей и цифровых двойников полимеризационных процессов. Показано, что предложенный подход позволяет восстанавливать параметры роста цепей, переноса и дезактивации активных центров без явного задания молекулярно-массового распределения. Практическая значимость работы состоит в создании вычислительного инструмента, пригодного для использования при анализе промышленных режимов, снижении объёма трудоёмких экспериментальных исследований и дальнейшем развитии цифровых двойников процессов полимеризации.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта "Фундаментальные проблемы методики разработки и связанного с ней правового и этического регулирования в сфере применения систем и моделей искусственного интеллекта" (FEWZ-2024-0052)

УДК 691.175.2, 544.03, 544.77.023.5

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА С НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ В БИФАЗНОЙ СИСТЕМЕ ВОДА/УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ

Перепелкин Е.И.[1], Чащин И.С.[1], Иванова Н.М.[2], Колманович Д.Д.[3], Попов А.Л.[3]
[1]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
[2]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
[3]Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН
E-mail: perepelkinj@mail.ru

Ключевые слова: нанокомпозиты, хитозан, наночастицы диоксида церия, бифазная система вода/углекислый газ.

Использование биосовместимой самонейтрализующейся системы H_2O/CO_2 под высоким давлением для получения композитов хитозана с наночастицами металлов и их оксидов представляет собой перспективный подход к синтезу биоматериалов с улучшенными функциональными свойствами для биомедицинских приложений в силу отсутствия проблемы остаточного растворителя и стерилизующих свойств такой системы.

Цель работы заключалась в определении оптимальных параметров синтеза композитов на основе хитозана с наночастицами диоксида церия с использованием бифазной системы H_2O/CO_2, а также в исследовании структуры и свойств полученных композитов.

В работе изучено влияние ключевых факторов (метода синтеза наночастиц, концентрации прекурсора, продолжительности и температурного режима процесса) на свойства формируемых композиционных материалов. Синтез наночастиц CeO_2 осуществляли в растворе хитозана гидротермальным и химическим подходами. Полученные в полимерном растворе наночастицы исследовали методами оптической спектрофотомерии и динамического рассеяния света. Морфологию полученных образцов исследовали с помощью электронной просвечивающей, сканирующей и атомно-силовой микроскопии. Состав нанокомпозитов определяли методами рентгеновской дифрактометрии и спектрального анализа.

Установлено, что гидротермальный синтез приводит к образованию полидисперсных наночастиц диоксида церия размером ~10 нм и их агрегатов ~100 нм; с дзета-потенциалом (ζ) ~ +5 мВ. При этом наблюдается снижение молекулярной массы (M_w) хитозана до ~18 кДа. Показано, что полученные композиты стабильны и после лиофилизации формируют пористую структуру с размером пор ~15 мкм. Нанокомпозиты проявляют удовлетворительную биосовместимость (на 20% ниже по сравнению с исходным хитозаном), а также демонстрируют бактериостатический эффект в отношении как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий.

Оказалось, что, применение химического подхода, основанного на добавлении H_2O_2 в раствор полимера с прекурсором, позволяет получать монодисперсные наночастицы CeO_2 размером ~2 нм, образующие агрегаты ~20 нм с ζ ~ +50 мВ. Установлено, что такие композиты стабильны и после лиофилизации формируют структуру с размером пор ~100 мкм и инкорпорированными в стенки пор наночастицами. Полученный нанокомпозит обладает пролиферативной активностью, повышая жизнеспособность мезенхимальных стволовых клеток на Δ~20%.

Таким образом, впервые были разработаны биосовместимые подходы получения наночастиц CeO_2 *in situ* в растворе хитозана с использованием бифазной системы вода/углекислый газ под высоким давлением. Такими способами можно получать в стерильных условиях композиты, обладающие выраженной пролиферационной активностью.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 25-23-01083.

УДК 544.654.076.324.4

КОМПОЗИЦИОННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ГАЗОДИФФУЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Петренко А.А.[1,2], Катария Я.В.[2], Кашпарова В.П.[2]
[1] *«Донской государственный технический университет (ДГТУ)»*
[2] *«Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»*
E-mail:alinazelens@yandex.ru

Ключевые слова: композиционные материалы, углеродный войлок, газодиффузионные электроды, пероксид водорода.

Газодиффузионные электроды (ГДЭ) находят применение во множестве электрохимических систем, где протекают процессы с участием газов. Например, различные процессы электролиза (электролиз воды, хлорный электролиз, электровосстановление газов).

Одной из характерных особенностей электрохимических процессов с газообразными реагентами является их низкая растворимость в электролитах, что существенно снижает эффективность работы электрохимических устройств. Газодиффузионные электроды решают эту проблему путем улучшения массопереноса газов к поверхности электрода, что позволяет увеличить концентрацию реагента вблизи катализатора, следовательно повысить общую эффективность процесса. Стандартная структура ГДЭ, выполняющего роль диффузора и токосъемника, состоит из трех слоев: пористый газодиффузионный слой (ГДС), слой катализатора и поток газа. ГДС обеспечивает транспорт газа к каталитическому слою и является его носителем.

Цель данной работы, это разработка методов изготовления ГДЭ для генерации H_2O_2 (путем электровосстановления O_2), исследование их свойств, морфологических и электрохимических характеристик. ГДЭ были изготовлены на основе нативного, модифицированного углеродного войлока (УВ) и фторопластового связующего.

В результате получены композиционные материалы на основе допированного гетероатомами O, N, P углеродного войлока и фторопласта Ф42 с содержанием углеродного наполнителя 70 масс. %. Были изучены их физико-химические и морфологические характеристики. Модификация углеродного наполнителя гетероатомами привела к незначительному снижению гидрофобности, увеличению пористости и газопроницаемости газодиффузионных электродов. Полученные УВ также были использованы для изготовления каталитических чернил. Электрокаталитические свойства допированных УВ в реакции электровосстановления, изучались в щелочном и кислом электролите, методом вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде с кольцом. Наибольшая эффективность образования пероксида водорода (H_2O_2), наблюдалась при использовании азот-допированного материала, в качестве катода. Наличие атомов азота в структуре углеродного материала и увеличенная удельная поверхность способствуют повышению активности и селективности ГДЭ (селективность по НО составляет 51,8%).

Установлено что обработка нативного УВ минеральными кислотами и раствором пероксида водорода приводит к изменению морфологии его поверхности и формированию функциональных групп, что увеличивает электрокаталитическую активность материалов в реакции 2х электронного восстановления O_2 до H_2O_2.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 25-19-00280), на оборудовании Центра коллективного пользования «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова. Исследования проведены с привлечением оборудования ресурсного центра коллективного пользования (РЦКП) НОЦ «Материалы» – Донской государственный технический университет.

УДК 678

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ АЛКИДНЫХ ЛАКОВ НА ОСНОВЕ 2,5-ФУРАНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Петренко Д.С.[1], Петренко А.А[1,2], Юрьева Т.М.[1], Клушин В.А.[2]
[1]Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова
[2]Донской государственный технический университет
E-mail: DmitryPetrenko1998@yandex.ru

Ключевые слова: возобновляемое сырье, биомасса, 2,5-фурандикарбоновая кислота, алкидные лаки.

Алкидные смолы являются одними из старейших видов синтетических смол. Они играют ключевую роль в различных отраслях промышленности и получили наибольшее распространение в качестве защитных и декоративных покрытий. В настоящее время наблюдается тенденция к замене невозобновляемых ресурсов в производстве алкидных смол альтернативными материалами на биологической основе для создания более экологичных и устойчивых веществ в рамках перехода к экономике замкнутого цикла. Перспективным компонентом для замены ароматических дикарбоновых кислот и ангидридов нефтяного происхождения в синтезе алкидных смол является 2,5-фурандикарбоновая кислота (ФДКК), получаемая из биомассы.

В работе для получения алкидных смол в качестве основы были взяты подсолнечное (SFO) и льняное (LSO) масла, которые подвергали переэтерификации глицерином (G) и пентаэритритом (P). К полученным продуктам добавляли 2,5-фурандикарбоновую кислоту и малеиновый ангидрид, после чего проводили процесс полиэтерификации.

Для подтверждения структуры синтезированных алкидов использовались методы инфракрасной (ИК) и протонной (^{1}H ЯМР) спектроскопии. Были изучены физико-химические свойства полученных алкидных смол (кислотное и гидроксильное число, цвет, плотность, вязкость) и эксплуатационные характеристики покрытий на их основе (время высыхания, твёрдость, адгезия, смачиваемость, устойчивость к химическим воздействиям, коррозии и ультрафиолетовому излучению).

Все синтезированные смолы на основе ФДКК демонстрируют высокую адгезию, термостойкость (до 220 °C) и барьерные свойства ($|Z|_{0,02\ Гц}$ ~ 10^6-10^7 Ом/см²). Температуры, соответствующие 50% потере массы (T_{50}) для SFO-P (397 °C) и LSO-P (413 °C) выше, чем для SFO-G (380 °C) и LSO-G (394 °C), что свидетельствует о повышении термостойкости при применении пентаэритрита на стадии переэтерификации. При этом, также наблюдается повышение вязкости смол (в 1,2–2,4 раза) и твердости покрытий (с 2H до 3H), по сравнению с образцами, полученными с использованием глицерина.

Полученные алкидные смолы на основе ФДКК демонстрируют меньшее время на отлип, улучшенные термомеханические характеристики и аналогичную твёрдость по сравнению с алкидными смолами на основе фталевого ангидрида. Это подчёркивает потенциал ФДКК как устойчивой альтернативы фталевому ангидриду при получении алкидных смол, содержащих значительную долю возобновляемых компонентов, применяемых в покрытиях для древесины.

Благодарность:
Работа выполнена в рамках реализации национального проекта «Наука и университеты» при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-03-2024-152/1, шифр FENN 2024-0003, «Разработка нового поколения композиционных и функциональных материалов» в лаборатории «Новые композиционные и функциональные материалы со специальными свойствами».

УДК 541.64:542.954

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АРХИТЕКТУРЫ И МЕТОДОВ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНЫХ ПОЛИИМИДОВ

Пичугин А.М., Попов К.Р., Струкова М.Л. Алыкова Е.А., Савельев Е.Н., Новаков И.А.
Волгоградский государственный технический университет
E-mail: alexandr.5420@yandex.ru

Ключевые слова: полиимиды; диэлектрические свойства; оптические прозрачность; микроэлектроника, межмолекулярные взаимодействия

Полиимиды (ПИ), сочетающие высокую термическую стабильность, механическую прочность и химическую стойкость, широко используются в современных высокотехнологичных приложениях, включая микро- и оптоэлектронику, в частности устройства связи стандартов 3G и 5G. Они применяются в качестве диэлектрических слоёв в гибких печатных платах, подложек для антенн, изоляционных покрытий и материалов межслойной изоляции в интегральных схемах. Существенным ограничением ароматических ПИ является их собственная окраска, возникновение которой, наряду с рядом других свойств, связывают с межцепными взаимодействиями и образованием комплексов с переносом заряда (КПЗ). В этой связи эффективное использование бесцветных полиимидов (CPI) в качестве прозрачных диэлектрических материалов определяется уровнем понимания влияния молекулярного строения и условий синтеза на формирование их структуры и эксплуатационных характеристик.

В этой связи ключевым подходом является молекулярный дизайн CPI, включающий управление структурой мономеров и параметрами синтеза с целью подавления или контроля КПЗ. Показано, что устойчивость таких комплексов определяется электронной природой мономерных звеньев и типом растворителя, что потребовало проведения предварительных расчетов методом функционала плотности с учетом влияния среды.

Особое внимание уделено синтезу алициклосодержащих ароматических диаминов, в частности 2,2-бис(4-аминофенил)адамантана, как мономера для получения прозрачных ПИ. Показано, что его образование протекает через ряд промежуточных соединений, а оптимальные условия (140–160 °C, мольное соотношение адамантанон-2:анилин:HCl = 1:6:2) обеспечивают высокий выход целевого продукта. Применение микроволнового воздействия (до 450 Вт, 100–180 °C, инертная атмосфера) позволяет интенсифицировать процесс, повысить селективность и достичь выходов 60–78% при высокой чистоте (до 99–100%).

На основе синтезированного диамина и диангидридов (6FDA, ODPA) получен ряд (со)полиимидов с использованием различных систем растворителей и азеотропной отгонки воды. Из полученных полимеров сформированы пленки методом полива, для которых исследованы физико-механические, термические, оптические и диэлектрические характеристики. Дополнительно влияние КПЗ изучали методами ИК-Фурье спектроскопии и УФ-видимой спектроскопии.

Установлено, что введение объемного адамантансодержащего фрагмента снижает межцепные взаимодействия и подавляет образование КПЗ, что приводит к увеличению оптической прозрачности (светопропускание при 400 нм до 84–88%) и снижению индекса желтизны (YI ≈ 1,1–1,2) при сохранении высокой термостойкости (T_5 % до 520–525 °C). Таким образом, комбинация молекулярного дизайна и оптимизации условий синтеза, включая использование микроволновой активации, позволяет получать перспективные CPI-материалы для оптоэлектронных применений.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 25-13-00228.

УДК 544.77.022.823

АНАЛИЗ СУСПЕНЗИИ НА ОСНОВЕ ЦЕРИЯ ДЛЯ ПРОЦЕССА ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ПЛАНАРИЗАЦИИ ПЛАСТИН С МЕЛКОЩЕЛЕВОЙ ТРАНШЕЙНОЙ ИЗОЛЯЦИЕЙ

Плотников Д.С.[1], Бокова Е.С[1], Евсюкова Н.В.[1], Терашкевич Д.И.[2], Зайчикова А.К. [1]
[1] Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина
[2] PT-Engineering/ ПТ-Инжиниринг
E-mail: sashazaichikova@yandex.ru

Ключевые слова: химико-механическая планаризация, мелкощелевая траншейная изоляция, оксид церия, селективная суспензия, размер частиц, состав.

Современная микроэлектроника неуклонно стремится к повышению производительности интегральных схем путем миниатюризации топологических размеров и увеличения плотности компоновки элементов. Сегодня в интегральных устройствах электрическая изоляция активных компонентов реализуется в процессе химико-механической планаризации (ХМП) пластин с мелкощелевой траншейной изоляцией (STI), который предъявляет исключительно высокие требования к точности и избирательности обработки поверхности. Главной технологической задачей этапа ХМП STI является высокоскоростное удаление избыточного слоя SiO_2 с последующей точной и контролируемой остановкой процесса на тонком слое Si_3N_4 (стоп-слое), нарушение которого неизбежно ведет к повреждению активных областей (эрозии) и браку. В связи с этим, критически важным параметром процесса становится высокая селективность обработки по отношению к оксиду и нитриду кремния.

Актуальность применения суспензий на основе церия обусловлена его уникальными химико-абразивными свойствами, а также применением специальных модификаторов, как правило полимерной природы, которые позволяют достигать высокой скорости съема SiO_2 и предельно низкой скорости удаления Si_3N_4, обеспечивая требуемую селективность, нехарактерную для традиционных суспензий на основе коллоидного кремнезема. Полный состав большинства промышленно применяемых суспензий оксида церия является коммерческой тайной, что вызывает необходимость их детального анализа с целью разработки отечественных аналогов.

Цель работы – изучение состава и свойств суспензии на основе церия (Япония), применяемой в процессе химико-механической планаризации пластин с мелкощелевой траншейной изоляцией (ХМП STI).

Распределение частиц CeO_2 по размерам суспензии исследовали методом динамического светорассеяния с использованием анализатора Photocor Compact-Z при температуре 20 °С. Установлено, что диаметр частиц варьируется в пределах 120–450 нм, с максимумом распределения 210 нм (рис. 1).

Элементный состав суспензии, определенный методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS), показал (рис. 2), что основными компонентами образца являются Ce и C, высокое содержание которого (64 мас. %) подтверждает присутствие в составе суспензии полимерной добавки.

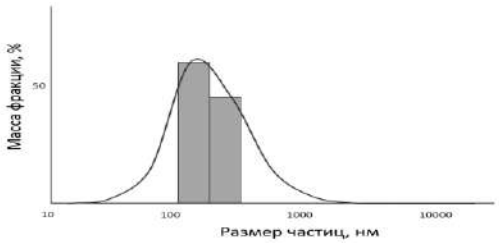


Рисунок 1. Распределение частиц по размерам

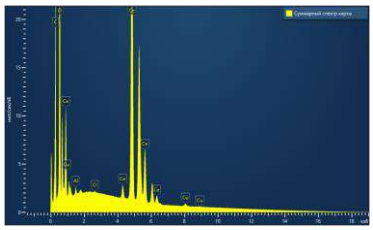


Рисунок 2. Спектр осадка, полученный методом электроно-зондового рентгеноспектрального микроанализа (EDS)

ИК-спектры, полученные с использованием Фурье-спектрометра Vertex-70v (Bruker), оснащенного приставкой НПВО фирмы Pike с алмазным элементом в диапазоне 450–4000 $см^{-1}$ с разрешением 4 $см^{-1}$, позволили идентифицировать в суспензии полиакриловую кислоту (ПАК) и аммонийную соль ПАК, предположительно в соотношении 50/50. Согласно литературным источникам, введение указанных добавок действительно находит применение для повышения стабильности и обеспечения селективности суспензий на основе оксида церия в процессе ХМП STI.

Совокупность полученных данных позволяет связать состав суспензии с её функциональными характеристиками и прогнозировать поведение при изменении технологических параметров полировки.

УДК 677.494.745.32

ЭЛЕКТРОПРЯДЕНИЕ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА, ПОЛУЧЕННОГО АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

Подвальная Ю.В.[1], Тарасов А.Е.[1], Грищук А.А.[1], Черняев Д.А.[1], Царева А.Д.[2], Иванов Д.А.[2], Вечкутова А.В.[1], Бадамшина Э.Р.[1]
[1] Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН
[2] Научный центр генетики и наук о жизни Научно-технологический университет "Сириус"
E-mail: podvalnaya_yv@icp.ac.ru

Ключевые слова: полиакрилонитрил, анионная полимеризация, молекулярная масса, мембрана, электроспиннинг.

Полиакрилонитрил (ПАН) является стратегически важным полимером, используемым в производстве широкого спектра волокон, среди которых особое внимание уделяется углеродным. Помимо этого, ПАН-материалы активно применяются в качестве сепараторов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) и ультрафильтрационных мембран.

Для получения таких мембранных структур всё чаще применяется метод электроформования (электроспиннинга), который входит в число наиболее перспективных направлений их производства. Получаемые этим методом материалы привлекают повышенное внимание благодаря сверхвысокой удельной площади поверхности и регулируемой пористости. На сегодняшний день актуальной задачей является создание на основе ПАН высокоэффективных фильтрационных материалов и сепараторов, обладающих заданным комплексом эксплуатационных характеристик.

Свойства конечных изделий из ПАН напрямую определяются его структурой, которая, в свою очередь, зависит от способа получения полимера. В связи с этим особое значение приобретает поиск новых путей его синтеза. Одним из перспективных, но малоизученных методов получения ПАН является анионная полимеризация, в частности, с применением безметальных инициаторов (четвертичных аммониевых оснований (ЧАО), аминов, амидинов и гуанидинов) в среде диметилсульфоксида. Использование таких систем позволяет при комнатной температуре получать высокомолекулярные соединения как разветвлённого, так и линейного строения, что открывает новые возможности для их последующей переработки методом электроспиннинга.

Цель работы заключалась в изготовлении нетканых волокнистых мембран из высокомолекулярного ПАН, полученного анионной полимеризацией, методом электроспиннинга и комплексном исследовании их морфологических и физико-механических свойств в зависимости от параметров процесса.

Для формования использовались 5 масс. % растворы в диметилформамиде как гомо-, так и сополимеров ПАН различной молекулярной массы (ММ). Электропрядение проводили при напряжении 35 кВ, расстояние до коллектора составляло 275 мм, скорость подачи раствора изменялась в диапазоне 0,5- 1 мл/ч. Морфология полученных нановолокон оценивалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Диаметр волокон рассчитывался с помощью программного обеспечения ImageJ.

Установлено, что наиболее равномерные и бездефектные мембраны можно получить при использовании растворов на основе линейного ПАН с ММ свыше 1000000.

Поскольку при эксплуатации мембран, например в ЛИА, важна термическая стойкость материала, то было исследовано термическое поведение ПАН методами ДСК и ТГА. Синтезированный под действием анионных инициаторов ПАН демонстрирует значительную потерю массы (от 40 до 60%) при его нагреве до 600°С, что связано с протеканием термической стабилизации полимера. Во время этой стадии в структуре ПАН наблюдается образование циклических лестничных структур, содержащих системы полисопряженных связей. Это сложный процесс, который состоит из параллельно протекающих реакций циклизации, дегидрирования, окисления, ароматизации и сшивания. Но, в отличие от полипропиленовых, сепаратор из ПАН не сгорает полностью, а оставшийся углеродный материал в случае перегрева в ЛИА будет препятствовать короткому замыканию. В связи с этим использование ПАН перспективно в производстве безопасных ЛИА.

Благодарность
Работа выполнена с использованием оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН. Работа выполнена в рамках государственного задания, тема № 124013000722-8 (FFSG-2024-0007).

УДК 544.02; 544.03

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ДЕСТРУКЦИИ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРОВ

Подзорова М. В.
Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова
E-mail: mariapdz@mail.ru

Ключевые слова: полимерные смеси, полибутиленадипаттерефталат, поликапролактон, биодеструкция, фотодеградация.

Использование пластиковой мульчирующей пленки в сельском хозяйстве приводит к загрязнению почв. Поэтому растёт спрос на биоразлагаемые мульчирующие материалы, что отражает растущий интерес к экологически чистым альтернативам в сельском хозяйстве. Важно отметить, что применение биоразлагаемой мульчи не только сокращает количество отходов на свалках, но и снижает трудозатраты, связанные с удалением пленки и утилизацией отходов, тем самым повышая устойчивость сельского хозяйства. Попадая в окружающую среду, биопластики подвергаются колебаниям температуры, влажности и микробной активности, что может привести фрагментации и деструкции. Биоразлагаемые мульчирующие пленки могут значительно снизить затраты на утилизацию, поскольку они способны разрушаться под действием УФ-излучения, влаги, кислорода и почвенной микробиоты без образования токсичных отходов. Среди широко применяемых полиэфиров можно выделить ПБАТ и ПКЛ.

Полибутиленадипаттерефталат (ПБАТ) обладает преимуществами как алифатических, так и ароматических полиэфиров. Это объясняется тем, что он представляет собой сополимер, состоящий из адипиновой кислоты – алифатического углеводорода, и терефталевой кислоты – ароматического углеводорода. У ПБАТ в процессе воздействия света разрывается преимущественно связи С–О и С–Н, но экранирующие свойства бензольного кольца замедляют фотодеструкцию.

Поликапролактон (ПКЛ) хорошо подвергается биодеструкции различными микроорганизмами, например, *Streptomyces, Clostridium, Pseudomonas, Fusarium, Mucor, Talaromyces* и др. Фотодеградация пленок ПКЛ протекает по механизму объемной эрозии с деструкцией в аморфных фазах, также повышается степень кристалличности ПКЛ из-за утолщения кристаллитов, также в результате образуются преимущественно укороченные цепи ПКЛ с концами С=О.

Испытания проводились на пленочных образцах на основе полибутиленадипаттерефталата (ПБАТ) (TH801T (Shanghai Hengsi New Material Science), Китай) с добавлением поликапролактона (ПКЛ) (Полиморфус (ESUN 600C), Китай). Содержание ПКЛ составляло 10, 20, 30 мас. %. Анализ структуры и свойств проводился методами оптической микроскопии, СЭМ, ДСК, ИК, РДА.

Для проведения почвенного теста грунт был приготовлен согласно ГОСТ 9.060-75 (ASTM D 5988-12). Пленочные образцы выдерживали в течение 90 суток при поддержании влажность 65-75% с периодическим контролем (28 и 56 дней). Все тесты проводились при температуре (22±2) °С. Анализ фотодеструкции проводился при воздействии УФ-излучения длиной волны 365 нм в течение 500 часов с использованием источника VL-6.LC.

В первую очередь на мульчирующие пленки может оказывать влияние УФ. В образцах ПБАТ/ПКЛ происходит частичное разрушение только аморфной фазы, и степень кристалличности ПКЛ повышается. В процессе фрагментации происходит постепенно погружение материала в почву, в которой оказывает воздействие микробиота и вода. Несмотря на многочисленные преимущества ПБАТ, он труднее поддается биологическому разложению и считается компостируемым пластиком.

При изучении деградации в почве обнаружено, что интенсивность полос в ИК-спектре ПБАТ/ПКЛ меняется и происходит усиление интенсивности области 3600-3100 $см^{-1}$ (образование одиночных и связанных -ОН-групп). Результаты показывают, что в первую очередь происходит разрушение ПКЛ, и он, расщепляясь, нарушает целостность матрицы ПБАТ, что способствует проникновению микробиоты и влаги почвы. Методом ДСК установлено увеличение степени кристалличности и температуры плавления. Повышение величины степени кристалличности можно объяснить хорошо известным процессом хемокристаллизации, при котором из-за расщепления цепи происходит увеличение подвижности макромолекул и достройка кристаллических областей. Метод РДА позволяет идентифицировать структуру материала, определить его кристаллическую структуру, размеры областей когерентного рассеяния и другие характеристики. После испытаний в почве некоторые кристаллические области уменьшаются, изменяется интенсивность дифрактограммы, что свидетельствует о разрушении материала.

В результате исследования материал ПБАТ/ПКЛ показал себя эффективно и практически полностью разрушился после 90 суток инкубации в почве, особенно при добавлении ПКЛ свыше 20 мас. %, при этом фотодеструкция также оказывает влияние на материалы, что подтверждается увеличением температуры плавления и степени кристалличности компонентов смеси.

УДК 678.5.046

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Веверис А.А., Беспалова Е.Е., Полибина Н.А., Шумаков А.А.
АО «Препрег-СКМ»
E-mail: n.polibina@umatex.ru

Ключевые слова: углеродное волокно, термопластичная полимерная матрица, полиэфиэфиркетон, полиамид, полипропилен, термопластичный препрег.

В настоящей работе представлен обзор полимерных композиционных материалов на основе термопластов и непрерывного углеродного волокна и изделий из них. Приведены общие сведения о технологиях изготовления однонаправленных безутковых термопластичных препрегов, двусторонних тканых препрегов на основе инженерных и суперконструкционных полимерных матриц, филамента для 3D печати на основе непрерывного углеродного волокна и термопластичных матриц.

Термопластичные полимерные композиционные материалы (ТПКМ) в настоящее время становятся востребованными в различных отраслях промышленности. Основными преимуществами термопластичных матриц традиционно считаются: высокая удельная прочность, удельная жесткость, трещиностойкость; ударопрочность; сокращения времени цикла производства; снижение энергопотребления; возможность вторичной переработки использованных материалов; нетоксичность.

Среди широкого спектра термопластичных матриц наиболее перспективными являются высокотемпературные полиарилэфиркетоновые (PAEK) матрицы, которые привлекают химической стойкостью, ударопрочностью, износостойкостью, а также низкотемпературные матрицы на основе полиамида (ПА) и полипропилена (ПП), отличающиеся оптимальным соотношением стоимости и уровня эксплуатационных характеристик. Композиционные материалы на основе термопластов группы PAEK являются перспективными для многих отраслей промышленности благодаря уникальному комплексу свойств: высокой термостойкости, ударопрочности, возможности автоматизации технологии изготовления изделий, возможности сварки и т.д. Тканые и UD-препреги на основе полиэфирэфиркетона (ПЭЭК), армированные углеродным волокном, являются перспективным ТПКМ, уже используемым в авиастроении.

Среди процессов изготовления полуфабрикатов на основе армированных термопластичных матриц отдельно выделяют суспензионные порошковые процессы, в которых осуществляется пропитка наполнителя водной дисперсией термопласта, при которой частицы полимера удерживаются в армирующем волокне капиллярным эффектом и трением. С использованием данной технологии изготавливаются UD-препреги на основе термопластичной матрицы для последующей автоматизированной выкладки методами AFP/ATL/ATP, намотки и т.п., а также филамент для 3D печати на основе непрерывного углеродного волокна.

По расплавной (экструзионной технологии изготавливаются термопластичные препреги на основе углеродной ткани (переплетение сатин или саржа) с односторонним или двусторонним наносом. Из препрега изготавливают консолидированные пластины, которые методами штамповки, сварки, гибки перерабатываются в конечные изделия.

Основными областями применения ТПКМ являются авиационная, космическая, нефтехимическая и нефтегазовая, автомобильная, электротехническая промышленные отрасли.

Благодарность
Настоящая публикация подготовлена по результатам научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, выполненных в рамках соглашения о предоставлении субсидии от 27.02.2025 г. № 075-11-2024-011 при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

УДК 684.4.046

АРМИРОВАННЫЕ ПЛАСТИКИ С ПОВЫШЕННОЙ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬЮ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Полунин С.В.[1], Горбунова И.Ю.[1], Абдувахидова А.А.[1], Алешина В.Х.[1], Андреева Т.И.[2]
[1] РХТУ им. Д.И. Менделеева
[2] Институт пластмасс им. Г.С. Петрова
E-mail: mcnion@gmail.com

Ключевые слова: эпоксидная смола, стеклопластик, трещиностойкость, адгезионная прочность, матрица-дисперсия.

Полимерные композиционные материалы широко применяются в различных отраслях промышленности благодаря высокой удельной прочности и низкой плотности по сравнение с традиционными материалами. По виду наполнителя композиты подразделяются на армированные и дисперснонаполненные. Дисперсные наполнители часто вводят в состав полимерного материала для придание будущему изделию различных функциональных свойств, таких как теплопроводность и электропроводность, либо для повышения жесткости полимерного материала. Применение волокнистых армирующих наполнителей, например, стеклянных, углеродных или полипараарамидных, позволяет получить высокопрочные полимерные композиционные материалы конструкционного назначения. Природа армирующего наполнителя определяет сферу применения композита. В частности, стеклопластиковые материалы в основном применяются в качестве изделий диэлектрического назначения, сосудов высокого давления, ёмкостей для хранения агрессивных жидкостей и сред, в качестве конструкционных компонентов взамен алюминиевых материалов.

Для получения композитов применяют различные виды полимерных матриц: термопластичные и термореактивные. Среди термореактивных материалов наибольшее распространение получили эпоксидные смолы, поскольку они характеризуются хорошей смачивающей способностью ко многим наполнителям, в частности и к стеклянным волокнам. Это обстоятельство позволяет получать стеклопластики с высокой адгезионной прочностью на границе раздела полимерная матрица-стекловолокно, что во многом предопределяет механическую прочность композиционного материала. Высокосшитые эпоксидные матрицы, как известно, характеризуются относительно низкой ударной вязкостью и трещиностойкостью, что значительное ограничивает применение изделий на их основе в высоконагруженных узлах. Перспективным способом повышения устойчивости к растрескиванию в эпоксидах является их модификация термостойкими термопластами, например, полисульфоном, полиэфиримидом, полиэфирсульфоном и полиариленэфиркетоном.

Введение термопластичных модификаторов в состав эпоксидных связующих позволяет получить полимеры с повышенными механическими характеристиками без существенного снижения температуры стеклования. В процессе отверждения происходит фазовый распад с образованием гетерогенной структуры типа «матрица-дисперсия» и «взаимопроникающие фазы». Таким образом, увеличивается путь прорастания трещины ввиду наличия фазы, обогащенной термопластом.

В настоящей работе использовали эпоксидиановый олигомер (ЭО, Nantong Xingchen Synthetic Material Co., Ltd., Jiangsu, China) с молекулярной массой 390 г/моль, термопластичный модификатор – полисульфон (ПСФ, Институт пластмасс имени Г. С. Петрова, Москва, Россия) – с молекулярной массой от 13000 до 19000 г/моль и отвердитель горячего типа 4,4’-диаминодифенилсульфон (ДДС, BASF, Ludwigshafen, Germany). ПСФ добавляли в количестве 15 массовых частей (м.ч.) на 10 м.ч. ЭО и перемешивали при 100 ºС при помощи верхнеприводной мешалки в течение 3 ч, затем добавляли 30 м.ч. ДДС и смешивали в течение 45 мин. Для получения стеклопластиков методом прессования использовали стеклоткань Т-10 (АО «НПО Стеклопластик», Московская область, Россия). Эпоксидные связующие отверждали при температуре 180 ºС в течение 8 ч.

По результатам исследования показано, что введение ПСФ приводит к повышению ударной вязкости эпоксидных полимеров в 1.5-2 раза в зависимости от молекулярной массы термопласта. Это обусловлено наличием квазисферических частиц, обогащенных ПСФ, которые замедляют или останавливают распространение трещины, что иллюстрируется на изображениях, полученных методом сканирующей электронной микроскопии. Стеклопластики на основе модифицированного эпоксидного связующего характеризуются повышенной в 2 раза трещиностойкостью, чем при применении чистого эпоксиаминного связующего. Это также происходит благодаря формированию гетерогенной структуры в полимерной матрице.

Благодарность
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-69-00012, https://rscf.ru/project/25-69-00012/

УДК 621.315.616.9 : 543.421.424

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ ИЗОЛЯЦИИ РЭА ПОСЛЕ ДЛИТЕЛЬНЫХ СРОКОВ НАТУРНОГО СТАРЕНИЯ

Попова Е. И., Белова О. А., Лазарева О. Л., Карезин К. И., Невский Р. Е., Соковишин А. В.
Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н. Л. Духова
E-mail: mailbox75@vniia.ru

Ключевые слова: старение полимерной изоляции РЭА, ИК-спектроскопия, ДСК, ПИО.

При исследовании приборов радиоэлектронной аппаратуры (РЭА) после длительных (свыше 30 лет) сроков хранения в условиях отапливаемого хранилища выделены материалы полимерной изоляции, подверженные старению:

1. Уретаново-стирольный компаунд К-30, используемый для пропитки высоковольтных конденсаторов, заливки чувствительных к напряжению элементов, – старение по механизмам гидролиза и окисления,
2. Эпоксидный компаунд ЭК-34, используемый для заливки мест сварки проводов, герметизации полостей, – старение по механизму десорбции низкомолекулярного пластификатора,
3. Кабельный полиэтилен марки 153-01К, используемый в качестве изоляции сердечника и жилы кабеля, для заливки разъемов, – старение по механизму расхода термостабилизатора (антиоксиданта).

Для оценки степени протекания процессов старения на малых образцах полимерной изоляции неправильной геометрии, извлекаемых из приборов, предложены следующие методические подходы:

- Оценка степени протекания гидролиза уретана: метод ИК-спектроскопии – по изменению соотношения полос поглощения карбоксильных (1742 см-1) и уретановых (1694 см-1) карбонилов;
- Оценка степени десорбции пластификатора из эпоксидного компаунда: метод ИК-спектроскопии – по изменению соотношения полос поглощения при 1720 см-1 (карбонил сложноэфирной группы ДБФ) и 1508 см-1 (ароматическое кольцо эпоксидной смолы);
- Оценка степени окисления кабельного полиэтилена: метод ИК-спектроскопии – по появлению и нарастанию поглощения в области 1740 – 1700 см-1 (карбонильные группы);
- Дополнительно идентификация термостабилизатора: метод ИК-спектроскопии – анализ спектра выпотевших добавок;
- Оценка эффективной концентрации термостабилизатора (антиоксиданта) в кабельном полиэтилене: метод ДСК – по параметру ПИО.

Показано, что в ходе длительного (свыше 30 лет) хранения в условиях отапливаемого склада не подверглись старению следующие материалы полимерной изоляции РЭА: полистирольная пленка ППС-К, кремнийорганический компаунд типа Виксинт ПК-68, пластикат поливинилхлоридный марки И40-13А, эпоксидные компаунды, не содержащие низкомолекулярные пластификаторы, пенопласт ППУ-305А.

УДК 691.175.2

ЛИНЕЙНЫЕ ИНВАРИАНТНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ДЛЯ КРИТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОДНООСНОГО РАСТЯЖЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ

Попок В.Н.
РТУ МИРЭА
E-mail: vnpopok@mail.ru

Ключевые слова: напряжение, деформация, критические характеристики, линеаризация, корреляция, аппроксимация, инвариантная зависимость.

Представлены результаты двухэтапного метода линеаризации и обобщения нелинейных и немонотонных зависимостей для критических, в том числе предельных, характеристик одноосного растяжения образцов группы эластомеров в разных температурных и скоростных условиях.

Определение обобщенных переменных и обобщенных зависимостей напряжение-деформация, в том числе в критических точках, полученных при одноосном растяжении образцов эластомеров, является одной из важных задач параметрических исследований с варьированием условий испытаний и состава композиций. В качестве критических параметров кривых напряжение-деформация используются напряжение и деформация, соответствующие разрушению образца или максимуму напряжения. Построение обобщенных зависимостей проводится до настоящего времени с использованием большого перечня обобщенных переменных, а также коэффициентов трансформации к базовой зависимости в общем случае нелинейных и немонотонных первичных эмпирических зависимостей. Негативным фактором такого подхода к определению обобщенных зависимостей является неоднородность данных. Группы данных полученных, например, при фиксированной температуре и наборе скоростей растяжения имеют разные знаки коэффициентов корреляции с обобщенной кривой в области изменения переменных или незначимый уровень корреляции данных.

Ранее нами предложен метод двухэтапной линеаризации, в общем случае нелинейных и немонотонных зависимостей, показана его эффективность при решении задач определения, линеаризации и обобщения эмпирических зависимостей, связанных с эксплуатационными свойствами разных классов эластомеров. Обобщенные (инвариантные) зависимости получаются непосредственно в процессе двухэтапной линеаризации зависимостей, как следствие общих геометрических характеристик исходных зависимостей, или при совмещении прямых линий элементарными операциями трансляции и поворота.

В работе с использованием двухэтапного метода линеаризации широкой группы типовых эмпирических зависимостей получены целевые линейные соотношения для критических характеристик одноосного растяжения образцов эластомеров – натурального каучука, бутилкаучука, фторсодержащего каучука Витон В, бутадиенстирольного каучука и отвержденных композиций на основе азидного полимера, в разных условиях испытаний.

Показано, что предлагаемый двухэтапный метод линеаризации данных в переменных, включающих только критические характеристики одноосного растяжения образцов, позволяет получать инвариантные, к варьированию условий испытаний, линейные, во всей области определения переменных, соотношения с высоким значением коэффициента корреляции. Использование в качестве одной из переменных частных или комплексных параметров, характеризующих условия нагружения, приводит, как правило, к двум областям линейности, обусловленных неоднородностью данных.

УДК 544.02; 544.03

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ С КОНТРОЛИРУЕМОЙ ДЕСТРУКЦИЕЙ

Попцова Е.В. [1], **Подзорова М. В.** [1], **Тертышная Ю. В.** [1,2]
[1] *Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова*
[2] *Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН*
E-mail: liza.poptsova@yandex.ru

Ключевые слова: композиты, полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), полилактид (ПЛА), поликапролактон (ПКЛ), вторичный полиэтилен, биодеструкция, фотодеградация.

В рамках биоэкономики, ориентированной на устойчивое развитие и замкнутый цикл ресурсов, одной из глобальных проблем является накопление полимерных отходов. Ежегодно миллионы тонн пластика поступают в окружающую среду, сохраняясь десятилетиями. Традиционные полимеры, в частности полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), обладают высокой устойчивостью к биологическому разложению. Под действием УФ-излучения, истирания и перепадов температур они медленно фрагментируются с образованием микропластика — опасного загрязнителя, способного накапливаться в почвах, воде и живых организмах. В данной работе исследована возможность создания полимерных композитов на основе ПЭНП с добавлением биоразлагаемых компонентов (полилактида и поликапролактона), а также с использованием вторичного промышленного полиэтилена. Предлагаемый подход позволяет снизить объём первичного сырья и обеспечить контролируемую деструкцию материала после завершения срока службы, что является альтернативой накоплению микропластика.

Исследованы плёночные образцы на основе полиэтилена низкой плотности (марка 15803–020, Россия). В состав вводили 30–50 мас.% биоразлагаемых полиэфиров: полилактид (ПЛА, 4043D, Nature works, США) и поликапролактон (ПКЛ, ESUN 600C, Китай). Также вторичный ПЭНПвт в количестве 10–20 мас.%. Оценка проводилась после УФ-облучения (254 нм, 100 ч) и инкубации в грунте (120 суток) методами оптической микроскопии, ДСК, ТГА, ИК-спектроскопии, СЭМ.

После воздействия УФ-излучения в течении 100 часов установлено, что добавка ПЛА ускоряет фотодеструкцию: разрушаются как аморфные, так и кристаллические области полимера. Также происходит снижение степени кристалличности полиэтиленовой матрицы. В случае добавки ПКЛ наблюдается интенсивное разрушение аморфной фазы, что ведёт у поликапролактона к повышению степени кристалличности в 1,3 раза и упорядочиванию структуры.

Выдерживание в грунте в течение 120 суток показало, что композит с ПКЛ более эффективно подвергается воздействию микробиоты, происходит биообрастание уже через 90 суток, особенно при добавлении ПКЛ 40-50 мас. %. Для композита с ПЛА отмечено снижение температуры плавления и увеличение степени кристалличности, что свидетельствует о разрушении аморфной фазы. Ключевую роль играют грибы, чьи гидрофобные белки адсорбируются на поверхности полимеров. В увлажнённой среде запускается ферментативный гидролиз сложноэфирных связей. Для ПЛА гидролиз ускоряется при 30–50 °C. ПКЛ более подвержен ферментативному гидролизу под действием липаз, эстераз и кутиназ.

На микрофотографиях (СЭМ) образца с ПЛА видна относительно однородная поверхность. Композит с ПКЛ имеет выраженные межфазные границы, что облегчает проникновение влаги и микроорганизмов, ускоряя биоразложение. При малом содержании поликапролактона в матрице полиэтилена образуются дисперсные изолированные капли.

Полиэтилен под действием УФ и гидролиза распадается на микрочастицы, сохраняющиеся десятилетиями. В предложенных композитах деструкция инициируется в аморфных фазах ПЛА и ПКЛ. Ферментативный гидролиз сложноэфирных связей приводит к образованию низкомолекулярных олигомеров и мономеров, которые полностью ассимилируются микроорганизмами. Также запускается процесс деструкции полиэтиленовой матрицы. Присутствие 10–20 мас.% вторичного полиэтилена (ПЭНПвт) служит дополнительным барьером: переработанный полимер выступает связующим, снижая вымывание мелких фрагментов на начальных этапах деградации, тогда как биоразлагаемые компоненты создают каналы для проникновения микроорганизмов и влаги.

Выводы. Экспериментально подтверждена эффективность гибридных матриц на основе ПЭНП с добавлением ПКЛ и ПЛА, а также вторичного полиэтилена. ПЛА преимущественно разрушается под воздействием УФ, ПКЛ подвержен деградации в почве. Разработанные материалы соответствуют принципам биоэкономики и востребованы в сельском хозяйстве, упаковке и других отраслях.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РЭУ им. Г.В. Плеханова.

УДК 691.175.3, 691.175.5/.8

ЭКСТРУЗИОННОЕ КОМПАУНДИРОВАНИЕ ПОЛИАМИДА 612, АРМИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ

Потапов А.А.[1], Гусев Г.А., Осипов П.Н., Малахо А.П.[1,2]
[1] Тульский государственный университет
[2] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
E-mail: potapov-kristall@mail.ru

Ключевые слова: полиамид, углеродное волокно, экструзионное компаундирование.

Класс полиамидов включает большое количество гомополимеров и сополимеров, различающихся по химическому строению, температуре плавления, влагопоглощению, ударной вязкости и термостойкости. Выбор конкретной марки полиамида определяется требованиями конечного изделия: для конструкций, работающих в условиях повышенной влажности, предпочтительны материалы с низким влагопоглощением, для высоконагруженных деталей — высокопрочные, а для эксплуатации при повышенных температурах — термостойкие полиамиды или их сополимеры. Полиамид 612 сочетает химическую стойкость, низкое влагопоглощение и высокую ударную вязкость, что позволяет использовать его в конструкциях, где критичны стабильность размеров во влажной среде и стойкость к циклическим нагрузкам. Ключевое преимущество этого материала — способность сохранять работоспособность при длительном нагреве до 80–100 °C, а в краткосрочном режиме до 150–170 °C, что сближает его по термостойкости с полиэфирэфиркетоном (ПЭЭК) при значительно меньшей стоимости и более лёгкой переработке. Несмотря на комплекс ценных свойств, для повышения модуля упругости и теплостойкости ПА612 применяют армирование углеродным волокном (УВ), однако при этом критичен подбор режимов компаундирования для исключения деструкции и дефектов армирования.

Цель работы — определить режимы экструзии полиамида 612, армированного углеродным волокном, для получения качественного гранулята с контролем плотности и наполнения.

Для разработки плана эксперимента и определения температурных режимов экструзии был произведён предварительный ДСК-анализ ПА612 марки Zytel 153HSL NC010. Осуществлён расчёт процентного наполнения 10% и 20% углеродным волокном с учётом возможностей имеющегося оборудования. Компаундирование ПА612 с 10 и 20 мас.% УВ проводили на двухшнековом экструдере. Контроль плотности гранулята выполняли гидростатическим взвешиванием по ГОСТ 15139-69. Для контроля фактического содержания армирующего компонента в полученном компаунде было проведено определение массовой доли нелетучего остатка в соответствии с ГОСТ Р 56727-2015.

Температурный интервал плавления исходного полиамида 612, определенный методом ДСК, составил 250–285 °C (пик при 275 °C). Натуральный полиамид имеет плотность 1,12 г/см³. С учетом этого для композита ПА612 с 10 мас.% углеродного волокна был подобран производительный режим экструзии с производительностью 15 кг/ч. Температурный профиль по зонам экструдера составил: зона 1 (загрузочная) — 275 °C, зоны 2–6 — 285 °C, зона 7 — 285 °C, зона 8 — 280 °C, зона 9 — 270 °C, зона 10 — 260 °C, фильера — 250 °C. Плотность гранулята составила 1,14 г/см³, что свидетельствует о низкой пористости и хорошей степени уплотнения материала. При использовании тех же режимов для композита с 20 мас.% УВ стренга формировалась плоской и пористой, плотность гранулята оказалась менее 1,10 г/см³. То есть увеличение содержания углеродного волокна до 20 мас.% привело к резкому росту вязкости расплава, поскольку жёсткие высокомодульные волокна ограничивают подвижность полимерных цепей, увеличивают внутреннее трение и ухудшают текучесть. При исходном температурном профиле расплав не успевает полностью гомогенизироваться и уплотниться перед фильерой, что вызывает преждевременное застывание поверхностного слоя стренги и образование пор. Для улучшения качества стренги температуру в зоне фильеры снизили с 275 °C до 250 °C. Оптимальный профиль для композита с 20 мас.% УВ составил: зона 1 (загрузочная) — 275 °C, зоны 2–6 — 285 °C, зона 7 — 285 °C, зона 8 — 280 °C, зона 9 — 270 °C, зона 10 — 260 °C, фильера — 250 °C. После корректировки стренга приобрела круглое сечение и гладкую поверхность, плотность гранулята повысилась до 1,19 г/см³. Фактическое содержание углеродного волокна определяли отжигом при 550–600 °C. Для композита с 10 мас.% фактическое содержание составило 10,6 ± 0,3 мас.%. Для композита с 20 мас.% — 19,3 ± 0,4 мас.%. Отклонения находятся в пределах ±1,0% по ГОСТ Р 56727-2015, что подтверждает корректность дозировки и хорошую гомогенизацию. В результате работы получен гранулированный композит из полиамида 612 с углеродным волокном, пригодный для дальнейшей переработки.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания № FEWG-2024-0002.

УДК 678.5

СРАВНЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АНТИПИРЕНОМ-МАСТРЕБАТЧЕМ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК В ПРИСУТСТВИИ ПРОЦЕССИНГОВОЙ ДОБАВКИ

Прокофьев И. Г., Коваленко Г. М., Миролюбова Т.В.
Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина
E-mail: iznorilska@yandex.ru

Ключевые слова: пожаробезопасность, композиционные материалы, мастербатчи, сеперконцентраты антипиренов, полиолефины, электроизоляционные материалы кабельная продукция, процессинговая добавка.

Полимеры легко воспламеняются и быстро переходят в фазу распространения пламени, поэтому к производству полимерных изделий для электробезопасности, в частности кабельной продукции, применяется Межгосударственный стандарт ГОСТ 31565-2012 "Кабельные изделия. Требования пожарной безопасности". Однако при производстве этих изделий вследствие разных причин существует высокая доля брака поверхности кабельной продукции. Основная причина появления брака готовой продукции – качество использованного полимерного материала и излишнее содержание минерального наполнителя (CaCO3 – карбонат кальция) в доле более 20% в составе полимерной матрице для кабельной изоляции. Заводской брак в виде нарушения технологии переработки также ведет к химической деградации материала и нарушениям физико-механических свойств (прочность при разрыве, относительное удлинение, температура хрупкости). Попадание влаги в изоляцию еще одна причина развития дефектов в виде растрескивания поверхности. Еще одним видом брака является газопроникновение – излишняя пористость поверхности изделия. На физико-механические свойства также влияет качество функционального сырья, которое придает изделию пожарокомпенсирующие свойства. Размерность частиц наполнителя антипирена и его обработка, фракционный состав, чистота компонентов. Например, при использовании галогенидов для соответствия кислородного индекса (КИ=30) могут использоваться разной чистоты бромиды. Менее чистые галогениды имеют включения, образующие точки распада расплава в процессе производства, что также ведет к растрескиванию и нарушению кабельной оболочки.

В данной работе представлено исследование морфологии поверхности модифицированных полиэтиленовых пленок мастербатчем-антипиреном. Для модификации пленок на производственном предприятии ООО «Полистом» произвели мастербатч POL PE 990334 на основе полимерной матрицы ПЭВД с исходным ПТР=2,1 г/10 мин (при 2,16 кг/190°С). В качестве наполнителя использовался декабромдифенилоксид (ДБДФО, 32% масс.), усиленный синергетическим агентом оксидом сурьмы (SO, 1% масс.). ДБДФО — органическое галогенсодержащий бромид, улучшающий огнестойкость полимеров и эластомеров. В качестве диспергатора использовали синтетический полимерный воск марки ПВ-200 (5% масс.).

Смесь всех составляющих компонентов предварительно смешивались в высокоскоростном лабораторном смесителе LMX10-VS для лучшей гомогенизации. Процесс производства мастербатчей проводился на линии грануляции, включающей двухшнековый экструдер с низким напряжением сдвига марки Leistritz, для более равномерного распределения наполнителя внутри полимерной матрицы. Для оценки морфологии поверхности произвели пленочные материалы ПЭВД на Лабораторном выдувном экструдере рукавного типа марки CMJ-400. Средняя толщина пленки составила 24,4 мкм. Провели сравнительный анализ двух пленочных материалов, модифицированных мастербатчем-антипиреном. В обоих случаях антипирена в пленке составила 15% масс. В одной из пленок дополнительно содержалась процессинговая добавка на основе фторэластомера (2% масс.), способствующая лучшей реологии течения расплава и сглаживанию эффектов деформации поверхности.

Морфология поверхности пленочных материалов (выявления особенностей рельефа, структуры и визуализации топографии поверхности), модифицированных функционально-активными добавками антипиренами в виде мастербатчей, оценивали методом атомно-силовой микроскопии.

При исследовании морфологии поверхности полученных образцов выявлено уменьшение на 37% средней шероховатости пленочного материала ПЭВД, модифицированного антипиреном с содержанием процессинговой добавки. С 70,10 нм до 45,85 нм по сравнению с пленочным образцом, не содержащим процессинговую добавку на основе фторэластомера. Из чего можно сделать вывод, что наличие в составе композиции процессинговой добавки ведет к уменьшению поверхностных дефектов и устранению брака кабельной оболочки в процессе производства и эксплуатации.

УДК 66.095.26

СИНТЕЗ ВИНИЛ И АЛЛИЛ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ УРЕТАНОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В УФ-ОТВЕРЖДАЕМЫХ МАТЕРИАЛАХ

Просянкин Е.Е., Тупиков А.С.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
E-mail: egor.prosyankin2002@gmail.com

Ключевые слова: 3D печать, УФ-отверждаемые материалы, фотополимеризация, уретановые мономеры, тиол-еновая полимеризация.

В настоящее время 3D печать получила колоссальное развитие. Возникло множество разнообразных технологических подходов, а сферы их применения значительно расширились. Аддитивное производство сегодня используется не только для создания прототипов моделей, но и для выпуска готовых изделий, ремонта деталей и производства функциональных компонентов. Одним из наиболее перспективных направлений остаётся фотополимеризация в ванне, которая находит применение в стоматологии, сурдологии, ювелирной промышленности, инжиниринге и художественном моделировании. В основе этого метода лежит радикальная полимеризация, инициируемая УФ-излучением. Технология позволяет получать изделия высокой сложности и детализации, которые трудно или невозможно изготовить классическими способами. Для её реализации используются многокомпонентные УФ-отверждаемые композиции, включающие фотоинициатор, один или несколько олигомеров, мономеры, а также наполнители, стабилизаторы, диспергаторы, пигменты и красители.

Немаловажную роль в формировании свойств таких материалов играет УФ-отверждаемый мономер. В области аддитивных технологий, в частности 3D печати, уретанакрилатные соединения рассматриваются как наиболее предпочтительный класс мономеров благодаря их способности обеспечивать оптимальное сочетание прочности при растяжении и устойчивости к динамическим нагрузкам. В качестве альтернативы уретанакрилатам активно разрабатываются тиол-еновые композиции, состоящие из тиоловых и непредельных компонентов и полимеризующиеся по механизму радикального ступенчатого полиприсоединения. Данный тип полимеризации характеризуется рядом отличительных особенностей: достижением практически полной конверсии функциональных групп, нечувствительностью к ингибирующему влиянию кислорода воздуха, а также пролонгированной стадией гелеобразования, что способствует значительной релаксации внутренних усадочных напряжений в получаемом изделии.

С учетом перечисленных достоинств УФ-отверждаемых тиол-еновых материалов, научный и практический интерес представляет целенаправленный синтез новых мономеров разной функциональности, содержащих виниловые и аллиловые фрагменты, с целью их внедрения в рецептуры промышленных УФ-отверждаемых композиций и последующего комплексного анализа их физико-механических свойств. Для этого были синтезированы два винил функционализированных уретановых мономера на основе гидроксибутилвинилового эфира и толуилендиизоцианата (ВМТ) или гексаметилендиизоцианата (ВМГ), а также два аллил функционализированных уретановых мономера на основе диаллилового эфира триметилолпропана и толуилендиизоцианата (АМТ) (рисунок 1) или гексаметилендиизоцианата (АМГ) и были сравнены их физико-механические свойства в составе УФ-отверждаемой композиции на основе пентаэритрита тетрамеркаптопропионата (ПЭТМП).

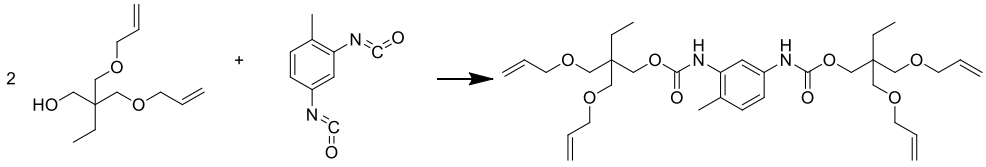


Рисунок 1. Реакция синтеза АМТ

Для подготовки образцов и исследования свойств использовался LCD принтер Creality Halot One (λ=405 нм; 2,5 мВт/см2), и универсальная разрывная машина Hongtuo TM2101. Установлено, что отвержденные композиции на основе ПЭТМП и АМТ обладают самой высокой прочностью на разрыв (15 МПа), но при этом самыми низкими относительным удлинением при разрыве (3%) и ударной вязкостью ГОСТ 4647–2015 (4 кДж/см^2). Композиции на основе ПЭТМП и ВМТ обладают наибольшими относительным удлинением при разрыве (16%) и ударной вязкостью ГОСТ 4647–2015 (10 кДж/см^2). Полученные данные показывают, что синтезированные мономеры можно успешно использовать в составе УФ-отверждаемых тиол-еновых композиций.

УДК 544.526.5:544.77:678.7

ФОРМИРОВАНИЕ СОПРЯЖЁННЫХ СТРУКТУР И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ TiO_2/СПАН

Прудников А.И., Козлов В.В.
Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
E-mail: makr9k2001@gmail.com

Ключевые слова: сополимер акрилонитрила (СПАН), диоксид титана TiO_2, смачиваемость, фотокаталитическая активность, система сопряженных связей (СПС).

В работе исследованы структурные, оптические, поверхностные и фотокаталитические свойства плёночных нанокомпозитов на основе диоксида титана и сополимера акрилонитрила (TiO_2/СПАН). Нанокомпозиты получены методом ультразвуковой диспергации наночастиц TiO_2 в растворе СПАН с последующим формированием плёнок и их термообработкой.

Рентгенофазовый анализ исходных наночастиц TiO_2 подтвердил их кристаллическую структуру в фазе анатаза со средним размером кристаллитов около 19 нм. Показано, что использование ультразвуковой обработки при приготовлении композитов обеспечивает равномерное диспергирование наночастиц в полимерной матрице без изменения их размеров, что является важным условием формирования однородных плёночных систем.

Исследование поверхностных свойств показало, что начальный угол смачивания для чистого СПАН составляет 71.1°, тогда как введение TiO_2 приводит к увеличению гидрофобности плёнок до 72.3° при концентрации 0.03 масс.%. Данный эффект связан с формированием системы сопряжённых связей в полимерной матрице. Это подтверждается результатами ИК-спектроскопии: отношение интенсивностей I(C=N)/I(C≡N) увеличивается с 1.379 для СПАН до 1.542 для нанокомпозита TiO_2/СПАН-0.03. При контакте с водой нанокомпозит демонстрирует увеличение гидрофильности ($\Delta\theta = 7.5°$ за 2 минуты), что связано с протеканием процессов гидролиза в присутствии сопряжённых структур. Дополнительная термообработка при 200 °C приводит к формированию стабильной гидрофобной поверхности, для которой изменение угла смачивания не превышает 2.4°, что указывает на снижение поверхностной энергии и повышение устойчивости плёнок.

Оптические исследования методом Tauc показали, что термообработка СПАН и нанокомпозитов TiO_2/СПАН сопровождается снижением ширины запрещённой зоны. Для композитов после обработки при 200 °C значение Eg уменьшается до ~1.8–2.0 эВ, что соответствует области видимого света. Полученные результаты свидетельствуют о формировании в системе дополнительных электронных состояний, связанных с развитием сопряжённых структур в полимерной матрице.

Фотокаталитическая активность нанокомпозитов оценивалась по степени разложения метиленового синего при УФ-облучении. Установлено, что увеличение содержания TiO_2 в композите приводит к росту степени фотодеградации. Максимальное значение (45.24%) достигнуто для образца PAN/TiO_2-0.39 без термообработки за 1 час облучения. В то же время термообработка при 150 и 200 °C приводит к снижению степени разложения до ~27%. Данный эффект связан со снижением ширины запрещённой зоны с ~3.1–3.2 до ~1.8–2.0 эВ и смещением области поглощения в видимый диапазон. В условиях УФ-облучения такие системы функционируют в переходном режиме, при котором эффективность возбуждения фотокаталитически активных состояний снижается.

Анализ ИК-спектров после фотокаталитических испытаний показал, что полимерная матрица сохраняет структурную целостность. В то же время для образцов с повышенным содержанием TiO_2 зафиксировано увеличение интенсивностей полос C=C, C=O и O–H: отношения I(C=C)/I(Ti–O), I(C=O)/I(Ti–O) и I(O–H)/I(Ti–O) увеличиваются с 0.412, 2.353 и 0.294 до 0.471, 2.588 и 0.412 соответственно, что свидетельствует о формировании сопряжённых структур и протекании сопутствующих окислительных процессов.

В целом установлено, что свойства нанокомпозитов TiO_2/СПАН определяются совокупным влиянием содержания TiO_2 и условий термообработки. Формирование сопряжённых структур в полимерной матрице приводит к снижению ширины запрещённой зоны, изменению поверхностных характеристик и перераспределению фотокаталитической активности. Полученные результаты подтверждают перспективность использования данных нанокомпозитов в качестве фотокаталитических материалов с управляемыми свойствами.

УДК 678.7

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА, НАПОЛНЕННОГО ПЕРЕРАБОТАННЫМ УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ

Псянчин А.А., Захарова Е.М., Захаров В.П.
Уфимский университет науки и технологий
E-mail: artps96@yandex.ru

Ключевые слова: переработка, углеродное волокно, вторичный полипропилен, композиты

На сегодняшний день наблюдается устойчивый рост объёмов производства полимерных композиционных материалов, при этом углепластиковые системы занимают всё более значимую долю благодаря высоким удельным механическим характеристикам. Вместе с тем существенным ограничением их широкого применения является затруднённость вторичной переработки, в отличие от традиционных термопластов, что формирует актуальную научно-технологическую задачу утилизации и рециклинга изделий по окончании срока их эксплуатации. Разработан ряд подходов к переработке углепластиков, включая химические методы, пиролиз и механическое измельчение. Одним из наиболее рациональных направлений представляется использование регенерированного углеволокна, полученного при измельчении изделий из углеткани, в качестве армирующего наполнителя для термопластичных матриц с последующим формованием новых композиционных материалов.

В связи с этим целью настоящего исследования являлось получение и изучение свойств полимерных композиционных материалов на основе вторичного полипропилена, модифицированного углеволокном, полученным из переработанных углепластиков. Исходные образцы углепластика подвергались измельчению с использованием низкоскоростного измельчителя MO-Di-Tech. Полученное углеволокно вводилось во вторичный полипропилен с последующим смешением в пластографе Brabender при температуре 190 °C и скорости вращения роторов 30 об/мин в течение 10 минут. Формование образцов осуществлялось методом прессования на гидравлическом автоматическом прессе Carver при 190 °C у усилия 5000 кгс с получением пластин, из которых далее вырубались образцы стандартной геометрии (бруски и лопатки). Оценка эксплуатационных характеристик включала определение физико-механических свойств при растяжении.

Результаты испытаний при растяжении показали, что введение углеволокна из переработанного углепластика в матрицу вторичного полипропилена приводит к существенному увеличению жёсткости композита. Модуль упругости возрастает монотонно с увеличением содержания наполнителя: от 1199,99 МПа для ненаполненного материала до 1558,69 МПа при 5 мас.%, 2167,51 МПа при 10 мас.%, 2247,02 МПа при 15 мас.% и 2395,19 МПа при 20 мас.% углеволокна. Таким образом, при максимальной степени наполнения наблюдается почти двукратное увеличение модуля упругости, что свидетельствует об эффективном армирующем воздействии углеволокна.

В то же время прочностные характеристики понижаются. Прочность при растяжении снижается с 14,89 до 12,69 МПа при 10 мас.%, после чего вновь уменьшается до 10,40 МПа при 15 мас.% и составляет 11,24 МПа при 20 мас.% наполнителя. Схожая тенденция наблюдается и для прочности при разрыве. Полученные данные указывают на то, что увеличение содержания переработанного углеволокна не приводит к пропорциональному росту прочности, что, вероятно, связано с несовершенством межфазного взаимодействия и наличием дефектов на границе раздела «матрица–наполнитель».

Деформационные характеристики материала снижаются более существенно. Максимальная относительная деформация уменьшается с 1,687 % до диапазона 0,922–0,726 %, а относительное удлинение при разрыве — с 1,697 % до 0,922–0,726 % в зависимости от содержания наполнителя. Это свидетельствует о снижении пластичности и росте хрупкости композиционного материала с увеличением доли углеволокна.

В целом установлено, что модификация вторичного полипропилена углеволокном, полученным из переработанных углепластиков, является эффективным способом повышения жёсткости материала, однако сопровождается снижением прочностных и деформационных характеристик. Наиболее сбалансированное сочетание свойств достигается при содержании около 10 мас.% углеволокна, тогда как дальнейшее увеличение концентрации наполнителя приводит к формированию более жёстких композитов.

Благодарность
Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FRRR-2026-0007)

УДК 678.7

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ИЗ ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПЕРЕРАБОТАННОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

Псянчин А.А., Захарова Е.М., Захаров В.П.
Уфимский университет науки и технологий
E-mail: artps96@yandex.ru

Ключевые слова: полимеры, углеродное волокно, вторичный полипропилен, композиты.

Производство термопластичных полимеров с каждым годов увеличивается, благодаря своим уникальным свойствам, таким как доступность, высокая стойкость к кислотам и щелочам, а также возможность быстрого формования и дальнейшей вторичной переработки, также важным положительным моментом является возможность получения полимерных материалов при процессе экструзии материала с включением различных наполнителей.

Углеволокно многие годы применяется в качестве армирующего волокна для реактопластичных полимеров в различных сферах, начиная от ракетостроения до производства спортивного инвентаря. Широкое распространение углепластиков подразумевает и их утилизацию и существуют различные методы ее переработки, включая химические методы, пиролиз и механическое измельчение. Одним из наиболее рациональных направлений представляется использование регенерированного углеволокна, полученного при измельчении изделий из углеткани, в качестве армирующего наполнителя для полипропилена с последующим формованием новых композиционных материалов.

В связи с этим целью настоящего исследования являлось получение и изучение свойств полимерных композиционных материалов на основе вторичного полипропилена, модифицированного углеволокном, полученным из переработанных углепластиков. Исходные образцы углепластика подвергались измельчению с использованием низкоскоростного измельчителя MO-Di-Tech. Полученное углеволокно вводилось во вторичный полипропилен с последующим смешением в пластографе Brabender при температуре 190 °C и скорости вращения роторов 30 об/мин в течение 10 минут. Формование образцов осуществлялось методом прессования на гидравлическом автоматическом прессе Carver при 190 °C у усилия 5000 кгс с получением пластин, из которых далее вырубались образцы в виде брусков. Оценка эксплуатационных характеристик включала определение плотности, крутящего момента при перемешивании и физико-механических свойств при изгибе.

Введение углеволокна в полипропиленовую матрицу при перемешивании в пластографе Брабендера приводит к закономерному увеличению минимального крутящего момента: с 6,3 Н·м для ненаполненного полипропилена до 9,4 Н·м при содержании углеволокна 20 мас.%. Это свидетельствует о росте сопротивления расплава сдвиговой деформации и повышении эффективной вязкости композиции. Наиболее заметный прирост наблюдается при введении 5–10 мас.% углеволокна, тогда как при дальнейшем увеличении содержания наполнителя рост крутящего момента становится менее выраженным.

По результатам трёхточечного статического изгиба установлено, что углеволокно оказывает выраженный армирующий эффект. Модуль упругости возрастает с 293,9 МПа у ненаполненного полипропилена до 1620,4–1735,7 МПа у наполненных композиций, то есть более чем в 5 раз. Прочность при изгибе также увеличивается с 9,32 МПа до максимальных значений 24,07–24,17 МПа при содержании углеволокна 10–15 мас.%, что указывает на повышение несущей способности материала при изгибающей нагрузке.

При этом увеличение содержания углеволокна сопровождается снижением деформационной способности материала. Максимальная деформация хода уменьшается с 4,27 у исходного полипропилена до 1,58 при содержании углеволокна 20 мас.%. Это показывает, что материал становится более жёстким и менее пластичным. При 20 мас.% углеволокна, несмотря на максимальный модуль упругости, прочность при изгибе снижается до 22,00 МПа, что может быть связано с ухудшением распределения наполнителя, агломерацией волокон и появлением зон концентрации напряжений.

Испытания на ударную вязкость по Шарпи при ударе плашмя показали обратную зависимость: с увеличением содержания углеволокна ударная вязкость последовательно снижается с 11123,28 Дж/м² у ненаполненного полипропилена до 4295,66 Дж/м² при 20 мас.%. Таким образом, углеволокно значительно повышает жёсткость, вязкость расплава и прочность при изгибе, однако снижает способность материала поглощать энергию удара. С учётом совокупности свойств наиболее рациональным можно считать содержание углеволокна 10–15 мас.%, при котором достигается высокий уровень изгибных характеристик без чрезмерного ухудшения ударной вязкости и перерабатываемости.

Благодарность
Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FRRR-2026-0007)

УДК 678.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕПРЕГОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОЙ ТКАНИ С ВВЕДЕНИЕМ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Псянчин А.А., Захарова Е.М., Захаров В.П.
Уфимский университет науки и технологий
E-mail: artps96@yandex.ru

Ключевые слова: полимеры, углепластики, композиты, полипропилен, полиэтилен.

Углепластиковые композиционные материалы широко применяются в различных отраслях промышленности благодаря высокой удельной прочности, жёсткости, малой плотности и устойчивости к действию внешних факторов. Однако традиционные технологии получения углепластиков на основе реактопластичных связующих требуют значительного времени, что связано со стадиями пропитки армирующего наполнителя, формования изделия и последующего отверждения полимерной матрицы. Кроме того, процесс отверждения термореактивных смол часто сопровождается необходимостью строгого контроля температурно-временных режимов, что усложняет технологический процесс и увеличивает продолжительность изготовления изделий.

Одним из перспективных подходов к сокращению времени формования и повышению технологичности получения углепластиков является использование термопластичных препрегов. В качестве матричных компонентов для таких препрегов могут применяться термопластичные полимеры, например различные марки полипропилена и полиэтилен высокого давления. Предварительно сформированный термопластичный слой на основе углеродной ткани может выполнять функцию армированного полуфабриката, на который в дальнейшем наносятся дополнительные слои углеткани с последующей пропиткой реактопластичным связующим. Такой комбинированный подход позволяет объединить преимущества термопластичных и реактопластичных матриц в одной многослойной структуре.

В связи с этим целью данной работы являлось получение термопластичных препрегов на основе углеродной ткани и исследование физико-механических свойств гибридных композиционных материалов, включающих термопластичные и реактопластичные компоненты.

В работе были исследованы гибридные композиционные материалы на основе четырёх слоёв углеродной ткани. Один из слоёв представлял собой термопластичные препреги на основе ПП401, ПП350 и ПВД, полученный методом горячего прессования при температуре 190 °С на гидравлическом прессе Carver. Остальные три слоя формировались с использованием полиэфирной смолы с последующим прессованием при 100 °С. Такая структура материала позволила оценить вклад термопластичного препрег-слоя в формирование комплекса эксплуатационных характеристик углепластика.

По результатам испытаний на ударную вязкость установлено, что наибольшее значение показал композит с препрегом на основе ПП401 — 177735,08 Дж/м². Данный показатель значительно превышает значения, полученные для образцов с ПП350 и ПВД, ударная вязкость которых составила соответственно 16491,93 и 12572,24 Дж/м². Это свидетельствует о том, что применение ПП401 в составе термопластичного препрег-слоя способствует существенному повышению способности материала поглощать энергию удара.

При испытании на статический изгиб максимальные значения модуля упругости и прочности были получены для композита с ПВД. Модуль упругости при изгибе составил 7430,7 Н/мм², а прочность при изгибе — 39,94 Н/мм², что существенно выше аналогичных показателей для образцов с ПП401 и ПП350. При этом деформация хода при изгибе у образца с ПВД была минимальной и составила 0,57 %. Это указывает на более жёсткий характер поведения материала при изгибающей нагрузке.

При растяжении наиболее высокая прочность была отмечена у материала с препрегом на основе ПП350 — 28,76 Н/мм². Близкое значение было получено для образца с ПП401 — 27,43 Н/мм², что позволяет говорить о сопоставимой эффективности данных полипропиленовых препрегов при действии растягивающей нагрузки. Максимальный модуль упругости при растяжении был зафиксирован у композита с ПП401 и составил 1978,24 Н/мм², тогда как у образца с ПП350 данный показатель составил 1740,36 Н/мм². Композит с ПВД показал значительно более низкие характеристики при растяжении: модуль упругости — 875,41 Н/мм², прочность — 7,33 Н/мм², деформация — 3,32 %.

Благодарность
Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FRRR-2026-0007)

УДК 543.421

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МЕЛАМИНОФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ - СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ОЧИЩАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Пугачёва Т.А., Пахомов К.С., Малков Г.В., Курбатов В.Г.
ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
E-mail: sinichka.71@yandex.ru

Ключевые слова: меламинофенолформальдегидный олигомер, синтез, очищающий материал.

В последние годы значительно увеличивается производство интегральных схем и полупроводниковых приборов в пластмассовых корпусах, в числе достоинств, которых низкая стоимость полимерных пресс-материалов, высокая устойчивость к механическим воздействиям, малые габариты и масса, возможность автоматизации технологических процессов сборки и испытаний, удобство монтажа. К тому же, применение пластмасс позволяет изготавливать корпуса разнообразных форм и размеров. Для выполнения своего функционального назначения корпус и его конструкция должны отвечать определенным требованиям: обеспечивать необходимую электрическую связь между элементами схемы и выводами; гарантировать электрическую изоляцию между выводами; выполняться из материалов по возможности наиболее инертных по отношению к химическим агрессивным составляющим окружающей среды (кислороду, влаге, солям); в некоторых случаях должны учитываться возможные электрохимические процессы, такие как коррозия в присутствии электролитов; иметь удобную для печатного монтажа конструкцию по габаритам и расположению выводов. Для осуществления процессов корпусирования необходимо наличие собственных материалов, как основных, так и вспомогательных. Одна из проблем, которые возникают при разработке отечественных материалов для корпусирования - отсутствие сырья, в частности, связующих.

Целью работы являлась разработка технологии синтеза меламинофенолформальдегидного олигомера, используемого в качестве связующего для очищающего материала, который находит применение в технологии корпусирования микросхем в пластиковые корпуса.

Исследован процесс меламинофенолформальдегидных олигомеров. Определено влияние порядок загрузки компонентов в реакционную массу на свойства получаемого олигомера. Показано, что в случае когда сначала осуществляют конденсацию меламина с формальдегидом, а затем полученного аддкукта с фенолом, то получается смола с высокой температурой размягчения. Если же в начале проводится конденсация фенола с формальдегидом, а затем полученного аддукта с меламином, получается низковязкое связующее. Поэтому для использования в качестве связующего для очищающих материалов использовался второй вариант синтеза.

Показано влияние соотношения меламин : формальдегид на свойства связующего. С увеличением доли формальдегида в реакционной массе происходит снижение количества непрореагировавшего меламина. Однако, при этом наблюдается снижение срока хранения связующего за счет увеличения его реакционной способности, что негативно может сказываться на свойства получаемого очищающего материала. Показано, влияние времени синтеза и соотношения фенол :меламин : формальдегид на молекулярно-массовые характеристики синтезированных олигомеров. Структура полученных олигомеров была установлена с помощью ЯМР-спектроскопии. Показано, влияние соотношения меламин : формальдегид на структуру полученных олигомеров.

На основе полученных связующих изготовлена серия очищающих материалов. Изучено влияние состава композиции на процесс отверждения очищающих материалов, а также их технологические свойства. Показано влияние состава каталитической системы и реакционной способности олигомера на время жизни материала и его текучесть по спирали.

Благодарности
Работа выполнена по теме № FFSG-2024-0017 с использованием оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

УДК 661.183

РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНА И ДОПИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЗАГРЯЗЁННЫХ ВОД

Рашитова К.И.[1], Мельников М.В.[1], Павлова О.В.[2], Трусова М.М.[2], Пулялина А.Ю.[1], Осмоловская О.М.[1]
[1] Санкт-Петербургский государственный университет
[2] Гродненский государственный университет имени Янки Купалы
E-mail: k.rashitova@spbu.ru

Ключевые слова: нанокомпозиты, полиэфирсульфон, слоистые двойные гидроксиды.

В связи с интенсивным развитием наукоёмких отраслей промышленности особенно остро встаёт проблема загрязнения объектов окружающей среды токсичными веществами, поступающими с недостаточно очищенными сточными водами. Одними из наиболее опасных химических загрязнителей являются органические красители, а в частности анионные красители, широко используемые в этих отраслях. При длительном накоплении подобные загрязнители могут оказывать канцерогенное действие на организм человека, а также нарушать процессы фотосинтеза, вызывая гибель гидробионтов.

В реальной практике водоочистки органические загрязнители разлагают путём озонирования или хлорирования, что приводит к образованию множества побочных продуктов деградации, которые могут быть даже более опасны для здоровья человека, чем исходные соединения. Поэтому адсорбционные технологии для очистки водных сред признаны наиболее эффективными благодаря простоте реализации, экономичности и отсутствию опасных побочных продуктов деградации.

При этом наиболее эффективными сорбентами являются порошковые наноматериалы с развитой удельной поверхностью, однако их сложно отделять от очищенных сред, так как для этого требуются центрифуги высокой мощности. Оптимальным решением данной проблемы является внедрение функциональных компонент в полимерную матрицу, обеспечивающую легкое отделение материала для регенерации и повторного использования.

На сегодняшний день среди сорбентов выделяются слоистые двойные гидроксиды (СДГ) благодаря высокой анионообменной ёмкости, обусловленной их уникальным строением. Ранее нами было показано, что добавление даже малых количеств ионов переходных металлов (допантов) увеличивает сорбционную ёмкость самого распространённого и дешёвого СДГ на основе Mg и Al, а подобранные условия синтеза обеспечивают наноструктурированное состояние с максимальной удельной поверхностью.

Целью данной работы стало выявление оптимального допанта (Cu^{2+}/Ni^{2+}/Co^{2+}/Cr^{3+}/Fe^{2+}) обеспечивающего максимальное удаление анионных красителей (индигокармин, конго красный, кислый фуксин, пиразолоновый жёлтый) и дальнейшее введение оптимального образца в полимерную матрицу полиэфирсульфона.

Синтез допированных СДГ выполнен методом химического осаждения в щелочной среде с последующей стадией старения осадка. Частицы охарактеризованы методами РФА, ИК-спектроскопии, электронной микроскопии (ПЭМ, СЭМ), РФЭС, оптической спектроскопии, а также по изотермам сорбции-десорбции N_2.

Все образцы имеют структуру гидроталькита без примесей, представляют собой тонкие пластинки круглой формы с высокой удельной поверхностью. Внедрение допантов подтверждено, оно привело к сужению запрещённой зоны и появлению дополнительных энергетических уровней. Сорбционные свойства образцов были протестированы в процессе удаления из водных сред четырёх анионных красителей в различных условиях. Были изучены изотермы и механизмы адсорбции, а также была проведена оптимизация условий по времени экспозиции и температуре.

На основе оптимального образца был получен полимерно-неорганический композит из полиэфиримида. Материал был охарактеризован физико-химическими методами (СЭМ, ТГА-ДСК, АСМ, контактный угол смачивания). Функциональные свойства композита были подтверждены в ходе удаления анионных органических красителей из водной среды.

Благодарность
Автор работы выражает благодарность Ресурсным центрам СПбГУ: «Рентгенодифракционные методы исследования», «Нанотехнологии», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Наноконструирование фотоактивных материалов», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники» и «Физические методы исследования поверхности».

УДК 676.014

ВОДОАКТИВИРУЕМАЯ КЛЕЕВАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ БУМАЖНОГО СКОТЧА

Репина Е.С., Кавтрова В.Д., Ладилова Н.Ю., Корниенко П.В.
НИИ химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом»
E-mail: liena.riepina@bk.ru

Ключевые слова: водоактивируемый клей, бумажный скотч, декстрин, модифицирующая добавка.

Бумажный скотч с водоактивируемым клеем (WAT) имеет широкое применение в производстве для запечатывания картонных коробок, гофрокартона и других бумажных материалов. Отличительной чертой водоактивируемого клея является необходимость увлажнения клеевого слоя для его активации, это даёт сочетание удобства хранения, экологичности и высокой прочности при равномерной активации водой. К водоактивируемым клеям предъявляются требования по скорости схватывания с бумажной поверхностью от 1-10 секунд, прочности клеевого шва от 350-650 кПа и устойчивость к старению (сохранение свойств в течение всего срока эксплуатации упаковки, не менее 1 года).

Наиболее распространённым вариантом водоактивируемых клёв является крахмальный клей (на основе кукурузного или картофельного крахмала), который из-за своего природного происхождения обладает биоразлагаемостью и подвержен вторичной переработке, а также образует прочное соединение с бумагой за счёт быстрого набухания крахмальных зёрен. Данный клей имеет существенный недостаток, который заключается в нестабильности композиции при длительном ее хранении с последующим ухудшением клеящих свойств. Набирающие популярность клеи на основе декстрина (продукт термической обработки картофельного или кукурузного крахмала) по сравнению с клеями на основе крахмала обладают повышенной прочность склеивания, но недостаточным сцеплением с картоном (200-300кПа), а также продолжительным временем схватывания до 1 мин и излишним влагопоглощением, которое приводит к короблению клеевой ленты при нанесении и сушки. Поэтому в составы таких клеевых композиций добавляют модификаторы, улучшающие их свойства. Также наряду с природными клеями существуют полимерно-синтетические клея на основе полимерных смол (модифицированные полиамидные, мочевиноформальдегидные и др.), отличительной чертой которых является повышенная прочность соединения (500-600кПа), быстрое схватывание (1–6 секунд), устойчивость к влаге и перепадам температур, но они также имеют ряд недостатков, таких как, не экологичность (в процессе сушки могут выделяться вредные компоненты, например, такие как формальдегид и др.) и дороговизна по сравнению с декстриновыми клеями, что делает их не пригодными для использования в пищевой упаковочной промышленности.

Поэтому разработка рецептуры получения модифицированного композиционного клея на основе декстрина с улучшенными прочностными характеристиками клеевого соединения, времени схватывания клеевого шва и устойчивостью к старению является актуальной задачей.

Модификация клеевой композиции на основе декстрина достигается посредством введения дополнительных компонентов, а именно - полимерных соединений (поливинилацетат, сополимер этиленвинилацетат, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон и др.) в диапазоне 15-20% мас, повышающие прочность клеевого соединения; пластификаторов (глицерин, сорбитол, полиэтиленгликоль) в диапазоне 1-10% мас, предотвращающие хрупкость клеевого слоя; антисептиков (борная кислота, бура) в количестве 0,1-1% мас, защищающие от плесени; поверхностно активных веществ (ПАВ) от 2-20% мас, улучшающие смачивание и распределение клея; загустителей (карбоксиметилцеллюлоза, гидроксипропилцеллюлоза) от 0,05-0,5% мас, для регулировки вязкости клеевой композиции.

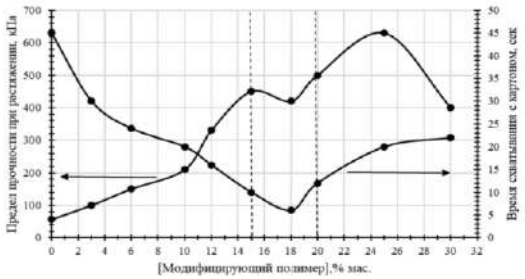


Рисунок 1. Влияние концентрации модифицирующей добавки на физико-химические параметры клеевого шва.

Показано, что введение в композиционную систему модификаторов существенно улучшают прочность клеевого шва (420-500кПа), ускоряют время схватывания (6-10 секунд) и не приводит к короблению клеевой ленты даже в малом количестве (от 3% мас), а также увеличивает срок хранения клей (до 6 месяцев).

УДК 66.01

ВЛИЯНИЕ ВОЛОКОН АМБРОЗИИ ПОЛЫННОЛИСТНОЙ НА СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

Ржевская Е.В., Афаунов Ш.А., Тлупов А.Ф., Молова З.В., Хаширова С.Ю.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
E-mail: elena.r-1382@mail.ru

Ключевые слова: полиэтилен низкого давления, волокна амброзии, механические свойства

Постоянно растущие экологические требования к полимерным материалам приводят к все более широкому использованию для получения «зеленых» композитов натуральных волокон и частиц, не оказывающих негативного воздействия на окружающую среду. Амброзия полыннолистная (Ambrosia artemisiifolia L.) является одним из самых опасных и широко распространенных карантинных сорняков на Северном Кавказе, она угнетает сельскохозяйственные культуры, а ее пыльца является сильнейшим аллергеном, вызывающим тяжелые реакции у людей.

В работе предпринята попытка рассмотреть амброзию как дешевый ресурс для модификации свойств полимеров и получения композиционных материалов с частичной биоразлагаемостью. Исследовано влияние волокон амброзии на механические свойства полиэтилена низкого давления (ПЭНД).

Композиционные материалы получали методом смешения в расплаве на двухшнековом экструдере. Образцы для испытаний изготовлены на литьевой машине в виде бруска (ГОСТ 11262-2017). Испытания механических свойств проводили на компьютерной универсальной машине с бивинтовым подъемом траверсы, фирма GOTECH, модель GT-TCS-2000, усилием 20 кН и на ударной вязкости по Изоду с надрезом фирмы GOTECH, модель GT-7016-MDH. В табл. 1 приведены результаты исследований механических свойств композиционных материалов на основе ПЭНД и волокон амброзии.

Таблица 1. Механические свойства композиционных материалов на основе ПЭНД и волокон амброзии

Состав	$A_р$, кДж/м² Изод	Е изг, ГПа	σ изг, МПа
	с/н		
ПЭНД 2212	7,15	775 (827)	14,5 (15,2)
10 % волокно амброзии	5,85	1043	18,0

где: $A_р$ – ударная вязкость; $E_{изг}$ – модуль упругости при изгибе; $\sigma_{изг}$ – прочность при изгибе

Как видно из таблицы, введение волокон амброзии в количестве 10 масс. % способствует заметному повышению механических свойств ПЭНД. Модуль упругости при изгибе модифицированных образцов возрастает в среднем на 25 %, а предел прочности при изгибе – на 15 %. Полученные предварительные данные показывают перспективность растительного волокна амброзии полыннолистная (Ambrosia artemisiifolia L.) в качестве модификатора свойств полимеров. Одним из главных преимуществ использования волокна амброзии в качестве модификатора ПЭНД и других полиолефинов является то, что это доступное и дешевое сырье, широкое использование которого одновременно может принести пользу сельскому хозяйству и здравоохранению.

Таким образом композиционные материалы на основе ПЭНД и волокон амброзии эффективно сочетают в себе улучшенные механические характеристики и частичную биоразлагаемость, что делает их жизнеспособной альтернативой в упаковочной промышленности.

Благодарность
Работа выполнена сотрудниками ЦПМАТ КБГУ.

УДК 661.185: 547.992.2

ПЕНООБРАЗУЮЩИЕ И ЭМУЛЬГИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА СОЛЕЙ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Рогатко М.И., Шелест В.С., Хилько С.Л.
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко
E-mail: marina.rogatko@gmail.com

Ключевые слова: гуминовые кислоты, поверхностная активность, вязкоупругость, пенообразование, эмульгирование.

Гуминовые кислоты (ГК) представляют собой природные полиэлектролиты, строение которых характеризуется наличием многочисленных гидрофильных кислородсодержащих функциональных групп (карбоксильные, фенольные и гидроксильные) и гидрофобных фрагментов – алифатических и ароматических. Подобная структура придаёт ГК амфифильные свойства, благодаря чему они способны проявлять поверхностную активность на границах раздела фаз. ГК подвержены конформационным изменениям в зависимости от pH среды, что может оказывать влияние на их поведение на границе раздела фаз в различных дисперсных системах. Кроме того, исследование поверхностно-активных и диспергирующих свойств смесей сопутствующих ПАВ (*со*ПАВ) с гуминовыми кислотами имеет большой практический интерес, т.к. подобные системы могут более эффективно снижать межфазное поверхностное натяжение, способствуя образованию стабильных дисперсных систем.

Цель работы состояла в получении модифицированных этоксилированных, аминированных, этоксиаминированных производных ГК механохимическим способом, исследовании их вязкоупругих свойств, а также оценке их способности образовывать устойчивые пены и стабилизировать эмульсии при различном pH среды и добавках низших спиртов.

Для проведения твердофазных реакций использовали сухие гуминовые кислоты, полиэтиленгликоль (ПЭГ-6000) и мочевину. Механосинтез ГК осуществляли в вибрационном аппарате 75Т ДрМ (Теплогорский завод гидрооборудования, Луганск) при частоте вибрации $\nu = 50$ Гц и амплитуде $A = 3{,}0\text{-}5{,}0$ мм в течение 5 минут.

Определение дилатационных реологических характеристик осуществляли методом осциллирующей висячей капли на приборе PAT-2P (SINTERFACE Technologies, Germany).

Получение пен осуществлялось при барботировании воздуха с расходом 50-60 $см^3/с$ в течение 10 минут. Стабильность пен оценивали как отношение объема пены, оставшейся по истечении 10 минут (V_t), к начальному объему пены, V_0. Эмульсии готовили перемешиванием масляной и водной фаз в соотношении 1:1 на механической лопастной мешалке в течение 10 минут, со скоростью вращения ротора 3000 об/мин. Масляную фазу в исследуемой системе представляли н-октан и толуол. В качестве водной фазы использовались растворы натриевых солей исходных и модифицированных ГК. Способность к образованию устойчивых эмульсий характеризовали величиной отношения объема образованной эмульсии ($V_{ЭМ}$, мл) к общему объему двух смешиваемых жидкостей (масла и воды, $V_{М+В}$, мл), выраженной в процентах.

Максимальная стабильность пены немодифицированного гумата натрия (ГН) достигается в нейтральной области pH раствора. Аминированный ($ГН_{ГК+мочевина}$) и этоксиаминированный ($ГН_{ГК+ПЭГ+мочевина}$) образцы проявляют бóльшую устойчивость в слабокислой области pH.

Пены, образованные водными растворами нативного и этоксилированного гуматов натрия от концентрации этанола, характеризуются большей стабильностью. Устойчивость пен значительно возрастает, когда в составе раствора содержание этанола достигает 10-20 об. %. Причем этоксилированный гумат натрия способен к образованию значительно более устойчивой пены ($A = 90$ %) при содержании этанола 20 об. %, тогда как раствор нативного гумата натрия образует максимально устойчивую пену ($A = 70$ %) при концентрации спирта 10 об. %.

При использовании этанола в качестве *со*ПАВ при получении эмульсий, образованных солями гуминовых кислот, этоксилированный гумат натрия способствует значительно более эффективной стабилизации эмульсий по сравнению с нативной формой гумата натрия. Максимальный стабилизирующий эффект проявляется при концентрации этанола 20 об.%, как для нативного, так и для этоксилированного гуматов натрия.

Таким образом, механохимическим методом получены новые поверхностно-активные вещества на основе гуминовых кислот. Введение этоксигрупп в структуру макромолекул ГК оказывает положительное влияние на способность к стабилизации эмульсий и пен. Аминированные и этоксиаминированные образцы гуматов натрия проявляют значительные стабилизирующие свойства в слабокислой области pH.

Благодарность
Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FRES-2026-0012).

УДК 678.675

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИЭФИРИМИДОВ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

Рогожкина М.А., Бурко А.А., Савельев Е.Н., Алыкова Е.А., Адамович А.А.
Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия
E-mail: w_marika_w@mail.ru

Ключевые слова: полиэфиримиды, эффект памяти формы, адамантансодержащие полиэфиримиды, оптическая прозрачность, термостойкость.

Создание полимерных материалов, сочетающих высокую термостабильность, оптическую прозрачность и эффект памяти формы (ЭПФ), является актуальной задачей для оптоэлектроники, аэрокосмической техники и медицины. Полиэфиримиды (ПЭИ), благодаря наличию гибких эфирных связей и ароматических гетероциклов, способны демонстрировать ЭПФ при температурах, значительно превышающих 150 °C, что расширяет температурный диапазон их использования по сравнению с традиционными полиуретановыми или полиэфирными системами. В настоящей работе проведён систематический анализ влияния химического строения мономеров и условий синтеза на комплекс свойств ПЭИ, включая способность к фиксации и восстановлению временной формы.

Полиэфиримиды получали поликонденсацией диангидридов 6FDA (4,4'-(гексафторизопропилиден)дифталевого ангидрида) и BPADA (4,4'-(4,4'-изопропилидендифенокси)дифталевого ангидрида) с ароматическими диаминами – BAPP (2,2-бис[4-(4-аминофенокси)фенил]пропан), TPE-R (тетрафенилэтилен-диамин), DDS (4,4'-диаминодифенилсульфон) – и алициклосодержащим 1,3-бисаминоэтиладамантаном (1,3-BAEA). Для выявления роли технологических факторов применяли два подхода: одностадийный синтез в среде сульфолан/толуол (80:20) с последующим переосаждением и формованием плёнок из 17% раствора в N-метилпирролидоне, а также двух стадийный метод в γ-валеролактоне (ГВЛ) с термической имидизацией полиамидокислоты и прямым получением плёнок ступенчатым нагревом до 250 °C.

Установлено, что природа растворителя решающим образом сказывается на оптических характеристиках. Плёнки, сформированные из ГВЛ обладают превосходной прозрачностью: светопропускание в видимой области достигает 88 %, длина волны отсечки составляет 360–380 нм, а индекс желтизны минимален (7,6 для композиции DDS + BPADA). В то же время плёнки, полученные через NMP, демонстрируют заметное снижение прозрачности и более высокие значения индекса желтизны, что объясняется образованием комплексов с переносом заряда между электронно-избыточным растворителем и ароматическими фрагментами полимера. Термическая стабильность всех синтезированных ПЭИ находится на традиционно высоком уровне: температура 10 %-ной потери массы достигает 520 °C, температура стеклования варьируется от 138 °C до 230 °C.

Эффект памяти формы количественно оценивали методом термомеханического анализа в режиме расширения. Лучшие значения коэффициента восстановления формы Rr (91 %) в сочетании с достаточным коэффициентом фиксации Rf (73 %) показал ПЭИ на основе TPE-R и 6FDA; близкие результаты получены для системы BAPP + 6FDA. Увеличение жёсткости цепи, например, в DDS + BPADA, ухудшает восстановление исходной формы.

Таким образом, установлены взаимосвязи «состав–структура–ЭПФ» для полиэфиримидов. Продемонстрирована возможность управления оптическими и релаксационными свойствами плёнок варьированием мономеров и природы растворителя. Полученные материалы с высоким светопропусканием и выраженной термоиндуцированной памятью формы перспективны в качестве активных слоёв гибких оптоэлектронных устройств, температурных актуаторов и самораскрывающихся конструкций.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 25-13-00228.

УДК 624.147

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНОГО ЛЬДА С ПОЛИМЕРНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Родаев В.В., Жигачев А.О., Григорьев Г.В., Васильева А.С.
Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина
E-mail: rodaev1980@mail.ru

Ключевые слова: композитный лед, ледовая матрица, поливинилпирролидон, прочность на сжатие.

Лед является доступным и перспективным материалом для строительства в Арктической зоне. Однако природный лед имеет и ряд существенных недостатков – низкие значения прочности и пластичности. Одним из возможных путей решения данной проблемы является создание композитного льда (КЛ).

В данной работе была апробирована возможность повышения прочности на сжатие пресноводного льда путем введения в его структуру макромолекул поливинилпирролидон (ПВП). ПВП является доступным, биодеградируемым, экологически безопасным водорастворимым полимером.

Для получения водных растворов с массовой долей (ω) полимера в диапазоне 0…6 мас.% использовали ПВП с молярной массой $3{,}6\times10^5$ г/моль. Образцы чистого льда и КЛ размером 10×10×20 мм изготавливали путем заливки дистиллированной воды и растворов с различной ω в изолированные друг от друга ячейки размером специально изготовленных фторопластовых кювет. Кюветы располагали внутри морозильного ларя. Образцы замораживали в течение 48 ч при -15°С.

Механическую прочность изготовленных образцов тестировали методом одноосного сжатия с постоянной скоростью деформирования в климатической камере сервогидравлической испытательной машины. Продувкой камеры парами жидкого азота поддерживал внутри нее температуру воздуха, соответствующую температуре изготовления ледовых материалов. Скорость относительной деформации во всех экспериментах была 4×10^{-3} $с^{-1}$. Образцы деформировали вдоль ребра 20 мм. Мерой прочности на сжатие образцов являлось пиковое напряжение (σ_p), выдерживаемое ими в ходе испытания и определяемое из диаграммы «инженерное напряжение (σ) – относительная деформация (ε)».

Величина σ_p КЛ монотонно возрастала с 12,5±1,0 до 20,7±0,8 МПа в диапазоне ω=0…0,3 мас.%. При дальнейшем увеличении ω наблюдается спад σ_p, связанный с переходом от хрупкого к вязкому разрушению КЛ в диапазоне ω=0,3…1 мас.%, и усиливающийся с ростом ω. При 6 мас.% ПВП σ_p КЛ достигала значения 9,5±0,9 МПа. Максимальная σ_p КЛ (при 0,3мас.% ПВП) превышала σ_p чистого льда в ~1,7 раза. Величина ε_p КЛ (относительная деформация материала, соответствующая σ_p) слабо возрастала с увеличением ω в диапазоне ω =0…0,3 мас.%. Так, если ε_p для чистого льда ε_p была 0,37±0,02%, то для КЛ с 0,3 мас.% ПВП ε_p равнялась 0,49±0,03%. При переходе от хрупкого к вязкому разрушению материала ε_p начинала возрастать сильнее за счет увеличения ее пластической составляющей с ростом ω. При увеличении ω с 1 до 6 мас.% ε_p КЛ возрастала с 0,57±0,04% до 1,60±0,08%. Таким образом, КЛ с 6 мас.% ПВП значительно превосходил чистый лед по величине ε_p, но уступал ему по σ_p.

Наблюдаемые для КЛ с ПВП концентрационные зависимости $\sigma_p(\omega)$ и $\varepsilon_p(\omega)$ могут быть обусловлены уменьшением размера зерен льда. Вероятно, макромолекулы ПВП способны ингибировать рост зерен льда, адсорбируясь на их поверхности, и тем самым препятствовать слиянию мелких зерен в более крупные. Известно, что границы зерен действуют как барьеры для движения дислокаций. Поэтому, чем меньше размер зерна, тем больше у него границ, следовательно, тем больше препятствий для движения дислокаций. Затруднение их движения увеличивает прочность материала за счет повышения сопротивления сдвигу. Обнаруженный у ЛК с ПВП переход от хрупкого к вязкому режиму разрушения при увеличении ω также может быть следствием изменения размера зерен льда. Уменьшение σ_p при ω≥1 мас.%, сопровождающееся увеличением ε_p, вероятно, обусловлено межзеренным проскальзыванием внутри ледяной матрицы, приводящим к вязкому разрушению ЛК. Проскальзывание (смещение зерен друг относительно друга) происходит вдоль границ зерен. С уменьшением размера зерен их общее количество и площадь границ на единицу объема возрастают, что облегчает скольжение вследствие увеличения количества мест для зарождения и развития проскальзывания. Скопления макромолекул ПВП в межкристаллическом пространстве, вероятность образования которых возрастает с повышением ω, могут быть причиной ослабления связи между зернами льда, и тем самым способствовать межзеренному проскальзыванию.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема FEMG-2025-0008, Рег. № 125121014120-6).

УДК 544.6:541.64

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА

Родионова У.М., Алексеева Е.В., Левин О.В.
Санкт-Петербургский государственный университет
E-mail: st113331@student.spbu.ru

Ключевые слова: электрополимеризация, редокс-полимеры, циклическая вольтамперометрия, TEMPO-радикал, никелевые комплексы с основаниями Шиффа, перенос заряда, энергия активации, электрохимические источники тока, электрохимическая кинетика.

Данная работа посвящена исследованию влияния температуры на кинетику переноса заряда в электрополимеризованных редокс-полимерах на основе никелевых комплексов с основаниями Шиффа, модифицированных ТЕМПО-группами (poly-DiTS). Известно, что для представителей класса сален poly-[NiR(SalEn)] характерна стабильная емкость, особенно в области низких температур. При этом, низкие значения емкости удается повысить с помощью модификации саленового остова с помощью проводящих стабильных редокс-обратимых радикалов ТЕМПО. До сих пор не была изучено влияние температуры и структуры на кинетику переноса заряда в модифицированных ТЕМПО-фрагментами полимерных комплексах poly-DiTS.

В рамках работы была проведена электрохимическая полимеризация мономеров с последующим получением плёнок на поверхности электродов. С помощью циклической вольтамперометрии в температурном диапазоне от +20°C до –20°C исследована скорость переноса заряда и её зависимость от температуры. По методу Лавирона и уравнению Аррениуса рассчитаны коэффициенты переноса, константы скорости и значение энергии активации, определяющие механизм редокс-процессов и участие ионов электролита и проведено сравнение с результатами для некоторых представителей класса сален.

Показано, что модификация полимеров TEMPO-группами приводит к значительному ускорению переноса заряда по сравнению с немодифицированными poly-[NiR(SalEn)]-плёнками. Полученные результаты указывают на перспективность исследуемых материалов для применения в органических катодах аккумуляторов.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке СПбГУ, проект №126022017737-2.

УДК 677.1/5

ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРОВ И КАТИОННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРИНА

Романов Р.Р.[1], Тюбаева П.М.[1, 2], Мартиросян Л.Ю.[2], Попов А.А.[1, 2]
[1] *Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова*
[2] *Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН*
E-mail: otmetkin@mail.ru

Ключевые слова: поли-3-гидроксибутират, электроформование, хлорофилл, антибактериальные свойства, фотодинамическая терапия.

В наши дни создание нетканых материалов с антимикробными свойствами представляет большой интерес. Для придания этим материалам антибактериальных свойств используются три ключевых подхода: антиадгезивный, высвобождение биоцида и контактно-активная антимикробная модификация. Независимо от способа модификации, остро стоит проблема резистентности многих микроорганизмов к существующим антибиотикам.

Поли-3-гидроксибутират (ПГБ) – это термопластичный, полукристаллический полимер гидрофобный и легко модифицируемый. Он характеризуется достаточно высокими прочностными свойствами, впечатляющей биосовместимостью и может выступать матрицей для антимикробных препаратов.

Хлорины – являются производным хлорофилла. Они широко известны как фотосенсибилизаторы, способные генерировать синглетный O_2 с достаточным квантовым выходом, которые нашли применение в антимикробной фотодинамической терапии.

Целью данной работы было создание антимикробных матриц на основе ПГБ, наполненных различными концентрациями катионных производных хлорина методом электроформования. В данной работе были решены задачи по приготовлению формовочных растворов с различным содержанием добавки и исследованию антимикробной активности полученных материалов. Ожидается, что увеличение концентрации добавок хлорина будет способствовать повышению антимикробной активности за счет более эффективного фотодинамического действия.

При оценке механических свойств материалов хорошо видно существенное влияние, введения добавки катионных производных хлорина различной концентрации. Все материалы демонстрируют рост прочности и снижение удлинения, однако, удлинение меняется нелинейно. Как правило, прочность нетканого материала связана с совершенством волокнистого слоя. Наличие дефектов волокнообразования, узлов зацепления, склеек, утолщений часто приводит к концентрации нагрузки и разрушению при меньших нагрузках. Рост числа дефектов приводит к увеличению хрупкости волокна.

При анализе СЭМ изображений полученных материалов видно, что с ростом концентрации добавки выше 1% появляются более частые и выраженные дефекты волокнообразования – утолщения. Кроме того, при концентрации более 1% возрастает неоднородность поверхности волокон, формируются зоны разрывов и склейки. Причиной является изменения формовочных свойств системы. Минимум размера диаметров волокон достигается при наименьшей концентрации хлорина 0,03%.

Учитывая отсутствие существенных изменений в надмолекулярной структуре, следует объяснять упрочнение материалов изменениями морфологии. Вероятно, максимум прочности достигается при наименьшей концентрации добавки и соответствует наименьшему среднему диаметру, хорошо отвержденным и ровным волокнам. Однако, удлинение снижается в виду изменений в аморфной фазе за счет локализации добавки.

С учетом морфологических и физико-механических показателей, полученные нами волокнистые материалы могут быть с успехом применены в качестве фильтрующих слоев в респираторных масках.

УДК 667.6

ПОВЕРХНОСТНОЕ ФТОРИРОВАНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ВЛАГОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Рудакова А.В., Назаров В.Г., Евдокимов А.Г.
Московский политехнический университет
E-mail: anna.vladislavovna.rudakova@gmail.com

Ключевые слова: полиуретановое покрытие, поверхностное фторирование, гидрофильность, ИК-Фурье спектроскопия, набухание, электрическая изоляция.

Конформные полимерные покрытия играют решающую роль в защите электронных компонентов от влаги и химического воздействия. В настоящей работе газофазное фторирование применено для модификации полиуретановых покрытий с целью улучшения их электроизоляционных характеристик. Анализ ИК-Фурье-спектров (НПВО) подтвердил формирование полярных фтор- и кислородсодержащих групп (C-F 1220–1150 $см^{-1}$, C-O-F ~1050 $см^{-1}$, сдвиги для C=O и N-H/O-H групп), что привело к росту поверхностной энергии (γ_s = 59,8 мДж/м², полярная компонента γ^p_s=51,6 мДж/м²) и снижению угла смачивания водой с 86° до 39°.

Фторирование снизило водопоглощение материала в воде. За 168 ч набухание в воде при 25 °C фторированных образцов составило 0,5%, тогда как для исходных — 2,15%. Сопротивление поверхностной изоляции (SIR по IPC-TM-650 2.6.3.7, 85°C/85% РВ, 168 ч) фторированных покрытий составило 210 МОм, в сравнении с 3,5 МОм для исходных покрытий. Установлено, что фторированное покрытие сохраняет изоляционные свойства при длительном воздействии повышенной температуры и влажности, тогда как у исходного покрытия сопротивление существенно ниже. Гидрофилизация поверхности и снижение водопоглощения вследствие фторирования способствовали равномерной адсорбции влаги, что привело к уменьшению распространения локальных путей утечки тока и развития дефектов в изоляционном слое, снижению вероятности короткого замыкания защищаемой модифицированным покрытием электронной цепи по сравнению с исходным покрытием.

Полученные результаты показывают, что контролируемое поверхностное фторирование может быть использовано для направленного улучшения изоляционных характеристик полиуретановых покрытий.

УДК 547.64, 547.553

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИХ ДИАМИНОВ, КАК МОНОМЕРОВ ДЛЯ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫХ ПОЛИИМИДОВ

Савельев Е.Н., Коновалов А.П., Сухарева Е.М., Бурко А.А., Пичугин А.М., Алыкова Е.А., Новаков И.А.
Волгоградский государственный технический университет
E-mail: esuhareva2001@gmail.com

Ключевые слова: адамантансодержащие диамины, алкилирование, трифторуксусная кислота, полиимиды, оптическая прозрачность, микроэлектроника.

Стремительное развитие опто- и микроэлектроники обусловило потребность в полиимидных (ПИ) материалах, сочетающих высокую термостойкость, оптическую прозрачность, низкий индекс желтизны и отличные диэлектрические характеристики.

Ранее было показано, что введение адамантановых фрагментов в структуру ПИ позволяет получать прозрачные полимеры с низкой диэлектрической проницаемостью и высокой гидролитической устойчивостью. Однако из-за наличия алифатических циклов такие полиимиды обладают неудовлетворительными термоокислительными и физико-механическими свойствами. В связи с этим актуальной задачей является разработка новых мономеров, способных нивелировать данные недостатки без потери целевых оптических свойств.

Так первоначально нами были получены 2-замещенные моноамины путем восстановления адамантансодержащих нитрилов. Был разработан усовершенствованный способ получения адамантилиденсодержащих нитрилов конденсацией адамантанона-2 с алкилнитрилами (2,0-4,0 экв.) в присутствии гидроксида натрия / калия (0,5-2,0 экв.) в бинарной системе растворителей диметилсульфоксид: 2-метилтетрагидрафуран в соотношении 3:7. Реакцию проводят при 80 °С в течении 5-8 часов со стабильными выходами целевых 2-адмантанилиденалкилнитрилов 90-97% при чистоте 99,5-99,8% (по ГХ-МС). Затем были получены адамантансодержащие диамины реакцией адамантилирования ароматических аминопроизводных и установлено, что трифторуксусная кислота является эффективной средой для получения искомых соединений. Адамантиламиноарены были синтезированы с высокими выходами (83-99%) и чистотой (95-99%) по данным хромато-масс- спектрометрического анализа. Обнаружено дифференцирующее действие TFA на региоселективность адамантилирования о-алкилзамещенных ацетанилидов, приводящее к образованию более энергетически устойчивых продуктов паразамещения по отношению к алкильному радикалу.

На основе синтезированных адамантансодержащих диаминов и диангидридов 4,4’-(перфторпропан-2,2-диил)дифталевой (6FDA), 4,4’-оксидифталевой (ODPA) и 4,4’-(4,4’-изопропилидендифенокси)бисфталевой кислот (BPADA) были получены полиимиды методом одностадийной высокотемпературной полициклизации в растворе о-дихлорбензол : сульфолан : толуол : 60% : 20% : 20%.

Полученные полиимидные плёнки обладают достаточно высокой приведенной вязкостью η=0,8-1,2 см^3/г, определенной вискозиметрическим методом при 25±0,1 °С в симм-тетрахлорэтане, оптической прозрачностью (Среднее светопропускание 87-89 %; индекс желтизны 1,76-2,89), высокой термостойкостью (температура 5% потери массы 450-510 °С) и физико-механическими свойствами (прочность при разрыве 68-79 МПа, относительное удлинение 5-7 %).

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 25-13-00228 на основании соглашения № 25-13-00228 от 28.05.2025.

УДК 678.11

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И УСАДКИ ПОСЛЕ FDM-ПЕЧАТИ ДЛЯ ФИЛАМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИАМИДА

Савицкая Ю.А., Юркин А.А.
МИРЭА – Российский технологический университет
E-mail: juli.ska@mail.ru

Ключевые слова: FDM-печать, полилактид, полиамид, наполнители, показатель текучести расплава, усадка.

Технология послойного наплавления нити (FDM) занимает одно из ведущих мест среди аддитивных методов благодаря относительной простоте оборудования, низкой стоимости расходных материалов и возможности использовать широкий спектр термопластов. Развитие данной технологии привело к созданию композитных филаментов, содержащих наполнители различной природы. Введение наполнителей позволяет целенаправленно изменять эксплуатационные свойства готовых изделий, однако существенно влияет на реологическое поведение расплава и технологические параметры печати. Проблема выбора оптимальных режимов печати для наполненных полимеров остаётся актуальной, так как стандартные настройки, подобранные для ненаполненных материалов, часто приводят к дефектам. Таким образом, цель работы заключается в оптимизации технологических параметров FDM-печати для филаментов на основе полилактида (PLA) и полиамида-12 (ПА-12).

В качестве объектов исследования были выбраны различные промышленные филаменты на основе полилактида (PLA пластик «REC» прозрачный; PLA «FDplast», наполненный медью) и полиамида ПА-12 (Nylon «FDplast» натуральный; Nylon «FDplast» glass 30, наполненный коротким стеклянным волокном 30% масс.; Nylon «FDplast» carbon 30, наполненный рубленным углеродным волокном 30 % масс.).

Печать образцов (высота слоя 0,1-0,3 мм, ширина 0,5 мм) из материалов на основе ПЛА (температура сопла 210-240℃, температура стола 65℃, скорость печати 50 мм/с) и ПА-12 (температура сопла 250-280℃, температура стола 120℃, скорость печати 5 мм/с) проводили на 3D-принтере Anyform XL250-G3 High-resolution 3D printer (Total Z, Россия). Реологические характеристики расплава определены в соответствии с ГОСТ 11645-2021 на приборе ИИРТ-АМ (ТОЧМАШПРИБОР, Россия) с нагрузкой 2,16 кг.

Были определены оптимальные технологические параметры печати исследуемых материалов на основе полилактида и полиамида: для PLA «REC» натуральный – температура печати 210 ºС и высота слоя печати 0,15 мм, для PLA «FDplast» медь – температура печати 210 ºС и высота слоя печати 0,25 мм, для nylon «FDplast» натуральный – температура печати 270 ºС и высота слоя печати 0,1 мм, для nylon «FDplast» glass 30 – температура печати 280 ºС и высота слоя печати 0,3 мм, для Nylon «FDplast» carbon 30 – температура печати 270 ºС и высота слоя печати 0,3 мм.

Было выявлено, что при показателе текучести расплава ниже 20 см^3/10 мин есть большая вероятность явления «недоэкструзии», которое ведет к недостаточному поступлению материала, а при ПТР выше 30 см^3/10 мин, есть вероятность явления «переэкструзии», которое ведет к излишней подаче материала, увеличению ширины слоя печати, относительно заданной и, следовательно, большей изначальной усадке, значительному снижению точности печати и возможности образования значительных дефектов.

Экспериментально установлено, что повышение температуры печати приводит к снижению вязкости, причём для наполненных материалов эта зависимость менее выражена. PLA/Cu из-за малой крупности частиц (<1 мкм) незначительно повышает вязкость относительно чистого PLA. Напротив, при введении коротких волокон в ПА-12 вязкость возрастает существенно: при 280 °C показатель текучести расплава ($ПТР_{об}$) ПА-12/GF составляет 29,6 см^3/10 мин против 54,1 см^3/10 мин у чистого ПА-12. Оптимальные технологические параметры печати подбирали по критерию минимальной конечной усадки (через 60 мин). Для PLA (ненаполненный) наилучшие результаты получены при 210 °C и высоте слоя 0,15 мм (усадка 0,57%); для PLA/Cu – при 210 °C и высоте слоя 0,25 мм (2,00%). Для чистого ПА-12 оптимум соответствует 270 °C и высоте слоя 0,1 мм (усадка 0,86%); для ПА-12/GF – 280 °C и 0,3 мм (2,00%); для ПА-12/CF – 270 °C и 0,3 мм (2,86%). Выявлено, что при значениях $ПТР_{об}$ ниже 20 см^3/10 мин наблюдается недоэкструзия материала, выше 30 см^3/10 мин – переэкструзия, приводящая к увеличению ширины дорожки и росту усадки. Диапазон 20–30 см^3/10 мин является универсальным для PLA и ПА-12 независимо от наличия наполнителя, обеспечивая стабильную подачу расплава и высокую точность печати.

Таким образом, был разработан новый метод оптимизации технологических параметров FDM-печати по ПТР. Оптимальными значениями ПТР для печати являются 20-30 см^3/10 мин. Показано, что наполнители различной природы требуют коррекции режимов: короткие волокна повышают вязкость и увеличивают минимальную высоту слоя до 0,3 мм, тогда как мелкодисперсный металлический наполнитель влияет слабо. Разработанный подход позволяет сократить расход филамента и время на выбор технологических параметров печати для композиционных материалов.

УДК 678.6

СУПЕРКОНСТРУКЦИОННЫЕ ТЕРМОПЛАСТЫ И ПКМ НА ИХ ОСНОВЕ

Сагомонова В.А., **Чурсова Л.В.**
Препрег-СКМ
E-mail: v.sagomonova@rosatom-composites.ru

Ключевые слова: суперконструкционный термопласт, полиэфирэфиркетон, полиарилсульфон, полимерный порошок, связующее, препрег, полимерный композиционный материал.

Технологический суверенитет государства определен концепцией Национальных проектов технологического лидерства и основывается на независимости от импортного сырья и материалов, поэтому особенно актуальной задачей является разработка и организация отечественного производства полимеров класса суперконструкционных термопластов (СКТП), таких как полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) и полиарилсульфон (ПАСУ). В нашей стране экспериментальное производство ПЭЭК реализовано в АО «Институт пластмасс», при его участии в кооперации с Инжиниринговым химико-технологическим центром и Томским государственным университетом также запущено производство полимерного компаунда на основе ПЭЭК в форме гранулята для изготовления термостойкого кабеля.

В 2025 году АО «Препрег-СКМ», входящим в ГК «Росатом», совместно с АО «Институт пластмасс» организовано производство суперконструкционных термопластов - полиэфирэфиркетона и полиарилсульфона мощностью 20 т в год. Указанные материалы в форме полимерных порошков необходимы для изготовления полимерных композиционных материалов (ПКМ), востребованных в различных областях промышленности (авиакосмическая, судо-, автомобиле- и машиностроение, электроника и электротехника, медицина). Полимеры выпускаются по ТУ 20.16.40-193-61664530-2025 «Полиэфирэфиркетон марки ПЭЭК» и ТУ 20.16.40-194-61664530-2025 «Полиарилсульфон марки ПАСУ».

По физическим, термодинамическим, теплофизическим и технологическим свойствам разработанный ПЭЭК полностью соответствует уровню зарубежных и отечественного аналогов (ПЭЭК-50П, VESTAKEEP® 2000P, VICTREX® PEEK 90P, ZYPEEK®-330P), а также может выпускаться с различным номиналом размеров частиц ((100±20) мкм и крупнодисперсный (500±50) мкм), таким образом выгодно отличаясь от конкурентов. Полиарилсульфон марки ПАСУ по диапазону значений приведенной вязкости и температуре стеклования также находится на уровне аналогов – зарубежных Ultrason E 2010 и Horan E100RP, что позволяет сделать вывод о возможности его использования в целях импортозамещения.

Для установления возможности получения полуфабрикатов и ПКМ из суперконструкционных термопластов ПЭЭК и ПАСУ были изготовлены экспериментальные образцы термопластичных (ТП) препрегов на основе связующих из них в форме порошков и армирующих наполнителей - углеродной двунаправленной ткани марки ACM C285S (тканые препреги) и однонаправленной углеродной ленты для автоматизированной выкладки, состоящей из жгутов углеродного волокна марки UMT49S-12K-EP (UD-препреги). Тканые препреги на основе углеродной ткани и крупнодисперсного ПЭЭК или ПАСУ (с размером частиц 165 мкм) были изготовлены по порошковой технологии напыления (скаттеринг). Порошки ПЭЭК с размером частиц (100±20) мкм и ПАСУ (165 мкм) были опробованы в качестве термопластичных связующих для изготовления UD-препрегов по суспензионной технологии. По результатам определения основных свойств изготовленных ТП препрегов было установлено, что по величине поверхностной плотности и содержанию связующего по массе они соответствуют мировому уровню (например, материалов Toray Cetex® TC1200 PEEK фирмы Toray (США) и APC-2-PEEK Thermoplastic Polymer фирмы Cetex (США)).

Из полученных полуфабрикатов способом прессования были изготовлены консолидированные пластины ПКМ и определены их механические свойства. В результате установлено, что экспериментальные образцы ПКМ из тканого препрега на основе крупнодисперсного ПЭЭК по всем механическим свойствам превосходят как аналог на ПАСУ, так и серийно выпускаемые углепластики марок Cetex TC1200 производства Toray Advanced Composites и ВКУ-65 разработки НИЦ «Курчатовский институт – ВИАМ». При этом экспериментальные образцы ПКМ из UD-препрега на основе ПАСУ демонстрируют высокие результаты и находятся на уровне либо превосходят (предел прочности при растяжении, модуль упругости при растяжении, сжатии, изгибе) аналог на ПЭЭК с размером частиц (100±20) мкм.

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать вывод о пригодности использования разработанных ПЭЭК и ПАСУ в качестве термопластичных связующих для получения различных видов препрегов и ПКМ на их основе.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках соглашения о предоставлении из федерального бюджета субсидий, в том числе грантов в форме субсидий от 27.02.2025 № 075-11-2025-002. Авторы благодарят коллектив АО «Институт пластмасс» за выполнение совместной НИР по разработке суперконструкционных термопластов.

УДК 678.743:678.048

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ФУЛЛЕРЕНОМ C_{60} В УСЛОВИЯХ ТЕРМИЧЕСКОГО И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСПАДА

Садыков Т.Т., Псянчин А.А., Ахметханов Р.М.
Уфимский университет науки и технологий
E-mail: gttima@mail.ru

Ключевые слова: поливинилхлорид, фуллерен C_{60}, дегидрохлорирование, термоокислительная деструкция, стабилизация, сложноэфирные пластификаторы, радикальный механизм.

Поливинилхлорид (ПВХ) занимает одно из ведущих мест среди крупнотоннажных промышленных полимеров и широко применяется в строительстве, электротехнике, медицине и других отраслях. Вместе с тем его практическое использование существенно сдерживается недостаточной термической и термоокислительной стабильностью. Деструкция ПВХ протекает преимущественно по механизму дегидрохлорирования: из макромолекул выделяется хлористый водород, а в цепях накапливаются единичные и сопряжённые двойные C=C связи. Это сопровождается изменением цвета материала, снижением механической прочности и ухудшением всего комплекса эксплуатационных характеристик. Несмотря на многолетние исследования, механизм деструкции ПВХ по-прежнему остаётся предметом активной научной дискуссии: наряду с радикальным обсуждаются ионный и комбинированный механизмы. Именно неопределённость в понимании механизма обусловливает то, что разработка новых стабилизирующих систем во многом ведётся интуитивно, эмпирическим путём.

В качестве потенциального стабилизатора ПВХ в настоящей работе исследован фуллерен C_{60} – известный эффективный ингибитор цепных радикальных реакций. Ранее была показана его способность подавлять термическую и термоокислительную деструкцию ряда виниловых полимеров – гомо- и сополимеров метилметакрилата, поливинилпирролидона, полиэтиленгликоля. Однако данные о влиянии фуллерена непосредственно на распад ПВХ в литературе отсутствовали, что и определило актуальность настоящего исследования. Деструкцию жёсткого и пластифицированного ПВХ изучали при температуре 175 °C в токе азота и кислорода. Стабилизирующее действие оценивали по скорости выделения HCl, времени термостабильности и показателю текучести расплава; в качестве эталонов сравнения использовались промышленные фенольные антиоксиданты – дифенилолпропан и ионол.

Установлено, что фуллерен C_{60} существенно замедляет процесс дегидрохлорирования ПВХ как в термических, так и в термоокислительных условиях. Скорость выделения HCl снижается более чем вдвое по сравнению с нестабилизированным полимером. Предельный стабилизирующий эффект достигается при относительно невысокой концентрации добавки – 0,1 ммоль/моль ПВХ; дальнейшее увеличение содержания фуллерена не приводит к дополнительному улучшению показателей. Ингибирующее действие C_{60} обусловлено его взаимодействием со свободными углеродцентрированными радикалами R• и пероксильными радикалами RO_2• с образованием термически устойчивых диамагнитных аддуктов, что эффективно прерывает цепной процесс деструкции. Наряду с этим зафиксировано незначительное акцептирование выделяющегося HCl структурами фуллерена, проявляющееся в увеличении времени термостабильности по сравнению с исходным ПВХ.

Ещё более выраженный эффект наблюдается в пластифицированных ПВХ-композициях, содержащих сложноэфирные пластификаторы. В этих системах антиокислительная активность C_{60} сопоставима с эффективностью дифенилолпропана и заметно превосходит эффективность ионола. Данный результат объясняется механизмом «эхо-стабилизации»: фуллерен подавляет термическое окисление сложных эфиров, устраняя тем самым дестабилизирующее влияние окисляющегося пластификатора на распад ПВХ. Значительное увеличение времени термостабильности зафиксировано также в многокомпонентных композициях, дополнительно включающих металлсодержащие акцепторы HCl. Введение C_{60} закономерно снижает показатель текучести расплава пластикатов, свидетельствуя об изменении реологических характеристик системы в результате взаимодействия фуллерена с её компонентами.

Таким образом, фуллерен C_{60} является перспективным стабилизатором поливинилхлорида, эффективно ингибирующим его термическую и термоокислительную деструкцию как в жёстком, так и в пластифицированном вариантах. Совокупность полученных данных свидетельствует в пользу ведущей роли радикального механизма в процессах дегидрохлорирования ПВХ и открывает возможности для целенаправленного применения фуллеренов в качестве компонентов стабилизирующих систем с целью повышения долговечности и расширения области применения ПВХ-материалов.

Благодарность
Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FRRR-2026-0007).

УДК 66.095.11

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ТАГУЧИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРКЕТОНКЕТОНА

Салиев А.Н.[1], Папета О.П.[1], Миронов В.Г.[1], Куликов А.П.[1], Малахо А.П.[1,2]
[1] *Тульский государственный университет*
[2] *Москосвкий государственный университет им. М.В. Ломоносова*
E-mail: saliev.aleksei@yandex.ru

Ключевые слова: метод Тагучи, полиэфиркетонкетон, одностадийный синтез, реакция электрофильного замещения.

Полиэфиркетонкетон (PEKK) – суперконструкционный полимер, стратегически важный для авиакосмической, медицинской и автомобильной отраслей в условиях импортозамещения. Промышленные многостадийные методы его синтеза трудоемки и энергозатратны. Переход к одностадийному синтезу перспективен, но требует оптимизации множества взаимосвязанных параметров (температура, время синтеза, скорость перемешивания, концентрация мономеров и катализатора), определяющих свойства конечного продукта. В этой связи в настоящем исследовании для сокращения числа дорогостоящих и трудоёмких экспериментов, а также для изучения влияния совокупности технологических параметров на свойства полимера предложено использовать метод Тагучи. Несмотря на то, что число публикаций, где метод Тагучи напрямую применяют для оптимизации именно одностадийного синтеза PEKK практически нет, существует множество работ по его использованию для других классов полимеров, а также для оптимизации последующей переработки самого PEKK, например, методами 3D-печати.

В настоящем работе мы получали образцы PEKK по реакции электрофильного замещения. Были исследованы такие параметры как: мольное соотношение катализатора к карбонильным группам в диапазоне 1,0–1,5; концентрация мономеров 0,2–0,6 моль/л; число оборотов мешалки 120–240 об/мин. Основные этапы и процедура синтеза были следующими: растворитель (1,2-дихлорэтан) и мономеры (терефталоилхлорид и дифениловый эфир) в соотношении 1:1 загружали в 0,5 л стеклянный реактор при температуре ниже 0 °C, после чего порциями добавляли катализатор – $AlCl_3$. Далее температуру синтеза постепенно поднимали до комнатной. Реакцию останавливали через 5 часов путем добавления в реакционную среду основания Льюиса. Полученные образцы полимеров PEKK после синтеза выгружали из реактора, промывали с целью удаления катализатора и растворителя после чего сушили.

Для подтверждения состава и строения полученных полимеров были использованы ЯМР и ИК-спектроскопия. О молекулярной массе полимеров судили по значению приведенной вязкости растворов полимеров в концентрированной серной кислоте. Для исследования термических свойств образцов PEKK использовали метод ДСК. Анализ проводили в температурном диапазоне 30–420 °C в токе азота в цикле нагрев-охлаждение-нагрев.

Было определено, что выход полимера и значение приведенной вязкости в значительной степени зависели от загрузки катализатора, например, при концентрации мономеров 0,2 моль/л повышение соотношения катализатор/карбонильные группы в интервале 1,0–1,5 способствовало увеличению выхода продукта до 93,1 %, а приведенной вязкости до 1,3 дл/г. В свою очередь концентрация мономеров не оказывала существенного влияния на выход продукта и приведенную вязкость, однако увеличение ее значений способствовало образованию более крупных частиц полимера. Практически аналогичный эффект наблюдался и для скорости перемешивания – повышение количества оборотов мешалки не оказывало существенного влияния на выход продукта и его приведенную вязкость – но в отличии от концентрации мономеров, увеличение скорости перемешивания способствовало уменьшению размеров частиц полимера.

Благодарность
Работа выполнена в рамках программы развития университета по программе стратегического академического лидерства Приоритет 2030 (Соглашение от 03.04.2026 № 075-15-2026-058), ИГК 000000Ю807526QXN0002).

УДК 541.64:678.048.6:546.41

СВЯЗЫВАНИЕ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИМЕРАМИ

Саликова Е.П.[1,2], Некрасова Т.Н.[1], Назарова О.В.[1], Буянов А.Л.[1], Быкова Е.Н.[1], Панарин Е.Ф.[1]
[1] Филиал НИЦ "Курчатовский институт" - ПИЯФ – ИВС
[2] Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
E-mail: evasalikova@list.ru

Ключевые слова: фосфорсодержащие полимеры, винилфосфоновая кислота, алендроновая кислота, целлюлоза, связывание кальция.

Количество людей с заболеваниями опорно-двигательной системы непрерывно растет. Для разработки имплантируемых биоматериалов, заменителей костной и хрящевой ткани, значительный интерес представляет использование комплексов кальция с синтетическими и природными фосфорсодержащими полимерами, поскольку ионы кальция и фосфаты способствуют минерализации этих тканей, облегчают взаимодействие белков и клеток, а также обладают остеокондуктивными и в некоторых случаях остеоиндуктивными свойствами

В данной работе методом радикальной (со)полимеризации в водном растворе впервые синтезированы линейные водорастворимые фосфорсодержащие полимеры: гомополимер акрилоильного производного алендроновой кислоты (ААлК), его сополимеры с акриламидом, 4-акрилоилморфолином, 2-деокси-2-метакриламидо-D-глюкозой, а также ранее описанные гомополимер винилфосфоновой кислоты (ВФК) и ее сополимеры. Структуру полученных полимеров подтверждали методами ИК-спектрометрии, ^{1}Н и ^{31}Р ЯМР-спектро скопии. Состав сополимеров определяли с помощью ^{1}Н ЯМР-спектроскопии. Значения молекулярных масс полимеров найдены методами диффузии и седиментации. Синтезированные сополимеры содержали 25÷75 мол. % звеньев фосфорсодержащего сомономера, их молекулярная масса составляла 25÷320•10$^{¢}$. Получены сшитые полимеры на основе указанных мономеров, а также метилакрилата, бутилакрилата, бутилметакрилата. Варьирование природы мономеров, их соотношения, природы и количества использованного сшивателя позволило получить сшитые системы, степень набухаемости которых различается на два порядка. (Со)полимеризацией акриламида с фосфорсодержащми полимерами в набухшей реакционной среде целлюлозной матрицы синтезированы взаимопроникающие сетки на основе растительной целлюлозы и сополимеров форсфорсодержащих мономеров с акриламидом.

Проведено сравнительное исследование способности связывать ионы кальция Ca^{2+} фосфорсодержащими водорастворимыми, сшитыми полимерами различной структуры и взаимопроникающими сетками целлюлоза-синтетический полимер. Количество ионов кальция, связанного полимером, измеряли с помощью ионселективного электрода. Показано, что все синтезированные полимеры и взаимопроникающие сетки эффективно связывают ионы кальция, при этом наиболее высокая степень связывания достигается при использовании систем на основе алендроновой кислоты.

Получены данные о механических характеристиках образцов на основе синтетических сшитых полимеров и взаимопроникающих сеток. Показано, что введение в систему растительной целлюлозы приводит к улучшению механические свойств. Исследованные полимеры характеризуются низкой токсичностью и перспективны для использования в инженерии костной и хрящевой ткани.

УДК 542.06

ПОЛИМЕРНОЕ ИНКОРПОРИРОВАНИЕ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИНСЕКТОАКАРИЦИДНЫМИ И РЕПЕЛЛЕНТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Андреев С.В., Салимова А.Д., Зверев С.А.
Институт дезинфектологии ФБУН ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора
E-mail: monika94@bk.ru

Ключевые слова: умный текстиль, полимерное инкорпорирование, репелленты, иксодовые клещи, перметрин, циперметрин.

Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) ежегодно регистрирует сотни тысяч случаев клещевого вирусного энцефалита и болезни Лайма в европейских странах, подчеркивая, что большая часть нападений клещей остаётся незарегистрированной. Поскольку специфическая профилактика (вакцинация) возможна только против клещевого энцефалита, в рамках неспецифической защиты используются индивидуальные средства, в частности материалы, обладающие инсектоакарицидными и репеллентными свойствами.

Целью данного исследования является разработка «умных» текстильных материалов для защиты от иксодовых клещей. В работе показана эффективность текстильных материалов на основе перметрина и циперметрина для предотвращения укусов клещей. Для того, чтобы пропитанные ткани выдерживали многократные циклы стирки, предложен метод нанесения действующего вещества на ткань с помощью полимерного инкорпорирования. Данный способ заключается в применении специальных связывающих веществ-биндеров, способных закрепить активное вещество на ткани посредством тонкого полимерного покрытия. Такой полимерный слой не только обеспечивает необходимое инсектоакарицидное действие в отношении членистоногих, но и надежно фиксирует действующее вещество в структуре ткани, предотвращая потерю концентрации в ходе эксплуатации.

Кроме того, в работе были изучены полимерные композиты с синтетическими репеллентами (ДЭТА и IR3535). Данные материалы способны обеспечивать контролируемое высвобождение отпугивающих веществ, что обеспечивает эффективную защиту людей от укусов клещей. Для активации высвобождения предложено использовать термодиффузию, запускаемую электрическим током или теплом.

На заключительном этапе исследований была показана принципиальная возможность использования полимерных композитов в качестве функциональных покрытий на текстиле.

УДК 617.7-08.001.33:006.354; 616-007.274

УПРАВЛЕНИЕ РИСКАМИ ПРИ РАЗРАБОТКЕ И ПРИМЕНЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПРОТИВОСПАЕЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Салохединова Р.Р., Орлова А.А.
НМИЦ сердечно-сосудистой хирургии им. А.Н. Бакулева
E-mail: rrsalokhedinova@bakulev.ru

Ключевые слова: спаечная болезнь, профилактика спаек, природные биодеградирумые полимеры, противоспаечные материалы, полимерные биодеградируемые противоспаечные пластины, файл менеджмента риска, безопасность медицинских изделий, управления рисками.

Для профилактики образования спаек, уменьшения частоты, степени послеоперационного спаечного процесса в области хирургического вмешательства всё большая роль отводится барьерным биодеградируемым материалам в виде плёнок/пластин. Основным материалом для изготовления таких изделий являются полимеры (желатин, коллаген, целлюлоза, хитозан и др.). Область применения данных медицинских изделий - сердечно-сосудистая хирургия, торакоабдоминальная хирургия, гинекологические, урологические полостные операции.

Для медицинских изделий высокого класса риска применения (класс 3) обязательным требованием на протяжении всего жизненного цикла является управление рисками. Менеджмент риска (МР) является неотъемлемой частью системы менеджмента качества ФГБУ «НМИЦ ССХ им. А.Н. Бакулева» Минздрава России. Определение вероятности возникновения вреда, степени его тяжести, разработка мероприятий по снижению рисков считаются наиболее важными компонентами концепции риска.

Целью данной работы является разработка процесса управления рисками на примере полимерных биодеградируемых противоспаечных пластин «АНТИСПАЙ-К».

Менеджмент риска включает в себя: формирование группы по МР, разработку плана МР, анализ рисков, оценивание рисков, управление рисками, оценивание совокупного остаточного риска, формирование отчета по МР и анализ МР, систему сбора и анализа информации о выпускаемой продукции на производственной и постпроизводственной стадиях, формирование файла менеджмента риска.

Для оценивания риска для каждой опасной ситуации использовали подход с применением матрицы 5х5. Каждый элемент матрицы включал в себя подгруппу полного набора возможных рисков (биологических, химических, эксплуатационных, информационных). Уровни тяжести и вероятности определяли на основе качественных признаков. После оценивания рисков для каждой опасности и всех опасных ситуаций группа по МР принимала решение о необходимости уменьшения риска с учётом критериев. Если в уменьшении риска нет необходимости, то риск считается допустимым. Если есть необходимость в уменьшении риска, группа по МР анализирует возможности управления риском. Окончательное решение о допустимости риска принимали в ходе рассмотрения допустимости полного остаточного риска. Группой по МР проводился анализ возможностей управления рисками, которые следует уменьшать по результатам оценивания рисков. Если в процессе анализа возможностей по управлению риском выясняется, что уменьшить риск не представляется возможным, то по этому риску проводится анализ соотношения риск/польза.

Все прогнозируемые опасности, связанные с медицинским изделием, были идентифицированы, как для условий нормального применения, так и для условий обоснованно прогнозируемого неправильного применения. Для повышения точности и полноты идентификации опасностей и опасных ситуаций применялся метод – мозговой штурм. Дополнительно использовались элементы метода FMEA, при применении которого опасности и опасные ситуации были идентифицированы ответом на вопрос «Что произойдёт, если ...?».

По результатам анализа группа по МР пришла к выводу, что медицинское изделие «Пластины противоспаечные биорезорбируемые «АНТИСПАЙ-К»» изначально имеют безопасную конструкцию и состав (основной компонент в составе - биополимер желатин), изготавливаются по безопасной технологии с использованием безопасного сырья и упаковочных материалов, что позволяет выпускать их с минимальными рисками. Группой по МР были идентифицированы опасности и опасные ситуации, включая инициирующие события, которые могли бы повлиять на безопасность медицинского изделия. Были разработаны мероприятия, которые позволяют снизить вероятность возникновения рисков при производстве продукции. Группой по МР была проанализирована инструкция по применению медицинского изделия «Пластина противоспаечная биорезорбируемая «АНТИСПАЙ-К»» с целью подтверждения наличия необходимой в ней информации, позволяющей снизить риски до приемлемого уровня при применении медицинских изделий.

Благодарность
Исследование выполнено в рамках государственного задания.

УДК 691.175.5/.8

ВЛИЯНИЕ ОТВЕРДИТЕЛЯ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОТВЕРЖДЕННЫХ АЦЕТОН-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Самойлов Е.К., Ахмедов Н.А., Нечаев И.В., Красных Е.Л.
Самарский государственный технический университет
E-mail: kinterm@samgtu.ru

Ключевые слова: ацетон-формальдегидные смолы, физико-механические свойства, отверждение, структура.

Ацетон-формальдегидные смолы (АЦФ) представляют собой продукты поликонденсации ацетона и формальдегида. Они относятся к классу фенолоальдегидных смол и широко применяются в промышленности благодаря своим уникальным свойствам. Эти смолы находят применение в различных отраслях промышленности, таких как: производство клеевых композиций и лаков, изготовление пресс-материалов и композитов, использование в качестве связующих агентов в производстве древесностружечных плит и фанеры, применение в электротехнических изделиях и изоляционных материалах.

Отверждение ацетон-формальдегидных смол осуществляется полиаминами, такими как полиэтиленполиамин (ПЭПА); диэтилентриамин (ДЭТА) в дозировке от 10 до 15 % от массы смолы или применяют водные растворы щелочей в различных концентрациях.

В работе использовалась смола АЦФ-75 производства ЗАО «Химсинтез». Для исследования были взяты 3 образца, в которых в качестве отвердителя использовался 45% раствор NaOH в количестве 4, 6 и 8% от массы смолы (образцы (4%), (6%) и (8%) соответственно). Как показали предварительные испытания, меньшие концентрации приводят к долгому времени отверждения, а более высокие дают практически мгновенное отверждение.

В первую очередь для всех образцов были определены тепловые эффекты отверждения. Их определение было выполнено в адиабатической калориметрической системе, снабженной теплоизолированной пластиковой пробиркой объемом 40 мл и термометром ЛТ-300. Время отверждения для образцов составило: (4%) – 18 мин.; (6%) – 9 мин.; (8%) – 6 мин. Необходимо отметить, что в образцах (6%) и (8%) отверждение происходит практически мгновенно, а в образце (4%) наблюдается постепенное загустение смолы начиная с 14 минуты. Полученные значения теплового эффекта отверждения составило: 106 Дж/г для образца (4%), 113 Дж/г для образца (6%) и 120 Дж/г для образца (8%). Полученные расхождения в тепловых эффектах говорят о том, что имеются различия в реакциях, протекающих при отверждении смолы.

Для определения причины расхождений в тепловых эффектах реакций отверждения, с отвержденных образцов и для исходной смолы были получены ИК-спектры. Использовали ИК Фурье-спектрометр ФСМ-2201 с приставкой диффузного отражения для отвержденных смол и с приставкой МНПВО-36 (кристалл ZnSe) для исходной смолы.

Анализ полученных ИК-спектров отвержденных образцов показал увеличение соотношения интенсивностей валентных колебаний связи C=C (1680–1640 $см^{-1}$) и C=C групп сопряженных диенов (1680–1580 $см^{-1}$) относительно валентных колебаний C=O группы (1740–1640 $см^{-1}$), причем это соотношение увеличивается с увеличением количества используемого NaOH. Изменяется так же и соотношение интенсивностей валентных колебаний первичных (1170-1070 $см^{-1}$) и (1070-990 $см^{-1}$) вторичных спиртов относительно валентных колебаний C=O группы. Соотношение в образце (4%) увеличивается по сравнению с соотношением для исходной смолы, но уменьшается по сравнению с образцом (6%) и еще более по сравнению с образцом (8%).

Таким образом, можно предположить, что при отверждении из всех возможных реакций конденсации (альдольная и кротоновая конденсации и сшивка через метилольные группы), сшивка смолы в образце (4%) осуществляется преимущественно за счет альдольной конденсации (увеличение количества свободных гидроксильных групп), а в образцах 6% и 8% начинает превалировать сшивка за счет кротоновой конденсации (увеличение количества непредельных групп). Этим можно объяснить и различие в тепловых эффектах, так как кротоновая конденсация имеет больший тепловой эффект по сравнению с альдольной.

Исследование физико-механических свойств (испытания проводились на разрывной машине Zwick Roell Z010) полученных образцов показало следующие результаты: прочность при изгибе лучшие результаты показал образец (8%) – 16,4МПа; предел прочности сжатия - образец (6%) – 28,3 МПа; прочность при растяжении - образец (6%) – 10,7 МПа (с образца (8%) данных получить не удалось).

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSSE-2026-0003).

УДК 539.376:678.742.3

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛЗУЧЕСТИ В ДИСПЕРСНОНАПОЛНЕННЫХ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ КОМПОЗИТАХ

Сараневич Н.Е., Молоканова (Москалюк) О.А.
Балтийский федеральный университет им. И. Канта
E-mail: nikitasar4@yandex.ru

Ключевые слова: полипропилен, углеродные наполнители, ползучесть, релаксация напряжений, линейная вязкоупругость, соотношения Больцмана–Вольтерры, ориентационная вытяжка.

Дисперснонаполненные ориентированные полипропиленовые композиты с углеродными наполнителями находят применение в качестве плёночных нитей и армирующих элементов. Долговечность таких материалов в условиях длительного нагружения определяется процессом ползучести, прямое экспериментальное изучение которого во всём диапазоне концентраций наполнителя, степеней вытяжки и времён нагружения требует значительных ресурсов. Это обусловливает целесообразность построения расчётных моделей на основе данных более доступных релаксационных испытаний.

Цель работы — построение замкнутой математической модели ползучести дисперснонаполненных ориентированных полипропиленовых композитов на основе экспериментальных данных по релаксации напряжений и аппарата линейной наследственной теории вязкоупругости.

В качестве экспериментальной базы использованы результаты А.С. Баланёва (2010) по релаксации напряжений в плёночных нитях из изотактического полипропилена «Бален 01270», наполненного частицами технического углерода П-805Э, углеродных нановолокон VGCF-H и многостенных углеродных нанотрубок CTube-100 при различных массовых концентрациях и степенях ориентационной вытяжки. Установленная инвариантность релаксационного модуля относительно уровня заданной деформации в диапазоне 0,4–1,2% подтверждает линейный характер вязкоупругого поведения и обосновывает применимость интегральных соотношений Больцмана–Вольтерры.

Методическую основу модели составляет логарифмическая аппроксимация релаксационного модуля, параметры которой зависят от типа наполнителя, его концентрации и степени вытяжки. Переход к функции податливости выполнен через связь ядер релаксации и ползучести в пространстве изображений Лапласа. Показано, что при характерных для исследуемых композитов значениях относительной скорости релаксации функция податливости с достаточной точностью описывается логарифмическим законом того же вида, что обеспечивает инженерную форму модели для расчёта деформации при постоянном напряжении.

Зависимость параметров модели от структурных факторов представлена полиномиальной аппроксимацией экспериментальных данных. Выявлены качественно различные тенденции: для нанотрубок начальный модуль монотонно возрастает с ростом концентрации (армирующее действие), для технического углерода и нановолокон при концентрациях свыше 10% наблюдается его снижение вследствие разрыхления надмолекулярной структуры; для всех систем рост степени вытяжки приводит к ориентационному упрочнению. Анизотропия ориентированного композита учтена тензорным обобщением модели в рамках трансверсально-изотропной симметрии.

Сформулированы границы применимости модели: уровень напряжения ниже предела линейной вязкоупругости (для полипропиленовых композитов 30–50% от предела прочности), времена экстраполяции не более трёх порядков относительно длительности эксперимента, температурный диапазон ниже половины температуры плавления. При выходе за указанные границы рекомендовано использование степенного члена (модель Финдли) либо растянуто-экспоненциальной функции Кольрауша–Вильямса–Уоттса. Предложен алгоритм идентификации и верификации модели, включающий определение параметров релаксации методом наименьших квадратов, пересчёт параметров податливости и независимый эксперимент на ползучесть.

Построенная модель обеспечивает прогнозирование деформации ползучести полипропиленовых композитов на основе релаксационных данных без проведения длительных испытаний на ползучесть для каждой комбинации структурных параметров. Дальнейшее развитие работы связано с экспериментальным определением поперечных компонент тензора податливости и учётом нелинейных эффектов при напряжениях, превышающих предел линейной вязкоупругости.

УДК 678

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЭКСТРУЗИИ НА КАЧЕСТВО ФИЛАМЕНТА ИЗ СОПОЛИМЕРА ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНОМ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

Селиванова Е.С.[1], Больбасов Е.Н.[1], Бузник В.М.[2]
[1] *Национальный исследовательский Томский политехнический университет*
[2] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН*
E-mail: ess01@tpu.ru

Ключевые слова: аддитивные технологии, фторопласты, экструзия.

Большинство промышленных отраслей внедряют аддитивные технологии, заменяя традиционные методы обработки материалов. Это обусловлено экономией материала, быстрым прототипированием и возможностью кастомизации. Рынок филаментов расширяется, но обычные полимеры подходят не для всех отраслей, поэтому перспективным классом материалов для 3D-печати стоит рассматривать фторполимеры. Особый интерес представляет сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (ТФЭ-ГФП), обладающий уникальными свойствами: термостойкость - от -200 °С до +200 °С; исключительная устойчивость к агрессивным средам; низкий коэффициент трения, высокая биологическая совместимость.

Несмотря на выдающиеся эксплуатационные характеристики, переработка сополимера ТФЭ-ГФП в филамент связана с технологическими трудностями. Ключевым параметром является температура экструзии, которая должна поддерживаться в узком температурном диапазоне. Отклонение от оптимального диапазона может привести к недостаточной пластификации, неравномерности и шероховатости поверхности материала при заниженной температуре. Повышенная температура переработки фторопласта будет приводить к чрезмерной текучести, термической деструкции и потери механических свойств. В связи с этим требуется обоснованный подбор режимов экструзии, обеспечивающий соответствие филамента ГОСТ 59100-2020 «Пластмассы. Филаменты для аддитивных технологий».

Таким образом, целью данной работы является разработка филамента из сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом, который будет удовлетворяет всем нормируемым показателям ГОСТ 59100-2020. В рамках достижения поставленной цели необходимо исследовать образцы филаментов, полученных при различных температурных диапазонах переработки, выявить оптимальный температурный диапазон переработки материала и выполнить анализ термической деструкции сополимера ТФЭ-ГФП. методом ИК- и UV-Vis-спектроскопии.

В ходе выполнения работы было получено 5 образцов филамента из сополимера ТФЭ-ГФП, которые экструдировались при разных температурных режимах по зонам:
1 образец: I зона – 255 °С, II зона – 275 °С, III зона – 82 °С;
2 образец: I зона – 285 °С, II зона – 295 °С, III зона – 85 °С;
3 образец: I зона – 315 °С, II зона – 325 °С, III зона – 89 °С;
4 образец: I зона – 345 °С, II зона – 365 °С, III зона – 98 °С;
5 образец: I зона – 375 °С, II зона – 385 °С, III зона – 102 °С.

При исследовании результатов экструзии образца № 1 видны регулярные трещины, что обуславливается недоэкструзией материала. Образец № 2 был прозрачным, гладким и без явных дефектов. Образец № 3 имел неравномерную и шероховатую поверхность. Образец № 4 имел высокую текучесть расплава, что сказалось на диаметре, который меньше 1,75 мм. Образец № 5, как и образец № 4 имел высокую текучесть расплава, диаметр меньше 1,75 мм, однако в процессе экструзии появлялись пузыри в нити. Для выявления признаков термической деструкции фторполимера были проведены ИК-спектроскопия и UV-Vis.

ИК и UV-Vis спектроскопия показала полное отсутствие изменений при исследовании всех образцов, о чем свидетельствовало отсутствие в спектрах новых полос поглощения и их сдвигов по сравнению с материалом, не подвергающимся экструзии. Учитывая, что ИК-спектры и UV-Vis не зафиксировали изменений химической структуры сополимера ТФЭ-ГФП, то можно утверждать, что использованные режимы экструзии (включая превышение кратковременного верхнего предела 260 °С в I и II зонах) не вызывают термической деструкции материала. Отсутствие желтизны, новых полос в спектрах и признаков окисления подтверждает стабильность полимера в данных условиях.

Таким образом, в ходе выполнения работы был получен филамент, соответствующий требованиям ГОСТ 59100-2020 «Пластмассы. Филаменты для аддитивных технологий», доказано отсутствие термической деградации при переработке сополимера ТФЭ-ГФП и определен оптимальный температурный режим по зонам: I зона – 285 °С, II зона – 295 °С, III зона – 85 °С. Сополимер ТФЭ-ГФП сохраняет структуру, характерную для исходного материала, что согласуется с известной высокой термостабильностью фторсодержащих сополимеров.

УДК 678.742:628.477.6:66.097.3:553.61

ПЕРЕРАБОТКА ПЛАСТИКОВЫХ ОТХОДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА В ЖИДКОЕ УГЛЕВОДОРОДНОЕ СЫРЬЕ

Фурда Л.В., Смальченко Д.Е., Тарасов И.А., Мигулина Е.Е., Головин С.Н., Тарасенко Е.А., Селиверстов Е.С., Кокошкина О.В., Лебедева О.Е.
Белгородский государственный национальный исследовательский университет
E-mail: furda@bsuedu.ru

Ключевые слова: полипропилен, термокаталитическая деструкция, пластиковые отходы, жидкие углеводороды.

Переработка бытовых и промышленных полимерных отходов с получением углеводородного сырья в качестве целевых продуктов является одной из перспективных технологий. Она решает двойную задачу: сокращение загрязнения окружающей среды пластиком и получение альтернативных источников топлива либо сырья для органического синтеза. Наиболее привлекательной представляется возможность направленного регулирования состава целевых продуктов с использованием катализаторов на основе природных алюмосиликатов.

В качестве объектов исследования были выбраны одноразовые полипропиленовые стаканы артикул 170-0022 (ООО «Стандарт Пластик Групп») (далее ПП). Для приготовления катализаторов использовали образцы глин месторождений России: каолин обогащенный месторождения Ковыльное Оренбургской обл. (ООО «ЛБМ-Светлое) (далее КО); бентонит месторождения Зырянское Курганской обл. (ООО «Бентонит Кургана») (далее БК), иллит (далее ИЛ). Образцы катализаторов исследовали методами СЭМ (Quanta – 200 3D фирмы FEI), РФА (Rigaku SmartLab с высокоскоростным детектором D/TEX ULTRA), ИКФС, БЭТ (TriStar II 3020 фирмы Micromeritics), а также индикаторным методом Гаммета по адсорбции одноосновных красителей различного состава (DR6000 «Hach Ultra Analytics»).

Эксперименты по деструкции полипропилена проводили с использованием реактора проточного типа, где полимер и катализатор находились в неподвижном слое в токе аргона (скорость потока 4800 $см^3$/ч) при постепенном подъеме температуры в интервале 300-450°С со скоростью нагрева 10°С/мин и последующем термостатировании при температуре 450°С. Реакционную смесь готовили механическим смешиванием предварительно расплавленного ПП при 150–180 °С и порошка катализатора до однородного состояния и оставляли на 1 час при комнатной температуре. Массовое соотношение ПП: глина составляло 1:1. На выходе из реактора была установлена приемная колба для сбора жидких продуктов. Приемник взвешивался до и после эксперимента. Газообразные продукты деструкции не собирали и не идентифицировали. Эксперимент продолжали до прекращения выделения жидких продуктов. Выход жидких продуктов рассчитывали как отношение массы жидких продуктов к массе исходного полипропилена (% масс.).

Жидкие продукты термокаталитической деструкции полимеров исследовали методом газожидкостной хроматографии (Agilent 7890A с пламенно-ионизационным детектором, колонка HP-5ms), а также спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C (Agilent 400-MR «Agilent Technologies»).

Согласно полученным результатам, все исследуемые катализаторы способны осуществлять деструкцию полипропилена в жидкие продукты. Наибольший выход целевых продуктов был получен на образцах БК и ИЛ и составил 79 масс.%. На образце КО выход составил 38 масс.%.

Анализ катализатов методом газожидкостной хроматографии показал, что для образца, полученного в присутствии БК, отмечен широкий спектр соединений различного углеродного состава C_6-C_{15}, причем по относительному содержанию превалируют углеводороды состава C_7-C_{10}. В свою очередь для катализатов, полученных на образцах КО и ИЛ, отмечена схожесть хроматограмм, и регистрируются соединения состава C_{12}-C_{24} с высоким содержание C_8 и C_9. Согласно результатам анализа спектров ЯМР, ^{1}H и ^{13}C катализаты представляют сложную смесь алифатических углеводородов, содержащих как ненасыщенные, так и насыщенные связи, с преобладанием последних.

Полученные продукты термокаталитической деструкции пластиковых отходов полипропилена на недорогих и доступных катализаторах могут найти применение в качестве сырья для нефтехимии.

Благодарность
Исследование выполнено в рамках ГЗ FZWG-2026-0007 "Изучение основ химической переработки вторичных пластиков в ценные химические компоненты (мономеры, вторичную нафту, другие органические соединения)".

УДК 54.057

СИНТЕЗ N, N′ - МЕТИЛЕНБИСАКРИЛАМИДА НА ОСНОВЕ ПРИНЦИПОВ «ЗЕЛЕНОЙ ХИМИИ»

Сенюгина Д. Г., Ладилова Н.Ю., Корниенко П.В.
НИИ химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом
E-mail: dasasenugina@gmail.com

Ключевые слова: N, N′ - метиленбисакриламид, сшивающий агент, технология получения, оптимизация.

С активным ростом импортозамещения в сфере полимерной промышленности наблюдается устойчивый спрос на водорастворимые сшивающие агенты, к числу которых относится N, N′ - метиленбисакриламид (МБАА). Данное соединение благодаря своей функциональной способности находит широкое применение во многих отраслях промышленности для получения с его участием полимеров, использующиеся в производстве текстиля, кожи, пластиков, клеев, гелей и других материалов.

Традиционно МБАА получают по реакции Маниха путем конденсации молекул акриламида с формальдегидом в водной среде и при ее катализе достаточно большим количеством (10 – 15%) неорганических кислот (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4). Несмотря на простоту данного способа получения мономера к существенным недостатками следует отнести коррозионную активность реакционной среды и значительный расход нерециркулируемого катализатора, что в 2-4 раза удлиняет цикл очистки готового продукта. Поэтому корректировка рецептурных параметров (мольное соотношение исходных реагентов, температура реакции, концентрация катализатора и т.п.) представленного способа получения МБАА в сторону существенного сокращения количества кислотного катализатора позволит не только интенсифицировать саму технологию, но и снизить себестоимость готового продукта.

Установлено, что скорость конденсации акриламида с формальдегидом зависит от температуры синтеза и максимальный выход МБАА (80-90% масс) достигается при температуре реакции 80-85 °С в течение 3 часов. При этом снижение температуры на 10-15 °С замедляет процесс образования мономера с 3 до 8 часов, а увеличение температуры, как и проведение реакции с мольным избытком одного из реагентов – акриламида тоже не является целесообразным решением. Основным технологическим условием, позволяющим значительно снизить концентрацию катализатора (с 10-15 до 1%), является замена водной фазы на неорганическую (бензол, ксилол, циклогексан и др.) с последующим его рециклом. Следует подчеркнуть, что разработанное технологическое решение позволило снизить объемы кислых сточных вод – что является одним из основных критериев «зеленой химии».

Сравнение технических свойств МББА, получаемого в водной и органической средах, показывает, что разработанный способ обеспечивает получение мономера требуемого качества.

Технические показатели МБАА	Условия реакции конденсации акриламида с формальдегидом	
	Среда вода	Среда органический растворитель
Параметры	HCl, от Акриламида 10 - 15%	HCl, от Акриламида 1%
	Температура синтеза 65 °С	Температура синтеза 85 °С
	Время синтеза 8 часов	Время синтеза 3 часа
Внешний вид	Порошок белого цвета	Порошок белого цвета
Массовое содержание основного вещества, %	99,5	99,7
Массовое содержание остаточного акриламида, %	0,5	0,71
Температура плавления, °С	284	296

УДК 678

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, НАПОЛНЕННОГО ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ

Сивцева-Гладкина Н.П., Спиридонов А.М., Охлопкова А.А.
Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова
E-mail: Lan41453@gmail.com

Ключевые слова: политетрафторэтилен, композит, диоксид кремния.

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) широко применяется в узлах трения, однако его низкая износостойкость ограничивает практическое использование. Введение диоксида кремния (SiO_2) различной дисперсности позволяет целенаправленно улучшить трибологические характеристики материала.

В данной работе были использованы SiO_2 двух разных марок «Ковелос» и «Нанопорошок» со средним размером частиц 7 мкм и 8 нм, соответственно. Результаты показали, что при введении до 5,0 мас.% SiO_2 марки «Ковелос» упруго-прочностные свойства повышаются и скорость массового изнашивания снижается в 600 раз по сравнению с ненаполненным ПТФЭ. Композиты с «Нанопорошком» при аналогичной концентрации демонстрируют менее выраженный эффект упрочнения.

Таким образом, данные материалы могут применяться в будущем как антифрикционные материалы в различных узлах трения машин и двигателей и как герметизирующие уплотнители в гидравлических системах.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект №FSRG-2024-0004).

УДК 678

ВЛИЯНИЕ ПАЛЫГОРСКИТА НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Лазарева Н.Н.[1], Капитонова Ю.В. [1], Тарасова П.Н. [1], Васильев А.П.[1], Сидорова Д.Н. [1], Охлопкова А.А. [1], Курзина И.А. [2], Коржова А.Г. [2]
[1] Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова
[2] Томский государственный университет
E-mail: dolguyaana.sidorova@bk.ru

Ключевые слова: политетрафторэтилен, палыгорскит, природные силикаты.

Современное материаловедение сталкивается с необходимостью создания полимерных композитов, обладающих уникальным сочетанием физико-механических свойств. Одним из наиболее востребованных полимеров в этой области является политетрафторэтилен (ПТФЭ), что обусловлено его исключительной химической стойкостью, широким температурным диапазоном эксплуатации и низким коэффициентом трения. Однако чистый ПТФЭ обладает низкой износостойкостью. При наполнении полимеров широко используются природные силикаты, что обусловлено их уникальными свойствами в сочетании с низкой стоимостью и доступностью. Их использование позволяет создавать композиционные материалы с улучшенными физико-механическими и триботехническими свойствами, благодаря своей структуре и высокой удельной поверхности, при этом снижая себестоимость конечной продукции.

В качестве полимерной матрицы был использован порошок ПТФЭ марки ПН-90 (ГалоПолимер, Россия) со средним размером частиц 90 мкм, а также дисперсный наполнитель - природный палыгорскит (ПГ) Палыгорского месторождения (Урал, Россия) в качестве модификатора. Предварительная подготовка палыгорскита заключалась в дегидратации в сушильном шкафу при 120°С в течение 6 ч. После сушки проводили измельчение в планетарной мельнице Активатор 2s (Активатор, Россия) при режиме ускорения 80 g в течение 120 с. Выбор такого режима механоактивации минерала подобран после получения ряда экспериментальных данных о влиянии режима механоактивации на структуру минерала, проведенных ранее. Смешение компонентов смеси проводили в лабораторном смесителе SM-3 (HT-Machinery, Тайвань). Объемные заготовки композитов изготавливали методом холодного прессования при удельном давлении ΔP = 50 МПа при комнатной температуре с использованием гидравлического пресса GOTECH GT-7014-H10C (Siemens, Тайвань). После прессования заготовки подвергают спеканию в свободном виде в муфельной печи при температуре 375 °С. Охлаждение заготовок осуществляют со скоростью ΔT = 2 °С/мин до комнатной температуры.

Проведено комплексное исследование физико-механических и трибологических свойств, а также процессов формирования надмолекулярной структуры композиционных материалов на основе ПТФЭ, модифицированных минеральным наполнителем - палыгорскитом. Были исследованы составы композитов, содержащих неактивированный и активированный в планетарной мельнице наполнитель. В данной работе разработаны и исследованы композиционные материалы на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) с добавлением ПГ (1, 2 и 5 мас. %).

В отличие от неактивированных силикатов, введение которых приводит к снижению прочностных показателей ПТФЭ, механоактивированный ПГ позволяет сохранить прочность при растяжении на уровне исходного ПТФЭ и значительно повысить относительное удлинение при разрыве на 40-50%. При этом прочность при сжатии во всех композициях остается на уровне исходного полимера. Значительное повышение наблюдается при исследовании трибологических свойств: износостойкость материалов при добавлении механоактивированного палыгорскита максимально увеличивается в 330 раз. Анализ изношенных поверхностей образцов композитов после испытаний на износостойкость методом ИК-спектроскопии свидетельствует об участии компонентов ПКМ и контртела в трибоокислительных процессах. Во всех ИК-спектрах исследуемых композитов зафиксированы полосы поглощения, отвечающие гидрокси- (3600-2500 $см^{-1}$) и карбокси- (1650 и 1435 $см^{-1}$) группам. Проявление одних и тех же пиков свидетельствует о сходном механизме реакций, протекающих на поверхности материала. По результатам исследования на дифрактометре на рентгенограммах композитов зафиксировано увеличение степени кристалличности с ростом содержания наполнителя в композитах. Анализ топографии хрупкого скола композитов методом сканирующей электронной микроскопии показал, что частицы минерального наполнителя выступают центрами кристаллизации, способствуя образованию сферолитной надомолекулярной структуры в полимерной композиции.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке РНФ (проект №25-13-20061).

УДК 678.021

НОВЫЕ ПУТИ К СОЗДАНИЮ СТРУКТУРЫ И ПРОГНОЗИРОВАНИЮ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Симонов-Емельянов И.Д.
МИРЭА - Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова
E-mail: simonov_emelyanov@mirea.ru

Ключевые слова: полимерные композиты, дисперсно-наполненные полимерные композиты.

Дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы (ДНПКМ) занимают ведущее место в области создания новых материалов со специальными свойствами.

Разработаны новые совокупные теоретические положения, позволяющие проводить расчеты параметров, определять типы структур, представить классификацию и прогнозировать заданные свойства ДНПКМ.

Фундаментальной основой для проектирования ДНПКМ с заданным типом дисперсной структуры и свойствами является параметр максимальной упаковки дисперсных частиц наполнителя в объеме (параметр φ_m) и построение полимерной матрицы в монолитном гетерогенном материале.

Приведены расчетные формулы для определения содержания дисперсного наполнителя для каждого типа дисперсной структуры, которые на стадии проектирования составов устанавливают единый подход для проведения исследований ДНПКМ с одинаковым типом структуры.

Установлены количественные связи между параметрами гетерогенной структуры наполнителя и полимерной фазы в ДНПКМ, что позволяет рассматривать их как единую систему.

Впервые представлены универсальные таблицы с параметрами, типами решеток, дисперсных структур и содержанием дисперсного наполнителя для создания ДНПКМ с заданной структурой и свойствами. Впервые показаны универсальные зависимости реологических и электрофизических свойств ДНПКМ в новых координатах, полученные для дисперсных систем с разными наполнителями и полимерными матрицами, а также представлены схемы ДНПКМ со специальными свойствами.

Впервые предлагается новый алгоритм создания ДНПКМ с заданной структурой и свойствами, который позволяет применять цифровизацию к таким системам.

УДК 615.28:648.6

БАКТЕРИЦИДНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ С НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА ЦИНКА

Синицына Т. М., Апрятина К. В.
Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского
E-mail: ts9307040006@gmail.com

Ключевые слова: полигексаметиленгуанидин гидрохлорид, крахмал, наночастицы оксида цинка, плёночные материалы.

Современные вызовы в области здравоохранения и сельского хозяйства связанные с глобальной проблемой антимикробной резистентности, требуют интенсивного поиска новых путей борьбы с лекарственно-устойчивыми штаммами бактерий. В связи с этим чрезвычайно актуальна разработка инновационных антимикробных композиций для различных сфер применения: в качестве основы для пищевой упаковки, антисептических средств или пропиток для подстилок сельскохозяйственных животных и птиц. Современные бактерицидные препараты часто недостаточно эффективны, обладают высокой стоимостью, неудобством в применения, а также, что более важно, токсичны или неэкологичны, что не соответствует растущему запросу на биоразлагаемые и безопасные материалы.

В настоящем исследовании компоненты для композиции были выбраны по принципу комплементарности функциональных свойств и биобезопасности. Полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГ-ГХ) интересен как полимер с широким спектром антибактериального действия, охватывающим грамположительную и грамотрицательную микрофлору, а также некоторые грибки и вирусы. Крахмал был выбран благодаря своим высоким биосовместимым и сорбционным свойствам, нетоксичности и биоразлагаемости, а также наличию возобновляемых сырьевых источников. Однако следует отметить, что по отдельности оба полимера не проявляют достаточных плёнкообразующих свойств, что ограничивает их использование в виде бактерицидных покрытий и делает актуальной разработку их композиции, потенциально способной к образованию плёночных покрытий с пролонгированным высвобождением активного агента.

Для синергетического усиления антимикробных свойств, в том числе в отношении резистентных штаммов, и одновременного улучшения барьерных, термических и механических характеристик пленок в состав композиции были введены наночастицы оксида цинка (НЧ-ZnO).

Цель работы – синтез бактерицидных композиций на основе крахмала, ПГМГ-ГХ и НЧ-ZnO; получение пластичных плёнок на их основе и изучение их физико-химических характеристик.

При получении композиции предварительно растворяли крахмал в горячей воде, тем самым, подвергая его процессу желатинизации, затем в систему вводили ПГМГ-ГХ. Композиции модифицировали сшивающими агентами (формальдегид, глицедилметакрилат) и пластификатором (глицерин) для получения лучших по прочностным и эстетическим характеристикам плёнок, которые, в свою очередь, получали методом полива. Максимальная прочность на разрыв для пленок на основе композиции (6% ПГМГ-ГХ, 3% крахмал, 1,2% глицерин, 0,6% глицидилметакрилат, 0,52% НЧ-ZnO по массе) составила 6 МПа при относительном удлинении – 6%.

Композиции были исследованы при помощи инфракрасной спектроскопии, рентгено-фазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии. Размер НЧ-ZnO в плёнках по результатам сканирующей электронной микроскопии составил от 200 до 300 нм; по результатам динамического светорассеяния в растворах – от 0,1 до 10 нм.

Бактерицидные свойства плёнок были изучены диско-диффузионным методом на патогенных бактериях – *Staphylococcus aureus* и *Pseudomonas aeruginosa*. Полученные значения диаметров зон ингибирования — 26 и 16 мм соответственно — убедительно свидетельствуют о высокой степени антимикробного воздействия разработанных композиций и их эффективности в отношении как грамположительных, так и грамотрицательных патогенов, включая микроорганизмы с выраженными механизмами резистентности.

Предложенная композиция может рассматриваться как перспективная альтернатива современным антимикробным покрытиям в сферах, где критически важны как безопасность, так и минимизация нагрузки на окружающую среду.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

УДК 678.8

ПОЖАРОБЕЗОПАСНЫЙ СТЕКЛОПЛАСТИК НА ОСНОВЕ НОВОГО РАСПЛАВНОГО ЭПОКСИФЕНОЛЬНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

Скурихина Д.Н., Долгов Э.Ю., Курносов А.О., Сарычев И.А., Серкова Е.А., Боченков М.М.
НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ
E-mail: lab610@viam.ru

Ключевые слова: растворное связующее, расплавное связующее, полимерные композиционные материалы, стеклопластики, интерьерные материалы, интерьеры авиационной техники.

Требования к пожарной безопасности материалов, применяющихся в авиационной технике, начали активно внедряться в 1970-1990-х в связи с проведением анализа катастроф того времени, показавшего ключевую роль пожара, дымообразования и токсичных продуктов горения в гибели пассажиров. Введение нормативов по горючести (1974 г.), дымообразованию и токсичности (1984 г.), а также тепловыделению (1994 г.) стимулировало разработку материалов на новых полимерных связующих растворного типа в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ. В 1970–1980-х годах созданы эпоксиизоцианатное связующее (ЭП-2МК), в 1980–1990-х — эпоксидное (ЭДТ-69Н), в 1990–2020-х — фенольные (ФП-520, РС-Н,
ВСФ-16М). В настоящее время ведётся разработка полимерных расплавных связующих, включая эпоксидное связующее марки ВС-77 и эпоксифенольные композиции нового поколения.

Выбор фенолформальдегидной матрицы обусловлен термостойкостью и наличием высокого выхода коксового остатка при пиролизе, однако вследствие поликонденсационного механизма отверждения с выделением летучих низкомолекулярных продуктов и образования жесткоцепной сетки с большим количеством пор, такие полимерные матрицы обладают низкими физико-механическими характеристиками, а пропитка армирующих наполнителей расплавным методом практически невозможна. В настоящее время растворная технология пропитки армирующего наполнителя фенолформальдегидными связующими используется повсеместно, ввиду простоты технологического процесса и низкой стоимости оборудования, однако использование органических растворителей в процессе пропитки приводит к повышенной пористости изготовленных изделий и требует проведения специальных мероприятий в области охраны труда из-за их токсичности.

Эпоксидные матрицы отверждаются по механизму полиприсоединения или полимеризации, без выделения летучих низкомолекулярных веществ, с образованием монолитной гетероцепной трехмерной сетчатой структуры, которая определяет её высокие адгезионные и физико-механические свойства. Однако высокое содержание насыщенных алифатических фрагментов в составе эпоксидной матрицы способствует высокой горючести конечного материала и требует введения в неё антипиренов, снижающих физико-механические характеристики материала. Пропитка армирующих наполнителей эпоксидными связующими возможна по расплавной технологии пропитки, обеспечивающей высокую стабильность массовых характеристик препрега, снижение разброса физико-механических характеристик ПКМ, повышение культуры на производстве, но в то же время для использования данного метода необходимо увеличенное время жизнеспособности связующего, обеспечивающее технологичность переработки.

Разработка расплавного эпоксифенольного связующего позволит получить материал, отверждающийся по механизму конденсации и полиприсоединения с образованием сшитой полимерной структуры, обеспечивающей сохранение коксового остатка более 60 % с более гибкой молекулярной структурой, что позволит найти оптимальный баланс между пожаробезопасными свойствами материалов на основе фенолформальдегидных связующих и физико-механическими свойствами материалов на основе эпоксидных связующих.

В качестве объектов исследования соответствия образцов требованиям НЛГ-25 выбраны стеклопластик ВПС-39П на основе фенолформальдегидного связующего РС-Н и стеклянной ткани на полых волокнах марки Т-15(П), стеклопластик ВПС-76/Т-15(П) на основе негорючего эпоксидного связующего ВС-77 и стеклянной ткани на полых волокнах марки Т-15(П) и стеклопластик на основе разрабатываемого эпоксифенольного связующего и стеклянной ткани на полых волокнах марки Т-15(П). Испытания проводились на толщинах 0,3 мм и 0,9 мм, определялось значение тепловыделения по ГОСТ Р 57928-2017, горючести по ГОСТ Р 57924-2017, дымообразования по ГОСТ 24632-81.

По результатам проведения испытаний было установлено, что требованиям НЛГ-25 для самолетов транспортной категории в части горючести и дымообразования удовлетворяют все представленные образцы, в части тепловыделения образцы стеклопластика ВПС-76/Т-15(П) при толщине 0,9 мм превышают норму по средней пиковой интенсивности тепловыделения и среднему полному тепловыделению.

Показатели горючести, дымообразования и тепловыделения стеклопластиков на основе фенолформальдегидного и разрабатываемого эпоксифенольного связующих показали более высокие результаты по сравнению с стеклопластиком на основе эпоксидного связующего.

УДК: 547.5: 66.095.1

СИНТЕЗ И ОЧИСТКА КАРКАСНОГО МЕТАКРИЛАТНОГО МОНОМЕРА НА ОСНОВЕ НОРБОРНАНКАРБОЛАКТОНА ДЛЯ ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЫ ФОТОРЕЗИСТА

Смирнов А.С., **Сидельцев М.Е., Кузнецов И.Е., Аккуратов А.В.**
Федеральный исследовательский центр химической физики РАН
E-mail: aleksa-smr@mail.ru

Ключевые слова: мономеры, реакция Дильса-Альдера, 5-метакрилоилокси-2,6-норборнанокарболактон.

Фотолитография является основным методом производства большинства микропроцессоров и интегральных микросхем. Ключевым материалом в данном процессе выступают фоторезистивные композиции, включающие полимерную матрицу и фотогенератор кислоты. На территории Российской Федерации отсутствуют развитые сырьевая и производственная базы, обеспечивающие получение полимеров фоторезистивного назначения и соответствующих мономеров. Таким образом становится актуальной задача подбора и оптимизации масштабируемых методик синтеза мономеров, в частности производных норборнанкарболактона. Эти соединения, содержащие одновременно жесткие алифатические циклы, отвечающие за химическую устойчивость, и полярную лактоновую группу, обеспечивающую лучшую растворимость и адгезию к подложке, являются перспективной основой для создания полимерных фоторезистов. К тому же, жесткость конденсированной трициклической структуры не только придает полимеру достаточную стойкость к травлению, но и его гидрофобные свойства умеренно снижают сродство лактоновых участков к жидкому проявителю, предотвращая тем самым набухание вследствие чрезмерного проникновения проявителя и улучшая качество литографического рисунка .

В рамках исследования была поставлена цель разработать доступный и масштабируемый метод синтеза и очистки 5-метакрилоилокси-2,6-норборнан карболактона. Основной акцент был сделан на поиске синтетического маршрута, который исключает использование дорогостоящих реагентов и катализаторов. В основе предложенного подхода лежала реакция Дильса-Альдера между циклопентадиеном и акриловой кислотой при пониженных температурах, что позволило получить 5-норборнен-2-карбоновую кислоту с распределением по изомерам эндо:экзо – 3:1. При этом на последующих стадиях экзо-изомер не вступает в реакцию, что позволило не разделять изомеры на данной стадии.

Следующим шагом стало получение 5-гидроксинорборнан-2,6-карболактона. Данный этап заключался в эпоксидированиии 5-норборнен-2-карбоновой кислоты пероксидом водорода в присутствии муравьиной кислоты и сульфита натрия до 5,6-эпоксинорборнан-2-карбоновой кислоты, с последующей лактонизацией метанолом и карбонатом калия до 5-гидроксинорборнан-2,6-карболактона. Полученный карболактон обладал высокой степенью чистоты, что позволило использовать его на следующей стадии без дополнительной очистки.

Последняя стадия заключалась в ацилировании полученного соединения с помощью метакрилоил хлорида в присутствии органического основания и последующей очистке целевого продукта перекристаллизацией из этилацетата.

В результате работы разработана схема синтеза 5-метакрилоилокси-2,6-норборнанкарболактона, позволяющая получать продукт с чистотой более 99% после очистки. Маршрут основан на использовании доступного сырья и приемлемых для масштабирования методов очистки. Предложенный синтетический подход представляет собой важный шаг в направлении импортозамещения в микроэлектронной промышленности и создаёт предпосылки для организации отечественного производства специализированных мономеров для фоторезистов.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 25-93-28005).

УДК 541.68

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СШИТОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

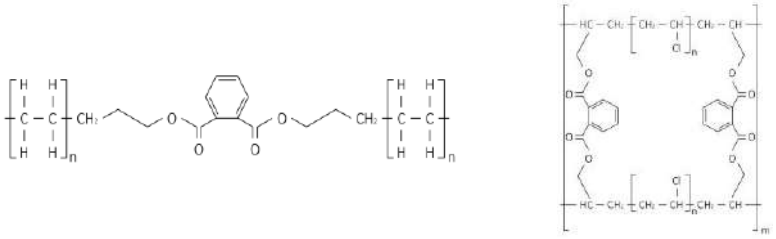
Соколов И.Р., Шульпина А.Д., Ладилова Н.Ю., Корниенко П.В.
НИИ химии и технологии полимеров им. акад. В.А. Каргина с опытным заводом
E-mail: rusgamegrande@gmail.com

Ключевые слова: винилхлорид, диаллилфталат, суспензионная сополимеризация, поливинилхлорид, физико-механические характеристики.

Суспензионный поливинилхлорид является одним из самых востребованных полимеров на мировом рынке. С его помощью производят оплетки проводов, оконные рамы, детали промышленных машин и автомобилей, медицинское оборудование и множество других продуктов мирового рынка. В связи с огромным ассортиментом продукции, в которой применяется поливинилхлорид, постоянно ведутся научные разработки способов его получения с различными физико-механическими характеристиками.

Стандартная технология получения суспензионного поливинилхлорида включает полимеризацию винилхлорида в водной фазе в присутствии стабилизирующих и инициирующих добавок. Модификации свойств готового продукта возможна за счет получения сополимеров винилхлорида с бифункциональными сомономерами, такими как: диаллилфталат, диметакрилатэтиленгликоль, диаллилмалиат и др.

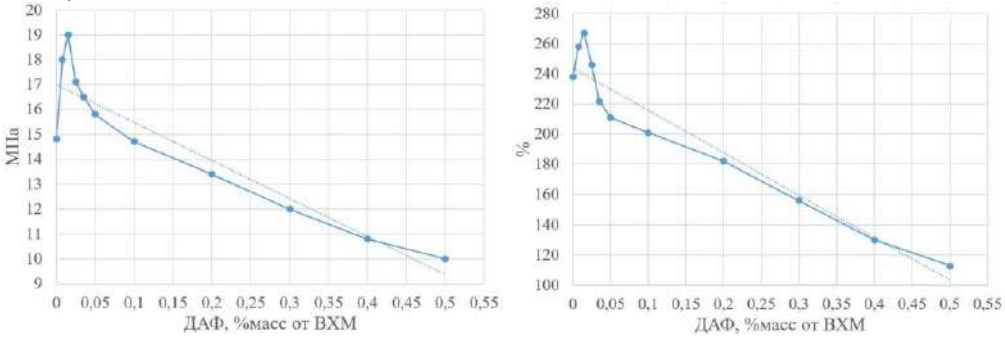
Так, при сополимеризации винилхлорида с диаллилфталатом образуется сополимер с измененной структурой макромолекулы. Частица полученного полимера имеет две структурные фракции – золь и гель (рисунок 1). Массовая доля гель фракции напрямую зависит от концентрации сшивающего агента.



А Б

Рисунок 1. Структурная формула линейной (золь) и сшитой (гель) макромолекулы сополимера ПВХ-ДАФ.

Степень сшивки макромолекулы поливинилхлорида диаллилфталатом влияет на физико-механические характеристики изделий, что наглядно продемонстрировано в виде линейных зависимостей (рисунок 2).



А Б

Рисунок 2. Зависимость прочности при растяжении (А) и относительного удлинения при разрыве (Б) переработанного полимера в пленку от концентрации диаллилфталата.

Показано, что прочностные характеристики полученного из модифицированного диаллилфталатом ПВХ проходят через максимум при концентрации ДАФ равном 0,015%. Необходимо отметить, что при минимальной степени сшивки ПВХ диаллилфталатом (0,0075%), наблюдается увеличение прочностных характеристик относительно не сшитого полимера. Концентрация ДАФ более 0,015% приводит к увеличению массовой доли сшитых макромолекул, что ухудшает физико-механических характеристики в следствии изменения физической структуры частицы полимера. При концентрации сшивающего агента в 0,5% переработанный в пленку ПВХ практически не удлиняется и имеет показатель прочности в 10 МПа против 19 МПа в точке экстремума.

Таким образом, при варьировании степени сшивки поливинилхлорида, путем изменения концентрации сшивающего агента, возможно прогнозирование требуемых прочностных характеристик получаемого изделия.

УДК 678.84

НОВЫЕ ЭПОКСИАКРИЛАТСИЛОКСАНЫ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

Солодяжников А.С.[1], Хорошавина Ю.В.[2,3], Соколов Г.С.[2,3], Ефремова М.А.[2,3]
[1] ООО «Мономер»
[2] ООО «Энамеру»
[3] Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова – филиал Петербургского института ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт»
E-mail: masha-enamery@mail.ru

Ключевые слова: эпоксиакрилатсилсесквиоксаны, γ-глицидоксипропилфенилсилсесквиоксаны, 3D-печать, УФ-отверждение, технология SLA.

Задача представленной работы заключается в разработке технологии и постановке на производство новых эпоксиакрилатсилоксанов, предназначенных для 3D-печати и отверждаемых УФ-излучением. Сами силоксаны обладают такими уникальными свойствами как низкая температура стеклования, низкая поверхностная энергия, прозрачность для видимого и ультрафиолетового света, устойчивость к воздействию озона, а наличие эпоксиакрилатных радикалов у атома кремния придаст эпоксиакрилатсилоксанам реакционную способность, абсорбционную способность, связующие свойства и т.д. Такое соединение сочетает в себе свойства силиконов и способность акрилатов к быстрому сшиванию.

На первой стадии синтезированы γ-глицидоксипропилфенилсилсесквиоксаны реакцией гидролитической поликонденсации на основе γ-глицидоксипропилтриметоксисилана и фенитриметоксисилана в присутствии щелочного катализатора. Был получен ряд силсесквиоксанов с различным соотношением эпоксидных и фенильных звеньев. Полученные олигомеры обладают молекулярной массой 1500 – 2500 Д и согласно спектрам ЯМР ^{29}Si состоят из напряженных и ненапряженных циклических и линейных структур.

Дальнейшая обработка полученных γ-глицидоксипропилфенилсилсесквиоксанов акриловой кислотой по известным методикам приводит к образованию эпоксиакрилатфенилсилсесквиоксанов.

В качестве катализатора раскрытия эпоксидных групп использовали триэтаноламин. Было установлено, что оптимальным является соотношение 0,5-1,0 массовых частей триэтаноламина на 100 массовых частей эпоксисилоксана. Избыток триэтаноламина приводит к полимеризации реакционной массы и образованию сшитого нерастворимого продукта. При меньшем количестве триэтаноламина не происходит раскрытия всех эпоксидных групп и их полного использования в реакции этерификации, что снижает выход целевого аддукта.

Для предотвращения нежелательной полимеризации акриловой кислоты в качестве ингибитора использовали п-метоксифенол. Было применено насыщение реакционной массы кислородом воздуха вследствие его диффузии в объём реакционной массы при интенсивном перемешивании, потому что п-метоксифенол как ингибитор работает только в присутствии кислорода, который переводит его в активную форму, способную эффективно «гасить» радикалы.

Из анализа ЯМР ^{1}H спектров следует, что после присоединения акриловой кислоты по эпоксидным группам эпоксидные циклы раскрываются, а сохранение сигналов винильных протонов свидетельствует об отсутствии процесса полимеризации кислоты в условиях синтеза и её участии исключительно в реакции присоединения к эпоксидным группам.

Было проведено УФ-отверждение синтезированных эпоксиакрилатфенилсилсесквиоксанов в тонком слое в присутствии инициатора - 2,2-диметокси-2-фенилацетофенона. УФ-спектр полученных эпоксиакрилатсилоксанов имеет только один пик поглощения при 208 нм, относящийся к двойной связи. Такая структура не будет экранировать процесс поглощения инициатором ультрафиолетового излучения с образованием свободных радикалов. Поэтому эпоксиакрилатфенилсилсесквиоксаны показали высокую скорость фотополимеризации в присутствии выбранного фотоинициатора.

Были проведены исследования ИК-спектров отвержденной и неотвержденной пленок полученных соединений. При сравнении видно, что на обеих кривых присутствуют характеристические сигналы связей Si-O (1100 см$^{-1}$) и COO (1272 см$^{-1}$), а также отсутствует полоса поглощения при 910 - 915 см$^{-1}$ - деформационные колебания оксирановой группы. Но на второй кривой присутствуют полосы поглощения при 1625, 1610 и 930 см-^{1}, являющиеся характеристическими частотами поглощения ненасыщенных двойных связей акриловой кислоты, на первой кривой они полностью отсутствуют.

Полученные эпоксиакрилатолигоорганосилсесквиоксаны были протестированы в качестве компонентов базовой фотоотверждаемой композиции для печати. Тесты показали, что полученные образцы обладают высокой детализацией, что свидетельствует о возможности использования композиции на основе разработанных материалов для получения прецизионных изделий по технологии SLA (stereolithography apparatus).

УДК 678

ИССЛЕДОВАНИЕ PET-RAFT ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОРФИРИНОВ

Сорокин А.Е., Власова А.О., Зайцев С.Д.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
E-mail: alexandrsor2003@gmail.com

Ключевые слова: PET-RAFT полимеризация, порфирины, ZnTPP, тритиокарбонаты, дитиокарбаматы.

PET-RAFT полимеризация — это метод контролируемой радикальной полимеризации, в которой совместно с агентом обратимой передачи цепи используется фотокатализатор. При действии света фотокатализатор вступает во взаимодействие с RAFT-агентом, что приводит к формированию радикалов и инициированию процесса полимеризации. Таким образом RAFT-агент выступает и в качестве инициатора, и участвует в повторяющихся актах обратимой передачи цепи, обеспечивающих линейный рост молекулярной массы с увеличением конверсии. Поскольку большинство RAFT-агентов подвергаются фотолизу при действии УФ-излучения, интерес представляет проведение процесса полимеризации в видимой области спектра.

Целью данной работы является исследование PET-RAFT полимеризации активных мономеров в присутствии тетрафенилпорфирин цинка ZnTPP в качестве фотокатализатора и RAFT-агентов различного строения.

Полимеризация проводилась в растворе диметилсульфоксида (ДМСО), в соотношении:
V(M):V(DMSO)=1:1 [M]:[RAFT]:[ZnTPP]=[200]:[1]:[0.01].

Линейный характер зависимости конверсии от времени в полулогарифмических координатах (рис.1) свидетельствует о первом порядке реакции полимеризации по мономеру. Наибольшая степень превращения наблюдается при использовании зеленого света. Также инициирование с использованием ZnTPP в области зеленого и желтого света является более эффективным, чем с использованием ДАК(0.001 М) при Т=80°С.

Также в данной работе была изучена полимеризация стирола с использованием ZnTPP в качестве фотокатализатора в присутствии pH-переключаемых RAFT-агентов дитиокарбаматного типа в протонированной и нейтральной форме последнего. Протонирование агента осуществляется введением в систему сильной протонной кислоты (трифторуксусной) в количестве, эквимолярном RAFT-агенту. Использование протонированной формы позволяет достигать более глубоких степеней превращения и бо́льших значений среднечисловой молекулярной массы. Зависимости конверсии от времени в полулогарифмических координатах и среднечисловой молекулярной массы от конверсии имеют линейный характер, что подтверждает первый порядок реакции по мономеру и свидетельствует о контроле над процессом полимеризации.

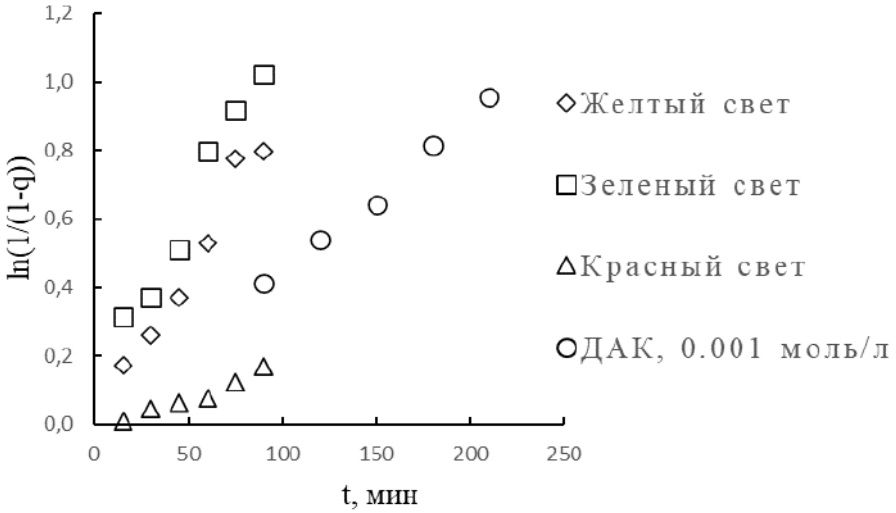


Рисунок.1. Зависимость конверсии от времени в полулогарифмических координатах при полимеризации ММА в различных условиях

УДК 54.067

ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ RAFT-ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Степанов К.Н., Власова А.О., Зайцев С.Д.
ННГУ им. Н.И. Лобачевского
E-mail: skirillchem@gmail.com

Ключевые слова: RAFT-полимеризация, кумилдитиобензоат, флуоресцеин, метилметакрилат.

RAFT-полимеризация в настоящее время является одним из наиболее распространённых методов псевдоживой радикальной полимеризации, позволяющим осуществлять синтез полимеров с контролируемой молекулярной массой, узким молекулярно-массовым распределением и заданной архитектурой. Ключевыми преимуществами данного подхода являются отсутствие необходимости использования металлических катализаторов, высокая толерантность к функциональным группам, широкий спектр совместимых мономеров, а также возможность проведения процесса в мягких условиях, включая водные и органические среды.

Особый интерес представляет фотоиндуцированная RAFT-полимеризация (PET-RAFT – англ. photoinduced electron/energy transfer reversible addition-fragmentation chain transfer), в которой инициирование и рост полимерных цепей осуществляется при участии света. Данный подход позволяет реализовать пространственно-временной контроль процесса полимеризации за счёт возможности её точного включения и выключения посредством регулирования источника излучения. Это обеспечивает получение полимеров с узким молекулярно-массовым распределением даже при высоких степенях превращения мономера, а также открывает возможности для синтеза сложных макромолекулярных архитектур и градиентных структур.

В фотоиндуцированных системах RAFT-агенты могут участвовать в фотохимических процессах, включая фотолиз, однако наиболее эффективный механизм реализуется через фоторедокс-катализ с участием внешнего фотокатализатора. В данном случае свет переводит фотокатализатор в возбужденное состояние, которое далее участвует в процессах переноса электрона или энергии, приводя к генерации активных радикальных частиц.

В последние годы значительное внимание уделяется использованию органических фотокатализаторов в качестве альтернативы традиционным металлокомплексным системам. Это обусловлено их низкой стоимостью, доступностью, экологической безопасностью и сниженной токсичностью. Органические красители, такие как флуоресцеин (Fl), эозин и родаминовые производные, обладают высокой эффективностью в реакциях фоторедокс-катализа благодаря их способности поглощать видимый свет и формировать долгоживущие возбужденные состояния, участвующие в переносе электрона.

В данной работе исследовано влияние флуоресцеина как фотокатализатора на поведение кумилдитиобензоата (CDB) в условиях облучения синим светом при RAFT-полимеризации метилметакрилата (MMA). Полимеризация проводилась в растворе диметилформамида (DMF) при объёмном соотношении V(MMA):V(DMF) = 1:1. Молярное соотношение компонентов составляло [MMA]:[CDB]:[амин]:[Fl] = 300:1:1:0.01, где амин использовался в качестве вспомогательного восстановителя.

Установлено, что кумилдитиобензоат подвергается фотолизу в области синего света. Данный эффект существенно усиливается в присутствии системы «флуоресцеин–триэтиламин», что указывает на реализацию фоторедокс-механизма, включающего перенос электрона от триэтиламина к флуоресцеину с последующим восстановлением RAFT-агента и образованием активных радикалов. Это приводит к эффективному инициированию полимеризации при сохранении контроля.

Дополнительно установлено, что введение амина приводит к увеличению скорости полимеризации, что связано с повышением эффективности регенерации каталитического цикла и увеличением концентрации активных радикальных частиц.

Полученные полимеры были исследованы методом гель-проникающей хроматографии. Кривые молекулярно-массового распределения демонстрируют унимодальный характер. Значения дисперсности (Đ) составили менее 1.5 в отсутствие амина и менее 1.8 при его добавлении, что указывает на сохранение контролируемого характера полимеризации.

Таким образом, показано, что система на основе флуоресцеина эффективно инициирует фотоиндуцированную RAFT-полимеризацию в синей области спектра, обеспечивая баланс между скоростью процесса и контролем над молекулярно-массовыми характеристиками полимера.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

УДК 621.039

НОВЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА И АНАЛИЗ НАПРАВЛЕНИЙ ПОВЫШЕНИЯ СКОРОСТЕЙ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ КОМПОЗИТНОЙ ЧАСТИ РОТОРОВ ГАЗОВЫХ ЦЕНТРИФУГ

Степанов С.Г.[1, 2], Додонов О.А.[1], Кабанова Ю.С.[1]
[1] «ИВХИМПРОМ»
[2] Ивановский государственный энергетический университет
E-mail: step-sg@mail.ru

Ключевые слова: ротор газовой центрифуги, цилиндрическая композитная часть, расчет предельной скорости вращения, центробежная нагрузка, углеродное волокно.

Газовая центрифуга (ГЦ) — устройство для разделения (сепарации) газов с разными молекулярными массами. Наиболее известны газовые центрифуги для разделения изотопов, в первую очередь для обогащения урана изотопом урана 235 для ядерной энергетики и ядерного оружия. На вращающиеся элементы роторов ГЦ воздействуют огромные центробежные нагрузки, обусловленные высокими скоростями вращения - до 2000 об/с. Цилиндрическая композитная часть роторов современных отечественных ГЦ формуется многослойной намоткой углеродной ровницы с пропиткой эпоксидным связующим.

Производительность ГЦ зависит от её разделительной способности (мощности). Решение проблемы увеличения разделительной способности ГЦ важно не только с точки зрения производства топлива для АЭС, но и для обороноспособности России. Одним из направлений повышения разделительной способности ГЦ является рост скорости вращения ее ротора, для чего необходимо решить проблему увеличения его прочности от воздействия центробежной нагрузки, а также проанализировать основные пути изменения параметров ротора ГЦ, которые бы привели к увеличению скорости его вращения.

В настоящее время в структурах Росатома используется феноменологический конечно-элементный метод расчета роторов ГЦ. При этом не учитывается гетерогенность (неоднородность) материала, ротор условно принимается однородным анизотропным телом, для расчета которого используется метод конечных элементов (МКЭ). Такой подход порождает проблемы, а именно: невозможность подтверждения валидности метода и результатов расчета хотя бы в нескольких узлах конечно-элементной сетки в композитной части ротора, вращающегося со скоростью до 2000 об/с; сложность учета начальных напряжений и деформаций в предварительно напряженной из-за намотки цилиндрической композитной части ротора; невозможность расчета ротора ГЦ и прогнозирования его параметров на стадии его проектирования без изготовления натурного образца; проблем по определению физико-механических характеристик, выбору и обоснованию критериев разрушения и связанной с последними нахождением поверхности прочности композитной части ротора; невозможностью определения натяжения в ровнице, т.к. такой армирующий элемент при феноменологическом подходе отсутствует. В связи с этим возникают вопросы об эффективности используемого феноменологического метода расчета роторов ГЦ на основе МКЭ, а также возникает необходимость развития альтернативных методов расчета этих изделий.

На основе структурной механики и микронеоднородности композита при принятой системе допущений разработаны новые теоретические положения и зависимости для расчета композитной цилиндрической части ротора ГЦ под действием центробежной нагрузки. Используя уравнения равновесия малого элемента углеродной ровницы со связующим *i* - го слоя, были проанализированы состояния равновесия ряда слоев цилиндрической композитной части ротора ГЦ и получены оригинальные, не имеющие аналогов в других работах, уравнения равновесия наиболее нагруженного слоя, предшествующего периферийному, на основе которых были найдены выражения для скоростей и натяжений в ровнице, предельных скоростей ротора ГЦ, обоснована необходимость учета последней (предельная скорость – скорость разрушения армирующих волокон и связующего цилиндрической композитной части ротора ГЦ), выполнен расчет предельной скорости ротора ТС-21 компании “ETC” (Enrichment Technology Company). Полученные новые зависимости справедливы для расчета скоростей и натяжений в армирующей ровнице во всем диапазоне изменения этих параметров. Впервые выполнено качественное исследование поведения цилиндрической композитной части ротора ГЦ под нагрузкой, построены кривые зависимостей натяжений в армирующей ровнице от скорости ротора, предельной скорости ротора от: а) удельной разрывной нагрузки ровницы; б) удельной плотности композита; в) угла наклона витков ровницы; г) геометрической плотности укладки ровницы. Намечены направления и даны обоснованные конкретные предложения по повышению скорости ротора ГЦ, показано, что максимально возможное увеличение скорости ротора ГЦ может быть достигнуто сочетанием нескольких направлений: 1) выбором углеродной ровницы с высокой удельной прочностью на разрыв; 2) снижением удельной плотности композита; 3) минимизацией угла наклона витков намотки; 4) снижением геометрической плотности укладки ровницы. Дана обоснованная рекомендация по замене спирально-перекрестной намотки ровницы с межвитковым зазором спирально-винтовой сомкнутой намоткой. Реализация этих направлений и рекомендаций приведет к существенному росту скоростей ротора ГЦ, а, следовательно, и его производительности.

УДК 621.395.623.32

МОДИФИКАЦИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН γ-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ЛИТИЯ ИЗ МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕЙ

Степанюк А.А., Плиско Т.В., Бурть Е.С., Бильдюкевич А.В.
Институт физико-органической химии НАН Беларуси
E-mail: a.a.stepanyk@gmail.com

Ключевые слова: нанофильтрация, композиционные мембраны, γ-циклодекстрин.

Литий является одним из ключевых стратегических элементов, определяющих современный этап развития высокотехнологичных отраслей промышленности и энергетики. Основными источниками лития являются твёрдые рудные месторождения и природные рассолы. При этом значительная часть мировых запасов лития сосредоточена именно в рассолах, характеризующихся высокой минерализацией и сложным многокомпонентным составом. Это определяет необходимость разработки эффективных методов селективного извлечения лития из таких систем. Среди современных методов наиболее перспективными считаются комбинированные технологии, включающие мембранные процессы, в частности нанофильтрацию, в сочетании с адсорбцией и другими методами доочистки. Мембранные методы позволяют осуществлять разделение на основе различий в размере, заряде и гидратации ионов, обеспечивая гибкость технологических схем и возможность их адаптации к составу конкретных рассолов. В этом контексте разработка новых мембранных материалов с повышенной селективностью по отношению к ионам лития является актуальной научной и практической задачей.

На первом этапе работы были получены ультрафильтрационные мембраны-подложки. Формовочный раствор имеет состав 20% ПС, 0.5% ПВП К-30, 79.5% ДМАА. Мембраны-подложки получали методом инверсии фаз способом мокрого формования. Формовочный раствор наносили на нетканое полиэфирное полотно с использованием щелевой фильеры. Подложку с нанесённым слоем формовочного раствора погружали в осадительную ванну с бидистиллированной водой. Полученную мембрану-подложку отмывали от остаточного растворителя и хранили в ванне с бидистиллированной водой. Далее мембрану-подложку закрепляли на пластиковой основе и наносился слой γ-циклодекстрина из водного раствора методом адсорбции в режиме перемешивания при контакте с селективным слоем мембраны-подложки в течении 1 часа. Исследование транспортных характеристик модифицированных ультрафильтрационных мембран показало, что удельная производительность мембран по воде при ΔP=0,1 МПа плавно снижается с 168 л/м^{2}ч для исходной мембраны до 126 л/м^{2}ч при увеличении концентрации γ-циклодекстрина в модифицирующем растворе с 0,3 масс.% до 5 масс.%. Для оценки задерживающей способности ультрафильтрационной мембраны был использован раствор поливинилпирролидона К30 (ПВП К-30) в воде (3 г/л), с ростом концентрации задерживание увеличивается с 81% для немодифицированной мембраны-подложки до 89% для мембраны, модифицированной раствором с содержанием 5 мас.% γ-циклодекстрина. Модификация γ-циклодекстрином мембраны-подложки повышает гидрофильность поверхности ультрафильтрационной мембраны, контактный угол смачивания снижается с 55±2º до 42±2º. Так же модификация повышает степень шероховатости поверхности мембран.

Следующим этапом было формирование на ультрафильтрационной мембране-подложке и модифицированных мембранах селективного слоя на основе полиамида методом межфазной поликонденсации. Для проведения реакции межфазной поликонденсации использовали 4% раствор пиперазина (ПИП) в воде и 0,24% раствор тримезоилхлорида (ТМХ) в нефрасе в качестве мономеров. Было выявлено, что структура и физико-химические свойства модифицированных мембран отличаются от исходной. Нанесение промежуточного слоя перед формированием селективного полиамидного слоя приводит к образованию более шероховатой поверхности. Было подтверждено, что молекулы γ-циклодекстрина участвуют в реакции образования селективного слоя и приводят к образованию более гидрофильного и более положительного (менее отрицательного) заряженного селективного слоя. Используя метод переноса нейтрального растворённого вещества, был рассчитан средний эффективный размер пор модифицированных нанофильтрационных мембран. Значения определяли при фильтрации растворов ПЭГ 200, 300, 400 и 600 концентрацией 3 г/л. Обнаружено, что с ростом концентрации γ-циклодекстрина в модифицирующем растворе происходило и сужение пор модифицированных мембран. Исследована зависимость фактора разделения от концентрации γ-циклодекстрина в модифицирующем растворе композиционных мембран в процессе нанофильтрации смеси солей сульфата магия и хлорида лития с общей концентрацией 5 г/л и массовым соотношение Mg/Li – 50, 20 и 5. Максимум фактора разделения достигается при концентрации 3% γ- циклодекстрина и соотношением солей 20 – 81.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Национальной академии наук Беларуси, грант №2026-27-215.

УДК 621.791.92-023.5(15)+523.34-36

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ ПРИ ЛУННОМ СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Сторожук И.П., Булкатов Д.П., Хина А.Г., Третьяков И.В., Платонова Е.О., Резник С.В.
МГТУ им. Н.Э. Баумана
E-mail: storozhukip@bmstu.ru

Ключевые слова: полимерные композиты, имитатор лунного грунта, полиэфиримид, полифениленсульфон, полибисмалеимид, горячее прессование, 3D-печать.

Минералонаполненные полимерные композиты с такими дисперсными наполнителями, как мел, тальк, зола, песок, микрокремнезём и др., находят широкое применение в различных отраслях промышленности, в том числе в строительстве, обеспечивая удешевление и упрочнение полимерных материалов, а также повышение их радиационной стойкости и огнестойкости. В качестве полимерных связующих обычно используют относительно дешёвые базовые и конструкционные полимеры (полиэфирные и эпоксидные смолы, полиуретаны, полипропилен, полиэтилентерефталат, алифатические полиамиды). Однако, в условиях лунного строительства, основанном на применении местного грунта реголита, требуется замена традиционных полимерных матриц на более устойчивые к экстремальным факторам космоса (термоциклы от -150 до +150ºС, радиация, световая нагрузка, глубокий вакуум) материалы.

В связи с этим в работе проведена разработка и исследование композитов на базе перспективных тепло-, морозо- и радиационностойких суперконструкционных полимерных матриц, таких как полиэфиримид «Баумид-250» (ПЭИ-250), полифениленсульфон (ПЭС-220), модифицированный полисульфоном полибисмалеимид (ПБИ-15), и имитатора лунного грунта «VI-75» (рецептура ГЕОХИ РАН). Целью исследования являлось создание высоконаполненных реголитных композитных материалов для строительства защитных сооружений на Луне, требующих минимального количества полимерных связующих, доставляемых с Земли. В качестве основных технологий переработки разработанных композитов были выбраны методы горячего прессования и 3D-печати.

Содержание имитатора лунного грунта (без силановой обработки) в композитах, получаемых смешением порошков наполнителя и полимерного связующего, составляло от 50 до 95%мас. Тщательно перемешанные смеси порошков подвергали горячему прессованию (давление от 1 до 5МПа) при 330ºС, в случае ПЭИ-250 и ПЭС-220, и 260ºС для ПБИ-15. В последнем случае композиты после 2-х часовой выдержки в пресс-форме подвергали постотверждению при той же температуре в течение 3 часов. Полученные образцы представляли собой диски диаметром 70мм, толщиной около 4мм и массой 28 грамм.

Наилучшие результаты были получены для композитов на основе ПЭИ-250 с температурой стеклования около 250ºС. При содержании этого связующего 40%мас. композит имеет показатель текучести расплава (ПТР) равный 8 г/10мин. при 370ºС и нагрузке 5кг., образует прочные стренги и потенциально может рассматриваться как материал для 3D-печати строительных конструкций сложной формы на поверхности Луны. Композит состава 90:10%мас. показал прочность при сжатии равную 30МПа, что соответствует прочности кладочного кирпича марки М-300 или пескобетона класса В-30. С учетом того, что сила тяготения на Луне примерно в 6 раз меньше, чем на Земле, такая прочность вполне достаточна для строительства сооружений с поверхностной, как минимум, полуметровой, дополнительной противометеоритной и радиационной защитной засыпкой реголитом. Для композита, содержащего всего 10%мас. связующего, плотность составляет 1,7кг/л, теплопроводность 0,69 Вт/м*К), твердость 86 по Шору Д. Композит, содержащий 7,5%мас. полиэфиримидного связующего, имеет прочность при сжатии 18МПа и представляет меньший практический интерес.

Прочность на сжатие композитов на основе ПЭС-220 с температурой стеклования 220ºС, по сравнению с композитами того же состава на основе ПЭИ-250, примерно на 15% ниже, что, очевидно, связано с его меньшей адгезией к имитатору реголита. Состав 60:40%мас. может перерабатываться через расплав и имеет ПТР равный 1,8г/10мин. при 340ºС и нагрузке 5кг. Композит, содержащий 10%мас. связующего, имеет прочность на сжатие 25 МПа и также представляет интерес для переработки методом прессования на поверхности Луны. Образцы с меньшим содержанием связующего непрочные.

Композиты с модифицированным бисмалеимидным связующим, в отличие от ПЭИ-250 и ПЭС-220, образуют хорошо сформированные, но хрупкие, прессовочные образцы даже при 5%мас. содержании связующего. Прочность на сжатие образца, содержащего 10%мас. связующего, достаточно высокая и составляет 23МПа. Однако, процесс изготовления образцов, а значит и кирпичей или блоков, на Луне будет занимать в несколько раз больше времени, по сравнению с термопластичными связующими.

Разработанные минералонаполненные композиты и их аналоги с другими порошкообразными наполнителями могут представить интерес для применения и на Земле.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке гранта по госзаданию № FSFN-2025-0022.

УДК 678.842

СОДЕРЖАНИЕ КРЕМНЕКИСЛОТНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ В СИЛИКОНАХ: ВЛИЯНИЕ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЭКСТРУЗИИ

Суворова Ю.П.[12], Наумова Ю.А.[1], Ковалева О.В.[2]
[1]*МИРЭА-Российский технологический университет,*
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
[2]*Общество с ограниченной ответственностью «Инновационная фирма «Марк»*
E-mail: yuliassvor13@gmail.com

Ключевые слова: эластомерные материалы, силоксановые базы, кремнекислотный наполнитель, эффект Пейна, вязкость Муни, вулканизация, степень набухания, экструзия.

Работа посвящена исследованию влияния содержания кремнекислотного наполнителя на свойства силоксановых каучуков и технологические параметры их переработки методом экструзии. Актуальность темы связана с тем, что ненаполненные силиконовые каучуки обладают недостаточной механической прочностью, а введение активных наполнителей позволяет повысить модуль упругости, твердость, формоустойчивость экструдата и эксплуатационную стойкость изделий. В патентных материалах по силиконовым композициям SiO_2 также рассматривается как важный усиливающий компонент, применяемый для получения прочных и технологичных эластомерных материалов. Целью работы являлась оценка влияния различной дозировки SiO_2 в метилвинилсилоксановой базе на технологические параметры и поведение материала при экструзии.

Усиливающее действие кремнекислотного наполнителя связано с двумя основными типами взаимодействий: «наполнитель–наполнитель» и «полимер–наполнитель». Частицы SiO_2 способны образовывать в полимерной матрице агрегаты и пространственную сетку, которая повышает жесткость и прочность материала. Одновременно на границе раздела фаз формируется слой, ограничивающий подвижность полимерных цепей и улучшающий передачу напряжения от эластичной матрицы к частицам наполнителя. Современные исследования силика-наполненных силиконовых каучуков подтверждают, что сетка наполнителя и связанный каучук существенно влияют на механические, динамические и демпфирующие свойства материала.

Проведенное исследование привело к следующим выводам:

С увеличением содержания SiO_2 возрастает вязкость по Муни, что связано с ростом доли твердой фазы, усилением контакта между частицами наполнителя и снижением подвижности макромолекул. Для экструзии это означает повышение сопротивления течению и увеличение нагрузки на оборудование, однако одновременно повышается способность экструдата сохранять форму после выхода из фильеры.

Эффект Пейна отражает разрушение и перестройку сетки наполнителя при деформации. Чем выше содержание SiO_2, тем сильнее выражены взаимодействия между частицами наполнителя и тем заметнее нелинейное вязкоупругое поведение смеси. Научные данные показывают, что эффект Пейна связан с морфологией наполнителя, межфазным взаимодействием и содержанием связанного или иммобилизованного каучука.

При оценке вулканизационных характеристик установлено, что увеличение содержания кремнекислотного наполнителя приводит к росту твердости готового материала и изменению оптимума вулканизации. Для силоксановых каучуков, вулканизующихся по аддитивному механизму с применением платинового катализатора, это особенно важно. После выдержки наполненных смесей при комнатной температуре в течение 30 суток вязкость существенно не изменилась, однако увеличился оптимум вулканизации. Вероятно, это связано с самоорганизацией частиц SiO_2 и изменением структуры наполнителя, что может затруднять построение пространственной сшивки в процессе отверждения

Также установлено, что с увеличением содержания SiO_2 снижается степень набухания материала. Это объясняется тем, что наполнитель и межфазный слой ограничивают проникновение агрессивной среды в толщу эластомера и уменьшают подвижность полимерных цепей. Данный эффект особенно важен для изделий, работающих в агрессивных средах, где требуется сохранение формы, прочности и герметичности.

Исследование динамических характеристик показало, что с ростом наполнения увеличиваются динамический модуль упругости и тангенс механических потерь. Это свидетельствует о повышении жесткости материала и увеличении рассеиваемой механической энергии при циклическом деформировании, что положительно влияет на вибропоглощающие свойства силиконовых изделий.

Таким образом, повышение содержания SiO_2 в метилвинилсилоксановой базе приводит к росту модуля упругости, твердости, вязкости Муни, динамического модуля и механических потерь, а также к снижению степени набухания. Однако чрезмерное наполнение может ухудшать перерабатываемость смеси из-за роста вязкости и усиления структурирования. Рекомендуется использовать 30% наполнение.

УДК 678.84

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АКРИЛАТСИЛСЕСКВИОКСАНОВ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

Сумский А.В.[1], Хорошавина Ю.В.[1,2], Соколов Г.С. [1,2], Ефремова М.А. [1,2]
[1] ООО «Энамеру»
[2] Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова – филиал Петербургского института ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт»
E-mail: masha-enamery@mail.ru

Ключевые слова: УФ-отверждение, акрилатсилсесквиоксаны, (акрилоилокси)пропилфенилсилсесквиоксаны, гидролитическая сополиконденсация.

3D-печать - это новая мировая революция в области производства, обладающая уникальной концепцией изготовления изделий без штамповки. Это позволяет достичь структур высокой сложности и точности, недоступных при традиционном производстве. Акрилатсилсесквиоксаны здесь – перспективный материал, позволяющий получать изделия способом 3D -печати по реакции фотоотверждения.

Гидролитическая сополиконденсация трифункциональных алкоксисиланов является эффективным методом синтеза кремнийорганических смол со средневесовыми молекулярными массами 1000÷15000.

В настоящее время широко распространенным способом получения этих смол является ацидогидролитическая поликонденсация триалкоксисиланов в среде уксусной кислоты: формирование силоксановых связей происходит в результате гидролитической конденсации ацетокси- или метоксисилана с силанолом.

Нами был разработан технологически более простой способ получения силоксановых смол за счёт сокращения стадийности процесса и времени синтеза.

Были найдены оптимальные условия синтеза 3-(акрилоилокси)пропилсилсесквиоксана путем гидролитической поликонденсации 3-(акрилоилокси)пропилтриметоксисилана в присутствии каталитических количеств серной кислоты - $5\cdot10^{-5} \div 5\cdot10^{-4}$ % (мол.). Полученный олигомер обладает молекулярной массой 1500 – 2500 Д и согласно спектрам ЯМР ^{29}Si состоит из напряженных и ненапряженных циклических и линейных структур.

Далее был получен ряд 3-(акрилоилокси)пропилфенилсилсесквиоксанов методом гидролитической конденсации 3-(акрилоилокси)пропилтриметоксисилана и фенитриметоксисилана, взятых в различном соотношении, полученные смолы и идентифицированы методами ЯМР и ИК-спектроскопии.

Функциональные 3-(акрилоилокси)пропилфенилсилсесквиоксаны, полученные гидролитической поликонденсацией алкоксисиланов, были исследованы в качестве модификаторов УФ-отверждаемой композиции бис-ГМА/ТГМ = 60:40 масс. %. В качестве фотоинициатора использовали 2 % (мас.) этил(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфината. Наилучшими физико-механическими характеристиками обладает композиция, модифицированная олигомером, содержащим 50% фенилсилсесквиоксановых звеньев. Эта композиция имеет повышенные значения напряжения при сжатии и изгибе, а также пониженные значения водопоглощения и водорастворимости.

УДК 544.02; 544.03

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ПОЛИМЕРНЫХ БИОКОМПОЗИТОВ ПУТЕМ ВВЕДЕНИЯ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ: ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ

Суханов И.А., Подзорова М.В.
Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова
E-mail: ignat.sukhanov2006@mail.ru

Ключевые слова: вторичные полимеры, структура, свойства, поликапролактон, полибутиленадипаттерефталат, биодеструкция.

Целью работы являлось изучение процессов фото и биодеструкции композитов на основе полиэфиров, содержащих в своём составе вторичный полиэтилен. Актуальность обусловлена острой необходимостью новых экологичных материалов, которые будут способны к деструкции в различных условиях вне промышленных компостеров. В связи с этим растёт интерес к биоразлагаемым материалам, способным разрушаться под действием естественных факторов непосредственно в почвенной среде. Одновременно актуальным становится вовлечение вторичных полимерных ресурсов, что отвечает принципам экономики замкнутого цикла и позволяет снизить нагрузку на окружающую среду.

Испытания проводились на пленочных образцах на основе биоразлагаемых полимеров поликапролактона (ПКЛ) марки 600С (Shenzhen ESUN Industrial, Китай) и полибутиленадипаттерефталата (ПБАТ) марки TH801T (Shanghai Hengsi New Material Science, Китай). с добавлением вторичного полиэтилена низкой плотности (марки 15803 – 020, Россия). Состав смеси: 60ПБАТ/20ПКЛ/20ПЭНПвт, 60ПБАТ/30ПКЛ/10ПЭНПвт.

Смеси полимеров получали на лабораторных вальцах (марка UBL-6175-BL, Китай) при температуре 150±5 °С. Пленочные образцы толщиной 150–200 мкм получали на прессе лабораторном гидравлическом ручном термопрессе РПА-12 Биолент (Россия) при температуре 150±5 °С и давлении 70 МПа.

Структуру образцов изучали методами ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и оптической микроскопии. Фотодеструкцию проводили при облучении УФ-светом с $\lambda = 365$ нм в течение 500 ч. Биодеструкцию оценивали в почвенном тесте (pH = 7,5, влажность 65–75 %, 90 суток) по ГОСТ 9.060-75. После УФ-воздействия в ИК-спектрах зафиксировано появление полос валентных колебаний ОН-групп при 3742 и 3820 $см^{-1}$ и падение интенсивности полосы 2950 $см^{-1}$. По данным ДСК температура плавления ПКЛ повышается в среднем на 4 °С, степень кристалличности возрастает на 15 %; для ПЭНПвт температура плавления снижается на 3 °С, а степень кристалличности – на 3,5 %. В почвенном тесте отмечено увеличение кристалличности ПБАТ, что указывает на преимущественную деградацию аморфной фазы, более доступной для микроорганизмов и гидролиза. РДА подтверждает структурные изменения композиций после экспозиции в почве.

Разработанные материалы на основе ПБАТ и ПКЛ с добавлением вторичного ПЭНП демонстрируют биодеградацию в почвенной среде и могут быть использованы для рационального вовлечения вторичного полимерного сырья в новый технологический цикл.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РЭУ им. Г.В. Плеханова.

УДК 547.553, 547.64

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ НА СВОЙСТВА ВЫСОКОТЕРМОСТОЙКИХ АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИХ ФТОРИРОВАННЫХ (СО)ПОЛИИМИДОВ

Сухарева Е.М., Мякишев Д.С., Пичугин А.М., Алыкова Е.А., Савельев Е.Н., Новаков И.А.
Волгоградский государственный технический университет
E-mail: esuhareva2001@gmail.com

Ключевые слова: (со)полиимиды, оптическая прозрачность, термостойкость, влагопоглощение, молекулярный дизайн, квантово-химический анализ, микроэлектроника.

Стремительный прогресс опто- и микроэлектроники требует миниатюризации компонентов и повышения плотности их интеграции для ускорения обработки данных. Это обуславливает растущий спрос на высокоэффективные изоляционные материалы с улучшенными диэлектрическими свойствами. Среди оптически прозрачных материалов с низкой диэлектрической проницаемостью полиимиды (ПИ) являются наиболее перспективными материалами для устройств мобильной связи нового поколения благодаря высокой термостойкости, химической стойкости и механическим свойствам. Однако, ароматические полиимиды обычно имеют окраску от жёлтого до тёмно-коричневого, что ограничивает их широкое применение в оптоэлектронике. Данный эффект вызван образованием внутримолекулярных комплексов с переносом заряда (КПЗ), что снижает прозрачность материала в УФ- и видимом диапазонах.

Перспективным подходом к созданию оптически прозрачных материалов является синтез сополиимидов (соПИ). За счет снижения регулярности молекулярной цепи по сравнению с гомополимерами удается ослабить межмолекулярные взаимодействия. Это позволяет эффективно варьировать растворимость и термомеханические характеристики материалов, сохраняя заданные оптические свойства.

Поскольку стабильность КПЗ определяется геометрией молекулярных орбиталей, в основу прогнозирования характеристик полимеров легли расчеты методом теории функционала плотности. Это обеспечило теоретическое обоснование выбора мономеров, позволив предварительно оценить их реакционную способность.

На основе проведенных квантово-химических расчётов в качестве мономеров были выбраны два вида диаминов: низкореакционноспособный ароматический 2,2’-бис(трифторметил)бифенил-4,4’-диамин (TFMB) (величина заряда на атоме азота Q1/-Q22=0,8182/0,8163) и более высокореакционноспособный алициклический 2,2-бис(4-аминофенил)адамантан (2,2-BAPA) (величина заряда на атоме азота Q1/-Q22=0,8207/0,8205). Аналогично были выбраны высокореакционноспособный диангидрид 4,4’-(перфторпропан-2,2-диил)дифталевой (6FDA) (величина заряда на атомах углерода ангидридных групп Q2/Q4/Q19/Q22= 0,6536/0,6572/0,6459/0,6492) и более низкореакционноспособный диангидрид 4,4’-оксидифталевой (ODPA) (величина заряда на атомах углерода ангидридных групп Q2/Q4/Q19/Q22=0,6509/0,6566/0,6503/0,6479) кислот. Различие в электрофильности диангидридов позволило использовать последовательную поликонденсацию для получения блок-сополиимидов. На первом этапе проводили взаимодействие диамина с менее активным ODPA, что привело к образованию нерастворимой полиамидокислоты. Добавление на втором этапе более активного 6FDA способствовало увеличению растворимости и однородности системы, наращиванию фторированных блоков, выявленных совмещенной с элементным анализом сканирующей электронной микроскопией.

Пленки на основе синтезированных статистических и блок-соПИ получали методом полива на стеклянную подложку с использованием лабораторной установки TMAX-MS-ZN320B для нанесения пленочного покрытия.

Статистические соПИ (среднее светопропускание 83-87 %) превосходят блок-соПИ (среднее светопропускание 76-85 %) по оптической прозрачности и по термостойкости (температура 5% потери массы 510-550 °С в сравнении с 520 °С, соответственно). Полученные со(ПИ) обладают достаточно высокой приведенной вязкостью η=0,8-1,4 $см^3/г$, определенной вискозиметрическим методом при 25±0,1 °С в симм-тетрахлорэтане.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 25-13-00228.

УДК 66.017, 66.018

ПОЛИМЕРНО-ТЕКСТИЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СРЕДСТВ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ЗАЩИТЫ КОЖИ ВЫСШЕГО УРОВНЯ, СТОЙКИЕ К ВОЗДЕЙСТВИЮ ОТКРЫТОГО ПЛАМЕНИ

Сухова А.А.
ФГБОУ ВО КНИТУ
E-mail: alexandra_suhova@mail.ru

Ключевые слова: средства индивидуальной защиты кожи, полимерно-текстильный материал, аварийно-спасательные формирования, открытое пламя, уровень защиты, многослойность.

В статье рассмотрены многослойные полимерно-текстильные материалы (ПТМ), разработанные для средств индивидуальной защиты кожи (СИЗК) высшего уровня, предназначенные для аварийно-спасательных формирований. Четырехслойный и пятислойный материалы на текстильной основе (полиамид) с нанесенными слоями бутилкаучука (БК) с синтетическим каучуком этиленпропиленовым тройным (СКЭПТ) и хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ) с полихлоропреном (ПХП) обладают высокой стойкостью к воздействию агрессивных химических веществ и превосходят зарубежные многослойные материалы для СИЗК.

Среди ключевых эксплуатационных характеристик СИЗК высшего уровня защиты выделяют огнестойкость. В соответствии с требованиями ГОСТ 12.4.284.2, время остаточного горения и тления материала после воздействия пламени не должно превышать 2 секунд. При этом продолжительность непосредственного контакта материала с пламенем может варьироваться: для большинства случаев она составляет 5 секунд, а для одежды спасателей – 10 секунд. Для боевой одежды пожарных, а также для специальной защитной одежды лёгкого и II типов нормативы предусматривают устойчивость к однократному воздействию открытого пламени в течение 5 и 15 секунд соответственно.

Сравнительные испытания на стойкость к открытому пламени многослойных материалов проводили в соответствии с существующей методикой ГОСТ Р 12.4.200 при воздействии пламени в течение 10 секунд.

Дополнительно проведены испытания при экспозиции 20 секунд: при воздействии открытым пламенем на пятислойный и четырехслойный ПТМ происходит коксообразование на верхних слоях на основе ХСПЭ и ПХП. Несущая основа пятислойного ПТМ из полиамида оплавилась, что привело к незначительным деформациям изнаночной стороны на основе БК со СКЭПТ. При увеличении (х2000) среза ПТМ можно наблюдать, что изнаночная сторона на основе БК со СКЭПТ не имеет разрушений. Изнаночная сторона четырехслойного ПТМ оплавлена и имеет сквозные разрушения.

Экспериментально установлено, что огнестойкость пятислойного ПТМ возрастает при увеличении поверхностной плотности. Рекомендуемая поверхностная плотность материала находится в диапазоне 480–560 г/м², что обеспечивает его высокую устойчивость к воздействию открытого пламени при относительно небольшой массе.

Установлено, что пятислойный ПТМ демонстрирует существенное повышение огнестойкости после периода хранения. Для испытаний использовались образцы с поверхностной плотностью 480 ± 5 г/м², которые хранились от 1 до 60 недель. В результате было выявлено, что после выдержки в течение 24 недель и более, при извлечении из пламени через 30 секунд в зоне термического воздействия не наблюдалось ни горения, ни тления, а также отсутствовало распространение огня по высоте и ширине образца. Данный эффект обусловлен структурными изменениями в материале и миграцией хлорпарафина в поверхностных слоях ПТМ.

УДК 544.431.7

АНИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА С МЕТИЛАКРИЛАТОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ 1,8-ДИАЗАБИЦИКЛО[5.4.0]УНДЕЦ-7-ЕНА

Тарасов А.Е., Подвальная Ю.В., Грищук А.А., Ершов А.А., Черняев Д.А., Комендант А.В., Вечкутова А.В., Бадамшина Э.Р.
Федеральный исследовательский центр Проблем химической физики и медицинской химии РАН
E-mail: atarasov@icp.ac.ru

Ключевые слова: полиакрилонитрил, метилакрилат, анионная сополимеризация, термические свойства.

Гомополимер акрилонитрила (АН), являясь хрупким материалом, обычно в чистом виде не используется для получения волокон или мембран. В зависимости от того, где и как будет эксплуатироваться материал его модифицируют добавками в различном соотношении к исходному полиакрилонитрила (ПАН). Обычно для повышения пластичности ПАН и изменения условий его термической стабилизации в состав полимера, полученного как традиционным методом радикальной полимеризации, так и контролируемыми методами радикальной полимеризации, вводят небольшое количество (до 5 моль.%) кислородсодержащих сомономеров, например, акрилаты (метилакрилат (МА), этилакрилат и т.п.) и карбоновые кислоты (итаконовая, метакриловая кислота и т.д.)

В случае анионной сополимеризации количество доступных сомономеров для модификации свойств ПАН ограничено, так как не все кислородсодержащие мономеры полимеризуются по этому механизму. Из анализа литературы, известно, что к мономерам, способным образовывать сополимеры с АН, относятся цианакрилаты, винилакилкетоны, алкил (мет)акрилаты и N,N-диалкилакриламиды, причем активность последних двух классов мономеров ниже, чем у АН.

В качестве инициаторов анионной (со)полимеризации АН чаще всего используются металлорганические соединения – литиевые амиды, литий- и магний органические соединения. Но присутствие металлов в составе ПАН приводит к образованию нежелательных дефектов при формовании волокна. В связи с этим в настоящее время все больший интерес вызывают безметальные инициаторы анионной полимеризации, например фосфазены, амины, амидины и гуанидины.

1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ) один из немногих безметальных инициаторов анионной полимеризации, под действием которого протекает как гомополимеризация МА, этилакрилата и бутилакрилата в среде ДМСО, так и их сополимеризация с АН.

Цель работы — исследование закономерностей анионной сополимеризации акрилонитрила с метилакрилатом под действием инициирующей системы анионного типа 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен и исследование свойств полученных сополимеров.

Исследована возможность сополимеризации метилакрилата с акрилонитрилом под действием анионного инициатора 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена и изучены свойства сополимеров. Определено влияние соотношения мономеров, влажности реакционной системы и концентрации инициатора на характеристики продуктов полимеризации, образующихся в результате анионной сополимеризации, а именно, на состав сополимеров АН с МА и их молекулярную массу (ММ). Установлено, что при анионной сополимеризации АН с МА в присутствии ДБУ введение в реакционную смесь МА и увеличение его количества не оказывает влияния на степень разветвления образующихся сополимеров, которые в соответствии с данными анализа являются практически линейными. Показано экспериментально и подтверждено квантово-механическими расчетами, что активность МА в реакции сополимеризации ниже по сравнению с АН, что приводит к неполному вхождению МА в состав сополимера – содержание его в сополимерах не превышает 2 %.

Установлено, что превышение содержания МА в исходной реакционной смеси более 7 % приводит к значительному замедлению реакции сополимеризации вплоть до полной ее остановки. Объясняется это экспериментально установленной склонности активного центра с участием МА в рассматриваемой реакционной системе к изомеризации – переходу из активного карбаниона в менее активный оксианион.

Проанализированы термические свойства сополимеров, реологические характеристики их растворов в диметилсульфоксиде, которые сопоставлены со свойствами промышленно выпускаемого образца, используемого в производстве углеродных волокон.

Благодарность
Работа выполнена в рамках государственного задания № 124013000722-8 (FFSG-2024-0007) с использованием оборудования аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

УДК 669.017

ЗАВИСИМОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ИСХОДНЫХ МОНОМЕРОВ

Темираев К.Б.[1], Худоян М.В.[1], Мишенина И.В.[1], Шустов Г.Б.[2], Хакяшева Э.В.[2]
[1] Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
[2] Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)
E-mail: temiraevkonstantin@yandex.ru

Ключевые слова: полиарилаты, молекулярная масса, концентрация, поликонденсация, необратимая агрегация.

Цель настоящей работы – продемонстрировать необходимость сочетания статического и кинетического скейлинга для получения корректных зависимостей «молекулярная масса – концентрация исходных реагентов» на примере полиарилата Ф-2.

Использованы литературные данные для низкотемпературной поликонденсации дихлорангидрида терефталевой кислоты и фенолфталеина в двух растворителях: дихлорэтане и ацетоне, а именно: зависимости приведенной вязкости $\eta_{пр}$ от исходной концентрации реагентов c_0.

Рассчитаны молекулярные массы ММ полиарилатов согласно уравнению Марка-Хаувинка:

$$[\eta] = 0{,}266 \cdot 10^{-4} \cdot \text{ММ}^{0{,}938} \qquad (1)$$

для растворов Ф-2 в симм-тетрахлорэтане.

Далее из уравнения Марка-Хаувинка можно рассчитать характеристическую вязкость $[\eta]_\theta$ в θ-растворителе для полиарилата с такой же ММ, как и полученная для растворов в симм-тетрахлорэтане согласно уравнению (1).

Рассчитана фрактальная размерность D макромолекулярного клубка Ф-2 в дихлорэтане и ацетоне:

$$D = \frac{5}{3}\frac{\left([\eta]/[\eta]_э\right)^{2/3} - 3}{\left([\eta]/[\eta]_э\right)^{2/3} - 2}, \qquad (2)$$

где $[\eta]$ для Ф-2 рассчитана из литературных значений $\eta_{пр}$ в указанных растворителях.

При моделировании реакций полимерообразования следует различать два типа скейлинга: статический и кинетический. Первый определяет предельные характеристики процесса безотносительно к пути их достижения, а второй описывает временнỳю зависимость их вариации. Оба типа скейлинга для молекулярной массы полимеров могут быть получены в рамках моделей необратимой агрегации. Прямое отношение к получению статического скейлинга имеет зависимость процессов агрегации от концентрации агрегирующихся частиц с (начальная концентрация c_0) в некотором конечном пространстве. Если во время роста кластера (макромолекулярного клубка) его плотность снижается до плотности окружающей среды (с концентрацией с в данный момент), то осуществляется переход между классами универсальности диффузионно-ограниченной агрегации (ДОА) «частица – кластер» и Идена, и далее макромолекулярный клубок прекращает свой рост, достигая критического радиуса инерции R_c.Масштаб перехода от агрегации «частица – кластер» к модели Идена зависит от начальной концентрации частиц c_0, размерности эвклидова пространства d, в котором рассматривается фрактальный объект, и величины D.

В свою очередь, величина R_c связана с максимально возможной степенью полимеризации N_c.

Сочетание этих зависимостей с учетом взаимосвязи между N_c и молекулярной массой элементарного звена ММ_0 ($\text{ММ}_c = N_c \cdot \text{ММ}_0$) позволяет получить зависимость предельной молекулярной массы ММ_c (статический скейлинг) в виде:

$$\text{ММ}_c = c_0^{-D/(d-D)}. \qquad (3)$$

Поскольку для одного и того же полимера $N_c \sim \text{ММ}_c$, то для достижения ММ_c требуется время t_c, равное:

$$t_c = \frac{\text{ММ}_c^{(2+D-d)/2}}{c_0}. \qquad (4)$$

Из соотношения (4) следует, что одновременное увеличение ММ_c и снижение c_0 приводят к резкому росту времени реакции t_c, необходимого для достижения предельной величины ММ_c.

Зависимости $\text{ММ}(c_0)$ для полиарилата Ф-2 показали необходимость рассмотрения как статического, так и кинетического аспектов процесса поликонденсации для получения корректных зависимостей тех или иных параметров. Отсутствие максимума на кривых $\text{ММ}(c_0)$ означает отсутствие оптимальной величины c_0, при которой достигается максимальная величина ММ. Результаты настоящей работы наглядно демонстрируют корректность и целесообразность применения моделей необратимой агрегации для описания процессов полимерообразования.

УДК 541.64

ПОЛИКАРБОНАТЫ ТРИПТИЦЕНДИОЛА-2,5

Темираев К.Б.[1], Худоян М.В.[1], Мишенина И.В.[1], Шустов Г.Б.[2], Балаева С.М.[2], Хакяшева Э.В.[2]
[1] Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
[2] Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)
E-mail: temiraevkonstantin@yandex.ru

Ключевые слова: синтез, свойства, поликарбонат, сополикарбонаты, триптицендиол-2,5, 2,2-ди-(4-оксифенил)-пропан.

Поликарбонат бисфенола А является полимером, механические свойства которого (в частности, высокая устойчивость к ударным нагрузкам) не имеют аналогов среди известных термопластов. Благодаря уникальным свойствам поликарбоната бисфенола А не ослабевает интерес к синтезу и исследованию свойств новых поликарбонатов и сополикарбонатов на основе различных бисфенолов. В последнее время значительное внимание привлекает бисфенол 9,10-дигидро-9,10-*о*-бензеноантрацен-1,4-диол (триптицендиол-2,5), легко получаемый из антрацена в две стадии. Уникальное строение молекулы триптицена позволяет надеяться на появление у ПК при включении в их основную цепь звеньев триптицена новых специфических и практически важных свойств. Ранее нами было показано, что наличие остатков триптицендиола-2,5 в макроцепях ароматических простых полиэфиров оказывает положительное влияние на комплекс их свойств.

Исходя из этого, синтезированы ПК триптицендиола-2,5 и его сополикарбонаты с бисфенолом А (БфА). ПК синтезировали фосгенированием смеси, содержащей триптицендиол-2,5, метиленхлорид, водный гидроксид натрия, триэтиламин и *п*-трет-бутилфенол как агент обрыва цепи. Кроме того, сополикарбонаты триптицендиола-2,5 и БфА получены также акцепторно-каталитической поликонденсацией действием бисхлорформиата БфА на смесь триптицендиола-2,5 и БфА в метиленхлориде. Синтезированные сополикарбонаты хорошо растворимы в хлорированных алифатических углеводородах и поливом из раствора образуют прозрачные гибкие прочные пленки.

Повышение $T_{ст.}$ сополикарбонатов (145-227 °С) по сравнению с ПК БфА при включении звеньев триптицена, по-видимому, обусловлено уменьшением сегментальной подвижности их макромолекул вследствие увеличения жесткости макроцепей и стерических препятствий.

Присутствие звеньев триптицендиола в сополикарбонатах приводит к некоторому понижению деформационно-прочностных свойств при одноосном растяжении по сравнению с ПК БфА: модуля Юнга в среднем на 12 %, прочности при разрыве в среднем на 35 % и удлинения при разрыве.

Наличие остатков триптицендиола в макроцепях сополикарбонатов способствует повышению их устойчивости в 40%-ном водном растворе гидроксида калия. Так, например, образец промышленного поликарбоната «Дифлон» претерпевает практически полное разрушение после трех суток экспозиции в растворе, теряя 72% от исходной массы. Сополикарбонат, содержащий 50 мол. % остатков триптицендиола, за то же время теряет 2 % массы.

Наиболее важной областью применения ПК БфА является прозрачная защита, где он играет выдающуюся роль. В области прозрачной защиты ПК подвергается ударным нагрузкам при различных скоростях. Поэтому в широком диапазоне скоростей нагружения были испытаны на растяжение и сжатие смеси промышленного ПК БфА марки Iupilon с ПК на основе триптицендиола. Содержание звеньев триптицена в испытуемых смесях регулировали молекулярной массой ПК на основе триптицендиола. Низкомолекулярный ПК на основе триптицендиола давал низкое содержание звеньев триптицена, а в высокомолекулярном – более высокое содержание звеньев триптицена в смесях.

Содержание в испытуемой смеси 1,9 масс. % триптицена позволило увеличить модуль упругости на 20 %, предела текучести на 17 % по сравнении с Iupilon при относительном удлинении более 80 %. Повышение содержания звеньев триптицена до 26 масс. % приводит к росту модуля упругости более чем на 20 % и повышению прочности при сжатии на 50 % по сравнению с Iupilon как при низких, так и при высоких скоростях деформации без ущерба для пластичности. Все образцы смесей ПК, содержащие звенья триптицена, сохраняли прозрачность и не проявляли признаков кристалличности и разделения фаз. Данное обстоятельство позволяет сделать вывод, что ПК БфА и триптицендиол при смешивании хорошо совместимы в широком диапазоне составов.

Анализ приведенных выше результатов позволяет заключить, что включение в основную цепь поликарбоната и сополикарбонатов, а также в состав физических смесей промышленного ПК звеньев триптицена позволяет существенно улучшить весь комплекс свойств получаемых материалов, представляющих интерес для современной техники.

УДК 678.643

ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА, МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК 1,4-ЦИС-ПОЛИИЗОПРЕНОВ РАЗНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА КОМПЛЕКС СВОЙСТВ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ И ВУЛКАНИЗАТОВ

Климов И.Г.[1], Фаляхов М.И.[2], Дорожкин В.П.[3], Темникова Е.В.[3]
[1] ООО «СИБУР»
[2] ПАО «Нижнекамскнефтехим»
[3] НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ»
E-mail: e.temnikova@nchti.ru

Ключевые слова: 1,4-цис-полиизопрен, фракционный состав, молекулярные характеристики, синтетический каучук, резиновые смеси, вулканизаты, шины.

В представленной работе систематизированы результаты исследований влияния фракционного состава, молекулярных характеристик и микроструктуры 1,4-цис-полиизопренов на технологические, вулканизационные, физико-механические и эксплуатационные свойства резиновых смесей и вулканизатов. Целью работы является анализ и обобщение данных, а также прогнозирование оптимальной структуры изопренового каучука для протекторных резин летних, зимних и всесезонных шин. Исследованы образцы натурального каучука (STR-20) и синтетических изопреновых каучуков СКИ-Ti, СКИ-Nd, СКИ-Gd (на титановом, неодимовом и гадолиниевом катализаторах). Резиновые смеси были приготовлены по рецептуре ISO 2303-2013. Для исследований применялись методы гель-хроматографии, ИК-спектроскопии, реометрии, ДМА, испытания физико-механических свойств по стандартным методикам.

Наиболее значимое влияние на свойства резиновых смесей и вулканизатов оказывают: содержание сверхвысоко- и высокомолекулярных фракций, среднечисленная молекулярная масса (M_n), полидисперсность ($К_д$) и содержание 1,4-цис-звеньев. Установлены корреляционные уравнения (зависимость минимального крутящего момента M_L от фракционного состава каучука, зависимость сопротивления раздиру от содержания 1,4-цис-звеньев и др.). Показана антисимбатность tg0 и tg(-20) от степени вулканизации, что делает невозможным создание «идеальной» всесезонной шины. Для оценки эксплуатационных свойств шин разного назначения в работе предложены обобщённые показатели: $W_л$ = tg0/(tg60·Ист) — для летних шин, $W_з$ = tg(-20)/(tg60·$И_{ст}$) — для зимних шин, $W_{вс}$ = (tg0·tg(-20))/(tg60·$И_{ст}$) — для всесезонных шин, где tg0 (0 °C) характеризует сцепление с мокрой дорогой, tg(-20) — с обледенелой, tg60 — сопротивление качению, $И_{ст}$ — истираемость.

По результатам проведенных исследований можно заключить, что наиболее значимо на основные показатели резиновых смесей и вулканизатов из 1,4-цис-полиизопренов, полученных на разных каталитических системах, влияют содержание массовых долей сверхвысоко- и высокомолекулярных фракций, молекулярная масса, полидисперсность и стереорегулярность макромолекул каучука. Среди исследованных серийных и опытных 1,4-цис-полиизопренов для выпуска протекторов шин оптимальным является полиизопрен, полученный на гадолиниевой каталитической системе. Перспективным в настоящее время для выпуска протекторов летних, зимних и всесезонных шин является гадолиниевый изопреновый монодисперсный каучук на основе высокомолекулярной фракции с содержанием 1,4-цис-звеньев на уровне 99 % и $К_д$ не более 2,2.

УДК 577.114

СИНТЕЗ N,O-КАРБОКСИМЕТИЛХИТОЗАНА И ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

Темрюкова Л.Ю., Апрятина К.В.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
E-mail: Lyubovtemryukova@mail.ru

Ключевые слова: хитозан, карбоксиметилхитозан, гидрогель, ранозаживление.

Современная регенеративная медицина ориентирована на создание покрытий, способных не только заполнять дефекты неправильных форм и поддерживать необходимый уровень влаги в раневом ложе, но и выступать матрицей для пролонгированного высвобождения наночастиц или лекарственных средств. Одним из вариантов решения данной проблемы является использование гидрогелей в качестве основы ранозаживляющих материалов.

Высокие показатели биосовместимости, биодеградируемости и гемостатической активности выдвинули хитозан на роль одного из самых востребованных полимеров для получения материалов в тканевой инженерии. Однако существенным ограничением для его повсеместного применения выступает способность растворяться только в кислых средах. Введение гидрофильных карбоксиметильных групп в полисахарид позволяет получить полианионную форму производного хитозана и улучшить ее растворимость. Возникающая при диссоциации полианионная природа карбоксиметилхитозана открывает принципиальную возможность для физической сшивки с поликатионами по механизму электростатического взаимодействия противоионов. Такой подход исключает использование токсичных сшивающих агентов и необходимость очистки конечного продукта от их остатков, что является ключевым преимуществом при создании биосовместимых гидрогелевых повязок.

Работа включала два последовательных этапа: оптимизацию условий синтеза N,O-карбоксиметилхитозана (КМХ) и получение гидрогелей на его основе с последующим исследованием их физико-химических характеристик.

Синтез КМХ осуществляли путем предварительной алкализации хитозана в изопропиловом спирте в присутствии значительного избытка щёлочи с последующим карбоксиметилированием монохлоруксной кислотой при 60 °C. Для подтверждения модификации хитозана использовали метод ИК и ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектрах полученного КМХ наблюдали появление новых полос поглощения в областях ~1580–1620 $см^{-1}$ (асимметричные валентные колебания COO^- в карбоксилатной форме) и ~1400–1420 $см^{-1}$ (симметричные колебания COO^-), что надёжно свидетельствует о встраивании карбоксиметильных групп в полимерную цепь полисахарида. Степень замещения (СЗ) функциональных групп хитозана определили посредством кислотно-основного титрования. Были подобраны оптимальные условия синтеза, позволяющие достичь доли замещений функциональных групп в звене хитозана СЗ=1,7 при степени деацетилирования исходного хитозана СД=80%. Это говорит об успешном карбоксиметилировании как по гидроксильной, так и по амино-группе.

Гидрогели синтезировали следующим методом: в водном растворе КМХ диспергировали хитозан и полученную суспензию помещали в пары уксусной кислоты. Были определены зависимость потери массы гидрогеля от времени контакта с воздухом, степень набухания, и исследованы его механические свойства. Установлено, что оптимальным соотношением для получения композиции является следующее: КМХ : хитозан = 1 : 2 без введения дополнительных источников анионов. Полученный гидрогель характеризуется содержанием воды более 60 масс. %, проявляет память формы, обладает степенью набухания $\alpha = 1{,}38$ и способностью к повторной сорбции воды после полного высушивания. Кроме того, при контакте с воздухом на поверхности материала формируется тонкая полимерная плёнка, выступающая барьером, замедляющим испарение воды из объёма геля. Исследовали физико-механические свойства гидрогелей при скорости растяжения 10 мм/мин. Предел прочности составил 0017МПа при относительном удлинении 178%.

Биодеградируемость и биосовместимость полисахаридов в сочетании с выявленными физико-химическими свойствами позволяют рассматривать полученные гидрогели в качестве перспективных скаффолдов для адресной доставки лекарственных средств и тканеинженерных продуктов.

Благодарность.
Исследование выполнено при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

УДК 667.6

ВЛИЯНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ НА АГРЕГАТИВНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРСИЙ

Терешко А.Е., Романова А.А., Васильева С.С.
Ярославский государственный технический университет
E-mail: tereshkoae@ystu.ru

Ключевые слова: агрегативная устойчивость, водные дисперсии полимеров, загуститель, реология, поверхностная энергия.

В настоящее время в виду ужесточающего экологического законодательства наблюдается тенденция производства лакокрасочных материалов, не содержащих или с низким содержанием летучих органических растворителей. К таким материалам относятся порошковые краски, лакокрасочные материалы с высоким сухим остатком и водно-дисперсионные краски.

Водные дисперсии полимеров применяются в различных областях промышленности: пищевой, лакокрасочной, косметической и др. Не смотря на наличие большого количество положительных свойств, остаётся актуальной проблема стабилизации водно-дисперсионных лакокрасочных материалов в процессе их производства и эксплуатирования. Данную проблему решают применением различных добавок, повышающих структурированность и устойчивость водно-дисперсионных систем. В качестве таких добавок могут быть использоваться водорастворимые полимеры.

В связи с этим целью работы является изучение влияния водорастворимых полимеров на стабильность дисперсий полимеров.

В работе использовали водные дисперсии полимеров различной химической природы (поливинилацетатная, бутадиен-стирольная, стирол-акриловая, полиуретановая) и водорастворимые полимеры-загустители (полиэтиленгликоль ПЭГ-4000 (ПЭГ), поливиниловый спирт PVA 1799 (ПВС), натрий-карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ)).

Агрегативную устойчивость полимерных дисперсий оценивали по значению оптической плотности сильно разбавленных дисперсий в воде и водных растворах ПВС, ПЭГ, КМЦ. Использовались водные растворы полимеров концентрацией до 2 % масс. Измерения оптической плотности таких систем производилось в течении нескольких недель до достижения постоянного значения. На основании полученных результатов рассчитаны скорости коагуляции дисперсий как первая производная относительного значения оптической плотности по времени. Наибольшей скорость коагуляции обладает дисперсия ПВА. Причем введение загустителей с систему практически не оказывает влияние на ее агрегативную устойчивость. Стирол-акриловые и уретановая дисперсии, обладающие меньшим размером частиц, чем ПВА, проявляют гораздо меньшую скорость коагуляции как в воде, так и в водных растворах полимеров. Однако, установлено, что введение в систему КМЦ резко повышает скорость коагуляции системы для дисперсий бутадиен-стирольной дисперсии. Аналогичное отрицательно влияние на стабильность систему оказывает ПЭГ для полиуретановой дисперсии. Снижение скорости коагуляции свидетельствует о возникновении структурирующих сеток физической природы между молекулами ПВС и ПЭГ и компонентами водных дисперсий полимеров. Негативное влияние загустителя на агрегативную устойчивость дисперсий вероятно связана с антагонизмом загустителей и ПАВ, входящих в состав дисперсий.

Прочность коагуляционных сеток в дисперсных системах оценивали по реологическим характеристикам растворов полимеров и полимерных дисперсий. В большинстве случаях наблюдается ослабление сил межмолекулярного взаимодействия при введении загустителей в полимерные дисперсии, например, для полиуретановой дисперсии, что свидетельствует о антагонизме частиц дисперсной фазы и водорастворимых полимеров. При введении ПЭГ в полиуретановую, поливинилацетатную и бутадиен-стирольную дисперсии наблюдается появление тепли гистерезиса на реологических кривых. Дисперсия стирол-акриловая обладает самыми слабыми силами взаимодействия в присутствии ПЭГ и КМЦ. Однако добавление ПВС увеличивает площадь петли гистерезиса в 4 раза. Также наблюдается тенденция увеличения площади петель гистерезиса при увеличении содержания загустителей в системе, что связано с повышением вязкости и упрочнением коагуляционной сетки дисперсий.

В результате исследований поверхностной энергии покрытий, сформированных из полимерных дисперсий установлено, что загустители понижают полярность покрытий, сформированных из полимерных дисперсий, и, следовательно, повышают их гидрофобность из-за меньшей полярности водорастворимых полимеров по сравнению с водой.

Таким образом, показано, что влияние загустителей на стабильность водных дисперсий полимеров зависит от природы самого водорастворимого полимера и природы полимера, входящего в состав дисперсий. На основании полученных данных могут быть даны рекомендации применения загустителей при составлении рецептур водно-дисперсионных лакокрасочных материалов.

УДК 661.168.2

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЕ УВЕЛИЧЕНИЯ АЛКИЛЬНОГО РАДИКАЛИ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ ДИФФУЗИЮ НОВЫХ АЛКИЛ 3-(N-БУТИЛАЦЕТАМИДО) ПРОПИОНАТОВ ИЗ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Терскова А.П., Аносова Е.И., Костенко Э.А., Смирнов Д.С., Моренова В.А., Зверев С.А., Кузовлев А.С., Андреев С.В.
Институт дезинфектологии ФБУН ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора
E-mail: terskova.ap@fncg.ru

Ключевые слова: термическая диффузия, репелленты, биоразлагаемые полимерные пленки.

Создание и усовершенствование неспецифических мер защиты от кровососущих членистоногих сохраняют высокую научную и практическую значимость. Эффективными считаются индивидуальные меры защиты: фумигаторы с инсектицидными пластинами, аэрозоли и лосьоны активными действующими веществами репеллентного и инсектицидного действия, защитная одежда. Активное использование фумигаторов на основе трансфлутрина, праллетрина и других действующих веществ в непроветриваемых помещениях может приводить к аллергическим реакциям, головным болям, раздражению дыхательных путей, что особенно опасно для детей и людей с хроническими заболеваниями. В связи с этим актуальной является разработка альтернативных систем термического высвобождения действующих веществ на основе репеллентов с низкой токсичностью, таких как IR3535 и его производные.

Одной из ключевых стратегий для повышения биологической активности веществ является гомологическое измененииефункциональных групп молекулы. В этой работе исследовать влияние изменения эфирного фрагмента на свойства соединения IR3535 и определить скорость их высвобождения из биоразлагаемых полимерных материалов.

Синтез производных IR3535 с модифицированными эфирными фрагментами был выполнен по двухстадийной методике, включавшей первоначальный щелочной гидролиз исходного соединения с последующим омылением и этерификацией полученного интермедиата. Далее синтезированные соединения вносились в состав биоразлагаемого полимерного материала на основе поливинилпирролидона и гидроксипропилцеллюлозы (в соотношении 1:1). 7 грамм смеси полимеров и действующего вещества, растворенных в этаноле, переливали в чашку Петри и выдерживали в сушильном шкафу при 60°С до прекращения изменения массы полученных пленок. Итоговая концентрация действующих веществ в пленках определялась методом ВЭЖХ УФ и составила 1, 2, 4, 6 и 8 % по массе. Контроль толщины пленок проводился микрометром; толщина пленок варьировалась в диапазоне 50-60 мкм.

Для исследования процесса термической диффузии была изготовлена установка для контролируемого нагрева пленок и сорбции выделяющихся действующих веществ на силикагеле С18 при отборе воздуха с постоянным расходом. Определение количества выделившегося действующего вещества в смывах с силикагеля С18 определяли методом ВЭЖХ-МС/МС.

УДК 519.248:54.06:678

ИЗУЧЕНИЕ АДГЕЗИОННЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА И ПОЛИЭТИЛЕНВИНИЛАЦЕТАТА

Ткачева Н.Н., Кузнецов В.А., Котова С.В.
[1] *МИРЭА - Российский технологический университет*
E-mail: tkachnnt@gmail.com

Ключевые слова: бутадиен-нитрильный каучук, полиэтиленвинилацетат, прочность связи.

На сегодняшний день склеивание остается одним из самых популярных способов крепления разнородных материалов друг к другу, который широко применяется в различных областях промышленности. Обеспечение качественного склеивания - одна из ключевых технологических задач, поэтому разработка клеевых композиций, обладающих улучшенными адгезионными, технологическими и эксплуатационными свойствами, является актуальной задачей. В мировой практике для изготовления эластомерных клеев широко используется полихлоропрен, обладающий высокими физико-механическими свойствами и великолепной адгезией к различным субстратам. Однако отсутствие отечественных хлоропреновых каучуков ограничивают их область применения в нашей стране, поэтому все больший интерес направлен на бутадиен-нитрильный каучук (БНК). Данный каучук обладает хорошей адгезией к большому количеству субстратов, а также производится в России в широком марочном ассортименте, что позволяет получать клеи с заданным комплексом свойств. Ключевым недостатком данного типа полимера является отсутствие способности к кристаллизации, что обеспечивает низкую прочность клеевого шва, поэтому клеевые композиции на основе БНК требуют введения дополнительных компонентов для повышения деформационной составляющей адгезионной прочности. В качестве указанных компонентов могут использоваться термопластичные полимеры с функциональными группами. Особый интерес представляет изучение влияние термопластов, которые выпускаются на отечественном рынке. Одним из таких термопластов является полиэтиленвинилацетат (ЭВА). Системы БНК-ЭВА широко изучены в резинах, однако ранее не рассматривались как основа растворных адгезионных композициях. Целью данной работы являлось изучение адгезионных и технологических свойств клеевых композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука и полиэтиленвинилацетата.

В качестве объектов исследования были выбраны клеевые композиции на основе бутадиен-нитрильного каучук марки ПБНК-3365 с содержанием нитрила акриловой кислоты 31–35%. Порошковая форма БНК позволяет производить клеевые композиции одностадийным способом без предварительного изготовления маточной смеси, что значительно повышает произвольность производства. Также были исследованы различные марки ЭВА с массовой долей винилацетата 28% и показателем текучести расплава (ПТР): 34,150, 400, 800 г/10 мин. Адгезионные свойства получаемых композиций оценивали по показателю «прочность связи при расслаивании» (ГОСТ 28966.1-91) с использованием различных субстратов (кирза, обувная резина, искусственная кожа, дерево, метал) на разрывной машине AI 3000 U Gotech. Технологические свойства оценивались по показателю кажущейся вязкости по Брукфильду (ГОСТ 25271-93).

Результаты эксперимента показали, что вязкость клеев закономерно возрастает с уменьшением значения ПТР ЭВА (от 500 до 1200 сП). Таким образом, выбор определённой марки ЭВА позволяет регулировать данный технологический показатель.

Для оценки адгезионных свойств в качестве субстратов были использованы системы резина-резина, ткань-ткань, дерево-кожа, дерево-ткань и метал-кожа. Для системы ткань-ткань наибольшая прочность связи достигается для клеев, содержащих полиэтиленвинилацетат со значением ПТР 800 г/10 мин (1,4 кН/м). Для системы метал-кожа, дерево-кожа, резина-резина наибольшая прочность связи достигается для клеев, содержащих полиэтиленвинилацетат со значением ПТР 34 г/10 мин (1,0 кН/м), а для системы дерево-ткань наибольшая прочность связи достигается для клеев, содержащих полиэтиленвинилацетат со значением ПТР 150 г/10 мин. Таким образом, выбор определенной марки ЭВА позволяет добиться оптимальной прочности для определенной системы субстратов.

Полученные результаты показывают возможность применения ЭВА в рецептурах эластомерных клеевых композиций холодного отверждения. Полученные клеевые композиции обладают реологическими характеристиками, совместимыми с аэрозольным способом нанесения, что расширяет сферу применения данных клеев. Также было показано, что подбор соответствующей марки ЭВА, позволяет получить клеевые композиции, обеспечивающие оптимальные адгезионные свойства для различных систем субстратов.

УДК 57.085.23

ИЗУЧЕНИЕ ЦИТОТОКСИЧНОСТИ И БИОСОВМЕСТИМОСТИ IN VITRO МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА

Тлупов А.Ф.[1], Егорихина М.Н.[2], Мусов Х.В.[1], Хаширов А.А.[1], Афаунов Ш.А[1]., Хаширова С.Ю[1].
[1]*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*
[2]Приволжский исследовательский медицинский университет Минздрава России
Email: tlupovaslanbek99@gmail.com

Ключевые слова: суперконструкционные полимеры, цитотоксичность, адгезия, полиэфирэфиркетон, биосовместимость.

Развитие современной медицины требует создания новых материалов с заданными свойствами для производства имплантатов и других медицинских изделий. Особый интерес представляют полимерные материалы: благодаря доступности исходного сырья и высокой гибкости модификации удаётся точно регулировать их ключевые характеристики – механическую прочность, кинетику биодеградации и поверхностную активность,– что является критически важным условием успешной интеграции имплантатов.Оценка безопасности биомедицинских материалов проводится в соответствии с международными стандартами ISO. Ключевой этап доклинических испытаний – анализ цитотоксичности и биосовместимости in vitro с использованием стандартизированных клеточных культур (в т.ч. линий человеческих клеток). Такой подход позволяет сократить число экспериментов на животных и снизить затраты на исследования.

В качестве объектов исследования уровня цитотоксичности были использованы: порошок полиэфирэфиркетона ПЭЭК-17 (с показателем текучести расплава 17 г/10 мин.), а также образцы модифицированного материала ПЭЭК-17 и ПЭЭК-17-3D, сформированные на 3D принтере, представляющие собой диски диаметром 9 мм. И высотой 4мм. темно-серого цвета. Было исследовано воздействие образцов ПЭЭК-17-3D на клетки тестовой культуры: на выраженность адгезии, сохранение жизнеспособности, изменение функциональной активности (пролиферативной и секреторной) при длительном культивировании (до 7 дней).

Проведенное исследование продемонстрировало отсутствие цитотоксичности исследованного образца, представленного в виде порошка: ПЭЭК-17 (ранг цитотоксичности на обоих сроках экстракции - 0-1).

При оценке выраженности адгезии на поверхности модифицированных образцов в виде дисков ПЭЭК-17 и ПЭЭК-17-3D оказалось, что вокруг образцов обоих видов клетки тестовой культуры сохраняли жизнеспособность и типичную морфологию, что подтверждало отсутствие цитотоксичности этих материалов. Адгезия клеток на поверхности образцов была выражена неравномерно, в тоже время жизнеспособность клеток сохранялась. Можно предполагать, что особенности распределения клеток на поверхности образцов определяются своеобразием топографии поверхности.

При длительном культивировании продемонстрировано сохранение жизнеспособности и активная пролиферация клеток на образцах ПЭЭК-17 и ПЭЭК-17-3D в течение всего периода наблюдения (7 суток). В течение этого периода зафиксировано динамическое накопление в кондиционных средах протеинов VEGF-A и фибронектина. В тоже время отмечена своеобразная динамика TGF-β. Полученные данные свидетельствуют о сохранении функциональной активности клеток при взаимодействии с образцами ПЭЭК-17, ПЭЭК-17-3D Таким образом, образцы ПЭЭК-17 и ПЭЭК-17-3D цитосовместимы, так как клетки тестовых культур на их поверхности сохраняли жизнеспособность и функциональную активность. Эти образцы можно считать перспективными для дальнейших исследований в качестве соединений для формирования костно-замещающих материалов.

Благодарность
«Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, мнемокод FZZR-2026-0009»

УДК 678.046

БАЗАЛЬТОВОЕ ВОЛОКНО И ДРЕВЕСНАЯ МУКА В ПОЛИАМИДЕ-6: МЕЖФАЗНАЯ ХИМИЯ, ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Точиев Дж.С.[1], Висханов С.С.[2], Долбин И.В.[3] Сапаев Х.Х.[4]
[1]*Ингушскуий государственный университет*
[2]*Грозненский государственный нефтяной технический университет им. акад. М.Д. Миллионщикова*
[3]*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М Бербекова*
[4]*Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова*
E-mail: i_dolbin@mail.ru

Ключевые слова: полиамид-6, базальтовое волокно, древесная мука, межфазная адгезия, гидролиз, силанизация, ударная вязкость, температура тепловой деформации.

Работа посвящена сравнительному исследованию двух наполнителей разной природы — базальтового волокна (фибриллярный неорганический) и древесной муки (органический дисперсный) — в матрице полиамида-6. Базальтовое волокно вводили в количестве 10, 20 и 30 мас.%, древесную муку — 5, 10, 15, 20 и 25 мас.%. Композиты получали экструзией с последующим литьём под давлением при 230–260 °C.

Показано, что введение базальтового волокна увеличивает прочность при растяжении (при 30 мас.% силанизированного волокна с 70 до 102 МПа, +46%), модуль упругости при изгибе (с 2,6 до 6,1 ГПа, +135%) и температуру тепловой деформации (с 68 до 158 °C, +90 °C). Ударная вязкость при наполнении 20 мас.% возрастает на 18% (с 7,8 до 10,8 кДж/м²) за счёт вытягивания волокон при разрушении. Древесная мука, напротив, снижает прочность (при 20 мас.% –27%) и ударную вязкость (–38%), но умеренно повышает жёсткость (+52%) и теплостойкость (+17 °C).

Химический анализ показал, что базальтовое волокно (основная поверхность) не ускоряет гидролиз ПА-6, тогда как древесная мука из-за гидрофильности и выделения кислотных продуктов деструкции лигнина увеличивает концентрацию концевых карбоксильных групп с 58 до 96 ммоль/кг. Силанизация волокна γ-аминопропилтриэтоксисиланом обеспечивает образование ковалентных амидных связей, повышая прочность на 7% и ударную вязкость на 19%. Для древесной муки комбинация силана и малеинизированного ПА-6 даёт прирост прочности на 10% и ударной вязкости на 29% за счёт прививки к целлюлозе.

Оптимальные составы: 20 мас.% силанизированного базальтового волокна (баланс жёсткости, вязкости и перерабатываемости) и 15 мас.% древесной муки с двойной модификацией (для удешевлённых неответственных деталей).

Благодарность
Исследование выполнено на базе центра коллективного пользования ЧГУ им А.А. Кадырова. Авторы признательны за предоставление материалов и оборудования.

УДК 678.046

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ (КАРБОНАТ КАЛЬЦИЯ, ТАЛЬК, КАОЛИН) НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ПОЛИАМИДА-6

Точиев Дж.С.[1], Висханов С.С.[2], Долбин И.В.[3], Сапаев Х.Х.[4],
[1]Ингушскуий государственный университет
[2]Грозненский государственный нефтяной технический университет им. акад. М.Д. Миллионщикова
[3]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М Бербекова
[4]Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова
E-mail: i_dolbin@mail.ru

Ключевые слова: полиамид-6, карбонат кальция, тальк, каолин, наполненные композиты, механические свойства, теплостойкость, текучесть расплава.

В работе систематически исследовано влияние трёх промышленно значимых наполнителей различной морфологии — изометрического карбоната кальция ($CaCO_3$), пластинчатого талька (фактор формы до 20) и пластинчатого каолина — на комплекс физико-механических, реологических и теплофизических свойств композитов на основе полиамида-6 (ПА-6). Композиты с содержанием наполнителя 10, 20, 30 и 40 мас.% получали двухстадийным методом (экструзия + литьё под давлением) при 230–260 °C. Часть образцов подвергали силанизации смесью амино- и эпоксисиланов для улучшения межфазной адгезии.

Установлено, что введение любого из наполнителей приводит к монотонному повышению модулей упругости и твёрдости, температуры тепловой деформации (HDT) и к закономерному снижению ударной вязкости, относительного удлинения при разрыве и показателя текучести расплава (ПТР).

Наиболее выраженное армирование и повышение теплостойкости бывает при введении талька. При 40 мас.% данного наполнителя модуль упругости при изгибе поднимается с 2,45 до 6,22 ГПа (в 2,5 раза, или на 154%), а температура тепловой деформации подымается — с 68 до 122 °C (возрастает на 54 °C), а твёрдость увеличивается — с 112 до 165 МПа (+47%). В тоже время происходит резкое падение ударной вязкости (приблизительно в четыре раз), а также на 52% снижается текучести расплава. В свахи с чем сильно наполненный тальком композит не желательно использовать для литья тонкостенных изделий.

Карбонат кальция благодаря своей округлой формы частиц приводит к повышению жёсткость и наименьшей степени теплостойкости, зато намного меньше снижает ударную вязкость и технологичность: при 40 мас.% ПТР уменьшается только на 28%. Благодаря чему возможно есть смысл использовать там, где необходимо сохранность вязкость и текучесть, но не обязательна высокая жёсткость.

Каолин — переходный вариант. По действию армирования он похож на тальк, но по образу действия в расплаве и вязкости похож на к карбонату кальция.

Силанизация поверхности всех трёх наполнителей повышает прочность при растяжении на 8–12% и ударную вязкость на 15–25% за счёт образования ковалентных связей на границе раздела, однако снижает ПТР на 20–35%, что следует учитывать при выборе режима переработки.

Оптимальный баланс механических и технологических характеристик для большинства конструкционных применений достигается в диапазоне наполнения 20–30 мас.%. При содержании наполнителя более 30 мас.% происходит чрезмерное охрупчивание и резкое ухудшение перерабатываемости.

Благодарность
Исследование выполнено на базе центра коллективного пользования ЧГУ им А.А. Кадырова. Авторы признательны за предоставление материалов и оборудования.

УДК 678.046:678.029.4

ВЛИЯНИЕ СТЕКЛОВОЛОКНА И КАОЛИНА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ПОЛИАМИДА-6

Точиев Дж.С., Ялхороева М.А., Цечоева Р.Х.
Ингушскуий государственный университет
E-mail: d.tochiev@mail.ru

Ключевые слова: полиамид-6, стекловолокно, каолин, физико-механические свойства, ударная вязкость, теплостойкость, армирование.

Полиамид-6 (ПА-6) широко используется в машиностроении, однако его жёсткость и теплостойкость недостаточны для ряда высоконагруженных деталей. В работе проведено сравнительное исследование влияния двух наполнителей — короткого стекловолокна (GF, 10–50 мас.%) и пластинчатого каолина (10–30 мас.%) — на свойства композитов ПА-6, полученных двухстадийным смешением в расплаве и литьём под давлением.

Установлено, что стекловолокно обеспечивает резкое увеличение прочности и жёсткости. При 30 мас.% GF предел прочности при растяжении $\sigma_р$ возрастает с 78 до 180 МПа (прирост 130%), модуль упругости $E_р$ — с 1,78 до 9,5 ГПа (434%), прочность при изгибе σизг — с 94 до 180 МПа (91%), модуль при изгибе Еизг — с 2,34 до 7,5 ГПа (221%). При 50 мас.% GF достигается $\sigma_р$ = 210 МПа, $E_р$ = 16,0 ГПа. Относительное удлинение при разрыве падает с 28,6% до 2,5%, материал становится хрупким. Ударная вязкость по Шарпи на образцах без надреза снижается с 165 до 65 кДж/м² (–61%), однако на надрезанных образцах вязкость неожиданно возрастает с 11,8 до 50 кДж/м² (в 4,2 раза) — это связано с вытягиванием волокон и пластической деформацией матрицы в зоне трещины. Теплостойкость по Мартенсу повышается с 68,5 °C до 200–215 °C благодаря формированию жёсткого волокнистого каркаса. Степень кристалличности ПА-6 при этом снижается с 35% до 28–32% из-за стерических препятствий кристаллизации.

Каолин (слоистый алюмосиликат) действует иначе. Оптимум наполнения — 20 мас.%: $\sigma_р$ = 84,1 МПа (+7,3%), $E_р$ = 2,58 ГПа (+45%), σизг = 107 МПа (+13,5%), Еизг = 3,45 ГПа (+47%). Ударная вязкость без надреза снижается до 115 кДж/м² (–30%), на надрезанных образцах — до 7,5 кДж/м² (–36%). Теплостойкость повышается лишь до 85–90 °C. Однако каолин выступает как центр гетерогенной кристаллизации: степень кристалличности растёт до 42–46%, что улучшает размерную стабильность и жёсткость.

Таким образом, стекловолокно незаменимо для деталей, работающих при температурах до 200 °C и высоких нагрузках (автомобильные компоненты, корпуса насосов). Каолин предпочтителен для изделий сложной формы, где требуется умеренная жёсткость, хорошая поверхность и сохранение вязкости при температуре до 80–90 °C.

Благодарность
Исследование выполнено на базе центра коллективного пользования ЧГУ им А.А. Кадырова. Авторы признательны за предоставление материалов и оборудования.

УДК 620.179.1

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОУПОРЯДОЧЕННЫХ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПРИМЕРЕ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННЫХ И ХВОЙНЫХ ПОРОД (НА УРОВНЯХ ОТ НАНО- ДО МАКРО-)

Тюрин А.И., Коренков В.В., Самодуров А.А., Тюрин В.А., Родаев В.В., Юнак М.А.
Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина
E-mail: tyurinalexander@yandex.ru

Ключевые слова: наноиндентирование, скретч-тест, локальные физико-механические свойства, древесина.

С точки зрения своего внутреннего строения древесина является иерархически сложно структурированным, высокоупорядоченным природным полимерным композитным материалом с ярко выраженными гетерогенностью и анизотропией структуры и свойств. В ее структуре обычно выделяют целый ряд масштабно-иерархических уровней – от субнано- до макро- (атомно-молекулярный; нано- – нанокристаллы, нанофибриллы; микро- – микроволокна, клеточные стенки; мезо- – клетки, крупные сосуды и макро- – годовые кольца, макродефекты строения, трещины и т.п.). Каждый из них вносит свой вклад в формирование всего комплекса практически важных макроскопических свойств древесины (физических, механических, химических, биологических и др.). При этом основными универсальными компонентами древесины любого вида являются целлюлоза, являющаяся наиболее распространенным в природе полимером, гемицеллюлоза, лигнин и др. Для многих практически значимых применений древесины и ее производных как исторически традиционных (материалы для строительства, производства топлива, инструментов, транспортных средств, упаковки, бумаги и т.д.), так и в развиваемых новых (материалы для изготовления пьезоэлектрических материалов, датчиков, очистки и опреснения воды, хранения энергии, электромагнитного экранирования и др.) важную и во многом определяющую роль играют физико-механические свойства. Однако несмотря на большую историю исследования и широкое применение древесины, до сих пор нет однозначно принятого подхода для описания формирования ее прочностных свойств на уровнях от нано- до макро-.

В работе представлены возможности применения методов наноиндентирования и скретч-теста для мультимасштабных исследований физико-механических свойств древесины (модуля Юнга - *E*, твердости - *H*, индекса пластичности, индекса вязкости и др.) на уровнях от нано- до макро-. Описаны экспериментальные результаты сканирования физико-механических свойств, построения карт их распределения во взаимосвязи с микроструктурой на различных структурных уровнях (от уровня клеточной стенки до структуры ряда годовых колец). Выявлено многократное увеличение *H* и *E* между ранней - *EW* и поздней - *LW* древесиной внутри годового кольца роста - *GR*. Обнаружены значительные различия в ходе внутрикольцевых радиальных зависимостей физико-механических свойств древесины разных пород. Показано, что радиальный профиль *H* и *E* имеет осциллирующий характер, при этом минимумы и максимумы свойств соответствуют зонам *EW* и *LW*. Показано, что размеры *GR*, определяемые по изменению физико-механических свойств при наноиндентировании, с точностью до 2-5% совпадают с размерами, измеренными оптическими или СЭМ методами. Предложен новый способ установления границ *GR*, а также зон *EW*, *LW* и промежуточной - *TW* древесины внутри *GR* по изменению физико-механических свойств. Выявлено наличие размерных эффектов - РЭ в твердости *EW* и *LW* разных пород, которые заключаются в существенном уменьшении твердости древесины с ростом глубины пластического отпечатка. Показано их различие в ранней и поздней древесине. При этом в ходе зависимостей твердости от глубины отпечатка можно выделить несколько явно выраженных стадий. Проведен термоактивационный анализ и определены термоактивационные параметры процессов локального деформирования материала под индентором на разных этапах формирования отпечатка в *EW* и *LW*. На основании полученных значений активационных параметров предложены возможные микромеханизмы локального деформирования.

Разработанная методика и полученные результаты могут быть полезны для уточнения понимания формирования макромеханических свойств различных пород древесины через совокупность свойств ее структурных элементов на уровнях от нано- до макро-; оптимизации технологий выращивания, обработки, модификации и последующего использования древесины и других приложений.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-16-00231-П, https://rscf.ru/project/23-16-00231-П/). (разработка метода сертч-теста, анализ полученных данных и климатические исследования) и государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, тема FEMG-2025-0008, рег. № 125121014120-6 (экспериментальная апробация методики).

УДК 620.22

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПОЛИАМИДА 6, МОДИФИЦИРОВАННОГО ДОБАВКАМИ АЛИФАТИЧЕСКОГО ПОЛИКЕТОНА

Усова В.Н., Кривогуз Ю.М.
Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого НАН Беларуси»
E-mail: viktoriya.usovav@mail.ru

Ключевые слова: полиамид 6, алифатический поликетон, структура, свойства, дифференциально сканирующая калориметрия.

Крупнотоннажные полимеры, такие как полиамид 6 (ПА6), играют ключевую роль в современной промышленности, находя широкое применение в автомобилестроении, электротехнике, текстильной промышленности и производстве упаковочных материалов. Однако, для расширения области применения и улучшения эксплуатационных характеристик ПА6 часто требуется модификация его свойств. Модифицирование полимеров, как один из наиболее эффективных методов, позволяет целенаправленно изменять структуру и свойства, адаптируя их под конкретные требования. В последние десятилетия значительный интерес вызывают модификаторы на основе алифатических поликетонов (АПК). АПК, обладающие регулярной структурой и полярными карбонильными группами, в системах с ПА6 могут выступать в роли эффективных нуклеирующих агентов, пластификаторов или компонентов, влияющих на морфологию и степень кристалличности. Однако механизм влияния АПК на свойства полярных полимеров часто носит зависимый от концентрации характер, что требует детального изучения.

Цель работы – исследовать влияние АПК на процессы структурообразования и теплофизические свойства бинарной смеси на основе матрицы ПА6.

В настоящей работе базовыми объектами исследования служили ПА6 (марка для контакта с пищевыми продуктами, производства ОАО «Гродно-Азот», РБ) и АПК (марка M330F, производства фирмы «Hyosung Corporation», Ю. Корея). Компаундирование бинарных смесей ПА6 с АПК осуществляли с применением экструзионно-грануляционной линии на базе двухшнекового экструдера TSSK 35/40 с однонаправленным вращением шнеков (производство КНР, диаметр шнеков 35 мм, L/D = 40, производительность 50 кг/ч, 10 секций материального цилиндра с независимым нагревом и точным поддержанием температуры). Температурный режим в основных зонах смешения материального цилиндра экструдера соответствовал температурам, определенным для экструзии ПА6, которые составляли порядка 240 °С. Частота оборотов шнека при этом была установлена на уровне 300 об/мин. Длительность пребывания полимерного расплава в материальном цилиндре при этом была ≈ 0,5 мин. Концентрация модифицирующей добавки варьировалась от 0,3 мас.%. до 7,0 мас.%.

Анализ особенностей плавления и кристаллизации ПА6/АПК смесей осуществляли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью прибора DSC 214 Polyma (Netzsch – Gerätebau GmbH, Германия). Анализируемую пробу получали в виде поперечных срезов, взятых из средней части брусков, для определения ударной вязкости. Для устранения влияния тепловой предыстории на структуру материалов проводили повторный цикл нагрева и охлаждения. При определении температур плавления ($T_{пл}$) и кристаллизации ($T_{кр}$) использовали значения данных показателей, полученные при повторном испытании образцов. Масса навески составляла 7 мг, а скорости нагрева и охлаждения в токе азота – 10 °С/мин.

В результате проведённых исследований методом ДСК выявлено, что разные концентрации одного и того же АПК действуют противоположным образом на процессы кристаллизации и плавления, а также на теплофизические свойства ПА6. Введение 0,3 - 0,5 мас.% АПК в ПА6, не смотря на снижение $T_{пл}$ и $T_{кр}$, приводит к увеличению значений энтальпий плавления ($\Delta H_{пл}$) и кристаллизации ($\Delta H_{кр}$), а также индекса кристалличности ($I_{кр}$) для модифицированного ПА6. Вероятно, что АПК в концентрационном диапазоне 0,3 - 0,5 мас.% способствует увеличению подвижности макромолекул ПА6 и облегчает «укладку» его цепей в кристаллическую решетку. Для концентраций АПК от 1,0 мас.% до 7,0 мас.% наблюдается снижение значения $T_{пл}$ и $T_{кр}$, а также величин $\Delta H_{пл}$ и $\Delta H_{кр}$ для ПА6. Это связано с тем, что переход к более высоким концентрациям АПК приводит к подавлению кристалличности, формированию дефектной кристаллической структуры и, как следствие, снижению всех теплофизических характеристик ПА6. Полученные данные позволяют рассматривать АПК как модификатор, позволяющий направленно регулировать кристаллическую структуру и теплофизические характеристики ПА6.

Благодарность
Исследование выполнено в рамках задания 4.2.4 ГПНИ 7 «Современное материаловедение, перспективные материалы и новые технологии», подпрограмма, 7.4 «Порошковые и композиционные материалы» на 2026-2030 годы.

УДК 678.7:616.31

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ИНГРЕДИЕНТОВ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛОКСАНОВЫХ КАУЧУКОВ

Фазылова Д.И.
Казанский национальный исследовательский технологический университет
E-mail: dina-fazylova@yandex.ru

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, силоксановые композиции, низкомолекулярный силоксановый каучук.

Научная работа посвящена разработке полимерных композиционных материалов на основе кремнийорганических соединений, получаемых промышленным способом.

Исследования касаются разработки рецептур силоксановых композиций для конкретных эксплуатационных условий: высокотемпературных уплотнений, морозостойких изделий, медицинских имплантатов, электроизоляционных материалов и герметиков специального назначения.

Силоксановые композиционные материалы, созданные на основе кремнийорганических соединений, уже сегодня занимают важное место в авиакосмической отрасли, медицине, электронике и строительстве. Однако современные технологические вызовы требуют выхода за рамки традиционных свойств - высокой термостойкости, гидрофобности и биосовместимости. Основной вектор развития смещается в сторону придания материалам «интеллектуальных» функций: способности к самовосстановлению, электроактивности, избирательной проницаемости и адаптивности к внешним условиям.

Разрабатываемые нами материалы представляет собой полимерные композиционные материалы, в основе технологического процесса получения которых лежит процесс наполнения полимерного связующего на основе низкомолекулярного силоксанового каучука дисперсным кремнийсодержащим наполнителем. В качестве отвердителя холодноотверждаемой системы использовались металлорганические катализаторы на основе висмута. Согласно современным источникам, 2-этилгексаноат висмута, а также неодеканоат висмута являются эффективными сшивающими агентами для силоксановых каучуков. Соединения висмута катализируют сшивание полидиметилсилоксанов конденсационного типа. Система вулканизации на основе металлорганических катализаторов позволяет получить компаунды, обладающие аутогезией.

Выявлены два основных направления исследования – разработка диэлектрических электроактивных полисилоксановых композиций для создания искусственных мышц в робототехнике и разработка остеопластических материалов для заполнения костных полостей, которые создают основу для формирования собственной костной ткани.

Опытным путем была определена оптимальная рецептура силоксановых композиционных материалов, обладающих гомогенной структурой с высокой вязкостью и хорошим комплексом физико-механических свойств для медицинского применения и в качестве электроактивных полисилоксановых композиций для создания искусственных мышц в робототехнике.

Перспективы разработки силоксановых композиционных материалов лежат в плоскости гибридизации и функционализации. Переход от инертного наполнителя к интеллектуальной архитектуре позволяет создавать материалы, которые не просто выдерживают нагрузки, но и «лечат» себя, проводят ток, распознают бактерии или адаптируются к форме изделия в процессе 3D-печати. Ключевым фактором успеха в этой области является углубленное понимание механизмов силоксановой химии (например, золь-гель переходов или равновесной полимеризации), что позволяет перейти от эмпирического подбора рецептур к целенаправленному конструированию материалов с заданными свойствами.

Благодарность
Работа выполнена в рамках реализации программы проекта ПИШ «ПромХимТех» «Передовые технологии получения эластомеров».

УДК 678.7:616.31

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИКО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИЛОКСАНОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Фазылова Д.И.
Казанский национальный исследовательский технологический университет
Email: dinafazylova@yandex.ru

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, остеопластические композиции, низкомолекулярный силоксановый каучук.

Полимерные композиции на основе силиконовых каучуков нашли широкое применение в качестве материалов для имплантов, катетеров, покрытий и, в том числе, остеопластических материалов, благодаря сочетанию химической стойкости, эластичности и неплохой биоинертности. Под биоинертностью в контексте силоксановых композиций обычно понимают минимальное взаимодействие материалов с живыми тканями: низкую цитотоксичность, слабую воспалительную реакцию, устойчивость к биообрастанию и деградации в биологических средах. Недавние исследования демонстрировали устойчивость системы при её экстракции в воде с последующим снятием ИКспектров.

Биоинертность силоксанов определяется строением основы полимера (цепь Si(O)Si), типом и плотностью поперечных сшивок, природой боковых групп и наполнителей, а также состоянием поверхности (шероховатость, энергию поверхности, гидрофобность). Классические медицинские силиконы на основе диметилсилоксана характеризуются высокой гидрофобностью и низкой поверхностной энергией, что снижает силу адгезии белков и клеток, но одновременно может способствовать прикреплению некоторых типов бактерий и формированию биоплёнок на длительных сроках.

Оценка адгезии и роста бактерий, а также формирования биоплёнок на поверхности силоксановых образцов является важным компонентом комплексной оценки биоинертности, особенно для материалов, предполагающих длительный контакт с биосредами.

Ранее на кафедре технологии синтетического каучука были разработаны силоксановые композиции, которые предполагается использовать в качестве остеопластических материалов для заполнения костных полостей в хирургической стоматологии. В качестве матрицы для синтеза композиций медицинского назначения использовались силоксановые низкомолекулярные каучуки.

Исследования были направлены на определение и сравнительную оценку антибактериальных свойств различных образцов силиконовых композиций, обработанных веществом с антибактериальной активностью, методом дискодиффузии (ДДМ) с использованием штаммов Staphylococcus aureus и Escherichia coli в качестве тесторганизмов с целью оценки возможности их применения в качестве остеопластических материалов. В работе применялись ПКМ на основе полиметилсилоксанового каучука, которые содержали различный тип и количество катализатора. В исследование включён контрольный образец силиконового герметика без антимикробной обработки для определения фонового роста St.aureus и E.coli в условиях отсутствия ингибирующего воздействия. Культивирование бактерий проводили на микробиологических питательных средах – мясопептонный агар (МПА) и мясопептонный бульон (МПБ).

Результаты исследований показали удовлетворительные антибактериальные свойства разработанных силоксановых композиций, которые могут быть использованы в качестве остеопластических материалов в хирургической стоматологии.

УДК 541.64:547.241

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОЛИГОАРИЛОКСИФОСФАЗЕНОВ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Фальковский Ф.Д.[1], Клюенко М.А.[1], Тихонов Д.А.[1], Филатов С.Н.[1], Сокольская И.Б.[2], Биличенко Ю.В.[1].

[1] Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
[2] НИИ химии и технологии элементоорганических соединений
E-mail: fedorfalkovskij7@gmail.com

Ключевые слова: гидроксиарилоксициклотрифосфазены, гексахлорциклотрифосфазен, дифенилолпропан, метил-4-гидроксибензоат, эпоксиарилоксициклотрифосфазены, модификаторы эпоксидных смол.

Гидроксиарилоксициклотрифосфазены (ГАрФ) — это органо-неорганические соединения, содержащие в своей структуре чередующиеся атомы фосфора и азота, а также ароматические и гидроксильные фрагменты. ГАрФ представляют важный практический интерес, поскольку могут химически модифицировать матрицы полимерных композиций, придавая последним термо- и огнестойкость, а также на их основе могут быть получены новые функциональные производные. Однако существующие методы синтеза таких фосфазеновых модификаторов представляют собой сложные многостадийные процессы с низким выходом целевого продукта; отсутствие единых эффективных методик затрудняет их масштабирование.

В результате данного исследования был разработан технологичный однореакторный метод синтеза смешанного ГАрФ на основе гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ), метил-4-гидроксибензоата и дифенилолпропана (ДФП). Выбор именно этих исходных реагентов обусловлен необходимостью введения как сложноэфирных, так и гидроксильных фрагментов для последующей функционализации. Подбором мольных соотношений удалось получить целевую смесь гомологов $P_3N_3(OC_6H_4COOCH_3)_n(OC_6H_4\text{-}C(CH_3)_2\text{-}C_6H_4OH)_{6-n}$ с высоким выходом 90 % и преимущественным содержанием трипроизводного продукта. Отличительной особенностью данной работы является то, что процесс протекает без сшивания и разрушения фосфазенового цикла.

На основе полученных ГАрФ были синтезированы новые функциональные производные, такие как, например, эпоксиарилоксициклотрифосфазены. Функционализацию ГАрФ проводили с использованием избытка эпихлоргидрина в щелочной среде. Подобные производные могут использоваться в качестве модификаторов и отвердителей полимерных связующих, в частности эпоксидных композиций. Строение всех полученных соединений подтверждено методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах фосфора-31, масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией и инфракрасной спектроскопии. Установлено, что процесс протекает без сшивания и разрушения фосфазенового цикла.

Для исследования модифицирующей способности ГАрФ использовали лакокрасочный материал (ЛКМ) на основе акриловой смолы марки SYNTHALAT A 077. Полученные лакокрасочные покрытия были отверждены на воздухе при комнатной температуре. Введение модифицирующих добавок ГАрФ способствует незначительному увеличению твёрдости по маятнику полиуретановых лакокрасочных покрытий. Однако прочность при ударе в данном случае возрастает в 5 раз, что является несомненным плюсом для подобных покрытий. Одновременно с этим введение фосфазена в ЛКП улучшает их огнестойкость, замедляя распространение пламени и уменьшая область обугливания. Таким образом, гидроксиарилоксициклотрифосфазены могут использоваться в качестве антипиренов для лакокрасочных материалов на основе акриловых смол без потери качества получаемых покрытий.

Благодарность
Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания, проект № FSSM-2024-0009.

УДК 66.081.63

СТИМУЛ-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МЕМБРАНЫ СО СВОЙСТВАМИ САМООЧИЩЕНИЯ

Федоренко А.А.[1], Плиско Т.В.[1], Костюк С.В.[2], Бурть Е.С.[1], Бильдюкевич А.В.[1]
[1]*Институт физико-органической химии НАН Беларуси*
[2]*Sorbonne Universite*
E-mail: sashfedorenko@gmail.com

Ключевые слова: стимул-чувствительные мембраны, микрогели, ультрафильтрация.

Стимул-чувствительные мембраны, способные обратимо реагировать на внешнее воздействие, являются одним из перспективных направлений развития современной мембранной технологии. Создание таких мембран возможно путем модификации «классических» мембран стимул-чувствительными полимерами, как за счет химической прививки на поверхность мембраны, так и путем их иммобилизации на поверхности мембраны в режиме фильтрации или адсорбции. Сшитые стимул-чувствительные микрогели способны обратимо изменять свой размер в ответ на изменение параметров среды, таких как температура, pH, магнитное поле и т.д. Одним из наиболее часто используемых полимеров для получения стимул чувствительных микрогелей является поли(N-изопропилакриламид). При комнатной температуре амидные группы полимера образуют водородные связи с водой, что обеспечивает сольватацию полимера, однако, при нагревании выше 35 ºС водородные связи разрушаются, гидрофобность полимера увеличивается и водный раствор поли(N-изопропилакриламид) претерпевает фазовый переход. В случае, когда сшитый поли(N-изопропилакриламид) имеет форму микрогеля, такой переход сопровождается уменьшением размера частиц микрогеля, поскольку они переходят из набухшего состояния в коллапсированное. При комнатной температуре микрогели находятся в набухшем состоянии и блокируют поры мембраны, при повышении температуры размер микрогелей уменьшается, что приводит к “открытию” пор мембраны. Соответственно, свойства мембраны, модифицированной микрогелями, такие как производительность и коэффициент задерживания (*R*) будут зависеть от температуры.

В данной работе в качестве мембраны для модификации была использована ультрафильтрационная мембрана на основе полисульфона с молекулярно-массовым пределом отсечения 300 кДа. Для ее модификации были синтезированы микрогели на основе N-изопропилакриламида и N-изопропилакриламида с полиэтиленгликолем (ПЭГ), их размеры при 20 и 50 ºС составили 326 и 142 нм, и 375 и 69 нм, соответственно. Иммобилизацию микрогелей осуществляли фильтрацией их дисперсии в водном растворе поливинилового спирта (ПВС) с добавкой сшивающего агента в тупиковом режиме через мембрану. В качестве контрольного образца использовалась мембрана, модифицированная только слоем сшитого ПВС. Модификация мембраны приводила к снижению производительности с 1250 до 30 л/м^{2}ч. Таким образом, микрогели формировали на поверхности мембраны подложки новый селективный слой, блокирующий поры. Коэффициент проницаемости мембран по воде (L_v^0), учитывающий изменение вязкости воды при изменении температуры, в случае мембраны с ПВС практически не зависел от температуры. В случае мембран, модифицированных микрогелями значение L_v^0 при 50 ºС было выше, чем при 20 ºС, причем эта разница была тем выше, чем ниже содержание микрогеля. Так, отношение L_v^0 при 50 и 20 ºС для мембраны, модифицированной 0,057 %-ным раствором ПЭГилированного микрогеля, достигало 20,4. То есть, при увеличении температуры, вследствие коллапса микрогелей и освобождения пор, производительность мембраны увеличивалась более чем на порядок. Более того, при любой концентрации микрогеля разница в L_v^0 при 50 и 20 ºС была выше у мембран, модифицированных ПЭГилированными микрогелями, в сравнении с использованием микрогелей на основе чистого N-изопропилакриламида. Это связано с большей разницей в размерах набухшего и коллапсированного состояний ПЭГилированного микрогеля. В качестве модельного соединения для определения задерживания был выбран бычий сывороточный альбумин (БСА). Модификация мембраны микрогелями значительно увеличивала *R*(БСА), причем чем выше была концентрация микрогеля, тем выше было *R*. Так, при модификации микрогелями удалось достичь значения *R*(БСА) в 86 %, в сравнении с 9 % у мембраны с ПВС. Задерживание мембран, модифицированных ПЭГилированным микрогелем было выше независимо от концентрации, по-видимому, из-за большей гидрофильности, а также особенностей взаимодействия с макромолекулами БСА. При 40 ºС *R*(БСА) мембран уменьшалось, что соответствует изменению производительности. Такая разница в *R*(БСА) позволила очищать мембраны промывкой горячей дистиллированной водой (pH 5.8). Так, фактор восстановления потока у мембран, модифицированных микрогелями, после ультрафильтрации раствора БСА и отмывки горячей дистиллированной водой составлял 90-100 % по сравнению с 29 % у мембраны с ПВС.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, грант №Х26КИ-014.

УДК 538.9

ВЛИЯНИЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ИОННОГО И УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ПЭТ

Федоров И.А., Темнов Д.Э., Волгина Е.А.,
Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена
E-mail: ivasispb@yandex.ru

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, ионное облучение, ультрафиолетовое излучение, термостимулированная деполяризация, релаксационные процессы, аморфная фаза.

В работе исследуется влияние последовательного воздействия тяжёлых ионов и ультрафиолетового (УФ) излучения на релаксационные процессы в тонких плёнках полиэтилентерефталата (ПЭТ). В качестве модифицирующего воздействия использовалось облучение ускоренными тяжёлыми ионами (например, Xe или Kr) с энергиями, обеспечивающими формирование латентных треков в объёме материала. Анализ релаксационных свойств проводился методом термостимулированной деполяризации в температурном диапазоне 0–100 °C, что позволило выделить несколько релаксационных процессов, соответствующих различным видам молекулярной подвижности в аморфной и межфазной областях полимера.

Экспериментально установлено, что ионное облучение приводит к существенной перестройке надмолекулярной структуры ПЭТ, обусловленной процессами радиационной деструкции и межцепного сшивания. При низких флюенсах (~10^{10} ион/см²) доминируют процессы разрыва макромолекулярных цепей, что сопровождается увеличением концентрации дефектов, ростом структурной неоднородности и расширением спектра энергий активации релаксационных центров. Это проявляется в уширении максимумов токов деполяризации и смещении их в область более низких температур, что свидетельствует о возрастании доли локализованных форм подвижности.

При увеличении флюенса до значений порядка ~10^{11} ион/см² наблюдается перекрытие латентных треков, сопровождающееся формированием более однородной модифицированной области. В этих условиях возрастает роль процессов радиационно-индуцированного сшивания, что приводит к увеличению доли аморфной фазы с ограниченной сегментальной подвижностью. Соответственно, в спектрах термостимулированной деполяризации фиксируется перераспределение интенсивности в сторону высокотемпературных релаксационных максимумов, связанных с кооперативными движениями макромолекулярных сегментов.

Установлено, что последующее воздействие УФ-излучения приводит к существенно различным эффектам в зависимости от предварительной радиационной модификации. В образцах, облучённых малыми флюенсами тяжёлых ионов, УФ-облучение инициирует дополнительные процессы сшивания макромолекул за счёт фотохимической активации свободных радикалов, сформированных на стадии ионного воздействия. Это сопровождается уменьшением подвижности сегментов цепей, ростом доли жёстких аморфных областей и смещением релаксационных максимумов в область более высоких температур.

В случае образцов, подвергнутых облучению высокими флюенсами, доминирующим механизмом при последующем УФ-воздействии становится фотоиндуцированная деструкция. Накопленные дефекты и высокая плотность возбужденных состояний способствуют разрыву макромолекулярных цепей, что приводит к увеличению доли аморфной фазы с высокой сегментальной подвижностью. Это проявляется в усилении низкотемпературных релаксационных процессов и сужении распределения энергий активации.

Дополнительно показано, что комбинированное воздействие ионного и УФ-облучения приводит к перераспределению ловушек заряда и изменению глубины энергетических уровней, ответственных за релаксационные процессы. Это свидетельствует о возможности управления электретными свойствами материала путём варьирования параметров радиационного воздействия.

Таким образом, продемонстрировано, что последовательное применение ионного и ультрафиолетового облучения позволяет целенаправленно модифицировать надмолекулярную структуру ПЭТ, управлять энергетическим спектром релаксационных центров и соотношением различных аморфных фаз. Полученные результаты представляют интерес для разработки функциональных полимерных материалов с заданными электрофизическими характеристиками, в том числе для применения в сенсорных системах, микроэлектронике и устройствах на основе электретных эффектов.

Благодарность
Исследование выполнено за счет внутреннего гранта РГПУ им. А. И. Герцена (проект № 87-ВГ)

УДК 629.7.01, 620.1, 66.018

ОСОБЕННОСТИ КВАЛИФИКАЦИИ И ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ АВИАЦИОННЫХ ИНТЕРЬЕРОВ

Федотов А.А.
ПАО «Аэрофлот»
E-mail: alexey.a.fedotov@inbox.ru

Ключевые слова: авиационные интерьеры, разработка и испытания материалов. квалификация полимерных материалов.

ПАО «Аэрофлот» является национальным авиаперевозчиком России и имеет в эксплуатации самые современные воздушные суда (ВС) иностранного производства. Из-за санкционной политики иностранных государств техническая поддержка эксплуатации со стороны организаций-производителей этих ВС сейчас не ведется. Чтобы иметь возможность продолжать безопасную эксплуатацию всего флота ВС, с 2022 года в структуре ПАО «Аэрофлот» было создано специализированное подразделение конструкторской поддержки эксплуатации, благодаря которому ПАО «Аэрофлот» получил сертификат Разработчика авиационной техники и, соответственно, право разработки и одобрения технических решений по ремонту и модификации элементов конструкции и систем ВС.

Одной из задач разработки технических решений является поддержание элементов интерьера салона ВС в исправном состоянии и сохранение и восстановление их презентабельного внешнего вида. Значительная часть элементов интерьера выполняется из различных полимерных материалов: чаще всего используются инженерные термопластичные материалы группы поликарбонатов, полиамидов, поливинилхлоридов, а также термореактивные пластики на основе эпоксидных смол, армированных стекло- и углетканями. По разработанной ПАО «Аэрофлот» конструкторской документации организации-изготовители производят изделия для замены поврежденных или изношенных элементов интерьера ВС, кресельного оборудования, ковровых покрытий.

Уровень механических свойств полимерных материалов в большинстве случаев является избыточным, если при проектировании изделия ориентироваться только статическую прочность изделия при нормальных условиях среды. Однако, кроме статической прочности, к изделиям из полимеров предъявляются другие требования при внешних условиях, отличных от нормальных. Материал изделия должен обеспечивать выполнение изделием всех своих функций во всех ожидаемых условиях эксплуатации. В дополнение, интерьерные изделия должны удовлетворять требованиям пункта Авиационных правил 25.853 по пожаробезопасности, тепло- и дымовыделению. При нормальной эксплуатации изделия не должны быть токсичны для человека. И наконец, материал должен позволять получить изделия корпоративной цветовой гаммы и текстуры поверхности.

Все изделия, устанавливаемые на ВС, должны удовлетворять требованиям Авиационных правил. Каждый материал, из которого изготавливаются изделия авиационных интерьеров, должны пройти комплекс испытаний, и полученные свойства должны быть зафиксированы разработчиком материала в сопроводительной документации. На материал выпускаются технические условия, описывающие состав материала, область предполагаемого применения и ограничения применения, уровень отдельных физико-механических свойств, объемы возможных партий поставки, методы контроля заявленных свойств при приемке партии материала. Для того, чтобы иметь возможность использовать свойства материала при проектировании изделий авиационной техники, настоятельно рекомендуется создавать и поддерживать в актуальном состоянии паспорт материала, куда в процессе создания и стандартизации материала заносится вся получаемая техническая информация. Для разработки и внедрения стабильного процесса изготовления изделий из поставляемого материала разработчиком материала подготавливается документ с технологическими рекомендациями, содержащий описание особенностей технологических процессов переработки материала в изделия. Наличие трех документов – паспорта материала, технических условий на поставку и технологических рекомендаций по переработке – позволяет Разработчику авиационной техники рассматривать материал в качестве кандидата на применение при изготовлении авиационных интерьерных изделий. Разработчику авиационной техники остается провести специальную квалификацию материала в составе изделия и доказать безопасность установки изделия на воздушное судно.

Однако свойств, изначально представленных разработчиком материала в документации, зачастую недостаточно для одобрения материала к применению в авиационных интерьерах, и потенциально перспективный материал может оказаться вне сферы внимания изготовителей изделий авиационной техники. Для расширения номенклатуры материалов, пригодных к применению в авиационной отрасли, ПАО «Аэрофлот» уже выполнил необходимые сертификационные работы для некоторых материалов группы поликарбонатов и поливинилхлоридов, и имеет возможность совместно с разработчиками материалов одобрять другие материалы для изготовления интерьерных изделий для их последующей установки на воздушные суда иностранного производства.

УДК 615.456.1

ИНКАПСУЛЯЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ДЕНДРИМЕРЫ PAMAM 4-ГО ПОКОЛЕНИЯ

Федотова Е.В.[1,2], Бадальшаева М.А.[2], Лобан Ю.И. [1,2], Криворотов Д.В.[1], Радилов А.С.[1]
[1] НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека ФМБА России
[2] Национальный исследовательский университет ИТМО
E-mail: araka2008@mail.ru

Ключевые слова: дендример PAMAM, система доставки, биодоступность, полимер

Разработка систем доставки для лекарственных средств нацелена на совершенствования их фармакокинетики, повышение переносимости (особенно, например, для химиотерапевтических препаратов), обеспечение пролонгированного эффекта, удобство введения и снижения побочных действий. Применение в качестве носителей разветвленных полимеров – дендримеры и дендриграфты. Дендример — новый класс синтетических полимеров. Дендримеры, имеют сильно разветвлённую структуру и постоянный размер. Наличие функциональных групп на концах дендримера позволяют ему образовывать химические связи с различными биологически активными веществами и флуоресцентными метками. Взаимодействие дендримера с гидрофобными веществами приводит к увеличению их гидрофильности. Дендримеры PAMAM четвёртого поколения обладают центрально-симметричной трёхмерной архитектурой. По форме такие носители приближаются к сфере.

Целью работы было оценить эффективность различных методов связывания дендримера с модельными препаратами.

В качестве модельных объектов были выбраны терапевтический препарат налтрексон и биологически активное вещество куркумин. Налтрексон - антагонист наркотических анальгетиков, имеющий сродство к μ-опиоидным рецепторам. При приеме внутрь налтрексон (NTX) характеризуется низкой биодоступностью, что обусловлено его интенсивной метаболической трансформацией в печени — до 98% дозы. Кроме того, пероральный способ введения сопровождается выраженными колебаниями уровня препарата в плазме крови. Куркумин – природное гидрофобное вещество, богатое куркуминоидами. Фармакологическую активность куркумина, связывают с его способностью модулировать различные внутриклеточные сигнальные пути, оказывая противоопухолевое, антиоксидантное, противовоспалительное и противовирусное действие. Биодоступность куркумина очень низкая. Это связано с его плохой растворимостью в воде, быстрым метаболизмом в печени и кишечнике, а также интенсивным выведением из организма.

Реакцию конъюгирования модельных объектов проводили между положительно заряженными аминогруппами дендримера (NH_3^+) и кетоновой группой (=O) модельных объектов. Для этого в данной работе были выбраны три методики. В первом случае модельный объект растворяли в метаноле, затем к нему добавили дендример и перемешивали в течение 24 часов в темноте. После отгонки спирта на роторном испарителе, полученный конъюгат растворяли в дистиллированной воде, центрифугировали и, после заморозки, лиофилизировали. Во втором случае после отгонки спирта проводили экстракцию в хлороформе. Затем хлороформ удалили из раствора на роторном испарителе, полученный конъюгат растворяли в дистиллированной воде, центрифугировали и, после заморозки, лиофилизировали. В третьем случае дендример был предварительно ацетилирован. Для этого уксусный ангидрид (из расчета 70% от количества первичных аминогрупп дендримера) вводили в раствор дендримера G4 в метаноле в присутствии триэтиламина. Реакцию проводили при комнатной температуре в токе азота при постоянном перемешивании в течение 12 часов. Далее метанол отгоняли на ротационном испарителе, полученный остаток растворяли в воде и фильтровали через мембрану. К раствору ацетилированного дендримера G4-Ac добавили раствор включаемого вещества, растворенного в метаноле. Смесь интенсивно перемешивали в течение суток, затем метанол выпаривали на роторном испарителе. Осадок, состоящий из не связавшегося вещества, собрали и растворили в 1 мл метанола для анализа методом спектроскопии.

Эффективность конъюгирования оценивали спектрофотометрически. Эффективность ацетилирования оценивали методом ЯМР-спектроскопии и методом титрования.

На основании полученных результатов был сделан вывод о том, что метод с последующей экстракцией в хлороформе позволил получить наилучшее включение веществ. Предварительное ацетилирование дендримера позволило повысить включение по сравнению с первым методом (в темноте). Однако, данный метод является очень трудоемким и не показал существенного увеличения включения веществ.

УДК 544.774.2

УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИЕРАРХИЧЕСКИ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Федотова О.В., Цыганков П.Ю., Кармышина Ю.А., Меньшутина Н.В.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
E-mail: fedotova.olga.basic@gmail.com

Ключевые слова: целлюлоза, иерархическая структура, аэрогель, сверхкритическая сушка.

Внеклеточный матрикс представляет собой анизотропную иерархически пористую структуру. В научно-технической литературе приводится множество способов формирования иерархически пористых структур, но не все позволяют имитировать внеклеточный матрикс.

В данной работе был предложен метод формирования иерархической пористости с использованием ультразвукового (УЗ) воздействия. Данный подход исследовался на процессе получения аэрогелей на основе целлюлозы и включал в себя следующие основные этапы: получение раствора полимера, заморозка раствора в морозильной камере, УЗ-воздействие (40 кГц, 50 Вт) при достижении температуры начала кристаллизации, сброс замороженных образцов в антирастворитель (этиловый спирт), подготовка к сушке, сверхкритическая сушка.

В результате проведенных исследований были получены образцы с различным содержанием целлюлозы (2, 4, 6 масс.%) в исходном растворе. Кроме того, было исследовано время УЗ-воздействия (15, 30, 60 минут). Установлено, что все образцы обладают высокой пористостью (76–94%). УЗ-воздействие незначительно повышает общую пористость, но принципиально влияет на макропористую структуру: формируется взаимосвязанная система вытянутых каналов размером до 1300 мкм, тогда как в контрольных образцах поры не превышают 140 мкм. Микро-КТ показала, что направленные макропоры возникают вследствие акустической кавитации (рисунок 1), а их стенки сохраняют волокнистый мезопористый каркас (удельная поверхность 275–327 м²/г). Наибольший эффект достигается при концентрации целлюлозы 2-4 масс.%; при 6 масс.% влияние ультразвука снижается из-за высокой вязкости.

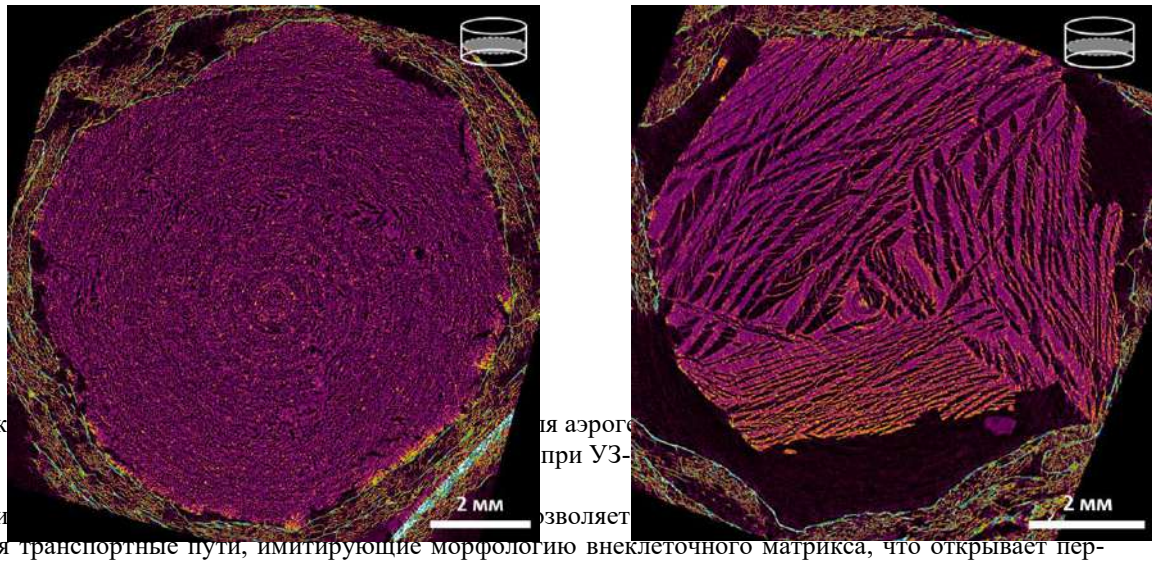


Рисунок ия аэрог
при УЗ-

Таки зволяет формируя транспортные пути, имитирующие морфологию внеклеточного матрикса, что открывает перспективы использования таких аэрогелей в тканевой инженерии.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научной тематики FSSM-2025-0007.

УДК 678

ЦЕПНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ: ОДИН КАТАЛИЗАТОР, РАЗНЫЕ МЕХАНИЗМЫ

Федюшкин И.Л.[1,2], Макаров В.М.[1,2]
[1] *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук*
[2] *Нижегородский государственный педагогический университет им. К. Минина*
E-mail: igorfed@iomc.ras.ru

Ключевые слова: катализатор, цепная полимеризация, одноэлектронный перенос.

1,3-Диаза-2-металлолы (DAM) – это пятичленные металлсодержащие гетероциклы, являющиеся изолобальными аналогами N-гетероциклических карбенов Ардуэнго (NHC). Они могут быть получены восстановлением 1,2-бис(арилимино)аценафтенов (BIAN) активными металлами главных подгрупп, например, кальцием, галлием, алюминием. Реакционная способность DAM отличается от реакционной способности комплексов никеля и палладия с нейтральными BIAN лигандами, которые являются эффективными катализаторами полимеризации неполярных олефинов (катализаторы Брукхарта). DAM участвуют в процессах одноэлектронного переноса (SET) с различными субстратами. Поскольку в SET процессе с участием двух нейтральных молекул образуются катион- и анион-радикалы, мы решили протестировать DAM в качестве катализаторов полимеризации метилметакрилата (MMA), который, как известно, можно полимеризоваться по радикальному и анионному механизму, а также по механизму координация-внедрение.

Благодарность
Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН». В части полимеризации L-лактида работа выполнена в рамках реализации государственного задания Министерства просвещения Российской Федерации № 073-00095-26-02 на выполнение в 2026 г. научно-исследовательской работы по теме «Разработка методов получения новых полимерных материалов».

УДК 678.021

СМЕСИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ИЗОПРЕН-БУТАДИЕНОВОГО СОПОЛИМЕРОВ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Фирсова А.В.[1], Мельничук К.Н.[1], Бердников В.В.[1], Сапронова В.С.[1], Булкина А.К.[2]
[1] *Воронежский филиал ФГБУ «НИИСК»*
[2] *ФГБУ «НИИСК»*
E-mail: firsova_alen@mail.ru

Ключевые слова: сополимер, н-бутиллитий, микроструктура, полидисперсность.

Большое количество работ посвящено вопросам совместимости полимеров различной природы, изучению, а также вопросам влияния межмолекулярных и химических взаимодействий между ними. Данная тема очень актуальна как с научной, так и с практической точки зрения. В настоящей работе мы вновь обращаемся к этому вопросу, однако теперь анализ проводится для смеси двух сополимеров, идентичных по природе (составу мономеров), но обладающих различной молекулярной массой. В качестве объекта для исследования выбраны изопрен-бутадиеновые сополимеры, полученные анионной полимеризацией в присутствии модифицированного литийорганического катализатора в растворе алифатического углеводорода.

Высокомолекулярные изопрен-бутадиеновые каучуки (СКИД-Л) и низкомолекулярные (СКИД-НЛ), полученные в присутствии н-бутиллития (н-БЛ), разработаны в Воронежском филиале «НИИСК». Благодаря целому ряду ценных технических свойств данные сополимеры широко применяются в резиновом производстве. Ранее проводились исследования, в ходе которых было установлено, что в шинной промышленности механические смеси на основе полиизопрена и полибутадиена позволяют создавать системы, способные частично заменять натуральный каучук. Такие смеси обеспечивают вулканизаты с повышенной износостойкостью и улучшенными эластическими свойствами при низких температурах. Однако существенным недостатком присущим данному сополимеру является сложность при переработке на валковом оборудовании: низкая адгезия полимера к валку, и как следствие, крошение полимерной матрицы при наполнении, а также шубление резиновой смеси. Введение мягчителей (пластификаторов) способствует устранению данного недостатка, однако приводит к снижению вязкости по Муни и ухудшению прочностных показателей вулканизатов на основе СКИД-Л. Цель данного исследование – разработка смесей низкомолекулярного и высокомолекулярного изопрен-бутадиенового сополимеров, улучшающих переработку СКИД-Л без ухудшения основных физико-механических характеристик вулканизатов на их основе, а также исследование структуры и свойств, совмещенных сополимеров различной молекулярной массы.

В Воронежском филиале ФГБУ «НИИСК» получены образцы СКИД-Л с характеристической вязкостью 1,8 дл/г и СКИД-НЛ с характеристической вязкостью 0,3 дл/г в условиях пилотной установки опытно-промышленного цеха в соответствии с техническими условиями, принятыми на предприятии. Полученные образцы характеризовались статистической структурой с узкой полидисперсностью в пределах от 1,2 до 1,4. Смешение образцов осуществляли на стадии полимеризатов в соотношениях СКИД-Л:СКИД-НЛ равном (90-60):(10-40) % масс. соответственно. Полученные смеси характеризовались низкой температурой стеклования, лежащей в области ниже минус 91 °С, согласно данным дифференциальнно сканирующей калориметрии на приборе фирмы Perkin Elmer. Для образцов СКИДЛ и его смеси со СКИД-НЛ проведена оценка перерабатываемости с построением кривой пластикации в камере микросмесителя фирмы «Brabender». Оптимальный результат был получен у смесей с содержанием низкомолекулярного сополимера свыше 30 % масс., о чем свидетельствуют более высокие значения исходного крутящего момента. Допустимыми значениями усадки резиновых смесей обладают образцы с содержанием от 30 % масс. СКИД-НЛ. Установлено, что образцы с содержанием СКИД-НЛ менее 15 % масс. неудовлетворительно вели себя при переработке на оборудовании валкового типа, каучуки крошились при пластикации, а потери резиновой смеси составили свыше 5 % масс., даже после введения технического углерода, в отличии от образцов, содержащих 30 % масс. и более СКИД-НЛ. Оптимум вулканизации, согласно реометрическим испытаниям, соответствует режиму 145°С 30 минут для всех исследуемых образцов. Физико-механические показатели вулканизатов смеси СКИДЛ и СКИД-НЛ в соотношениях (70-60):(30-40) % масс. характеризуются удовлетворительным уровнем условного напряжения при растяжении и относительного удлинения. Таким образом установлено, что содержание низкомолекулярного статистического изопрен-бутадиенового сополимера в количестве от 30 до 40 % масс. в составе высокомолекулярного СКИД-Л улучшает перерабатываемость СКИД-Л, сохраняя при этом комплекс основных физико-механических характеристик вулканизатов на основе полученной смеси. Температура стеклования сополимеров, зависящая от их молекулярной массы и состава, не превышает −91 °С. На основании этих данных можно сделать прогноз о перспективах применения СКИД-Л в производстве шин, предназначенных для эксплуатации в суровых климатических условиях.

УДК 691.175.3

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ МНОГОСЛОЙНОГО ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЗАДАННОГО КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ

Фомичева И.Н., Волгин В.М.
Тульский государственный университет
E-mail: eergeek@gmail.com

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, непрерывно армированные композиты, математическое моделирование материалов, коэффициент теплового расширения.

Традиционно корпусные элементы оптических приборов изготавливаются из металлов. Металлические материалы, такие как алюминиевые сплавы и стали, обладают коэффициентом теплового расширения (КЛТР) порядка 15-25·10^{-6}/°С, превышающим КЛТР оптических стекол (обычно 3-8·10^{-6}/°С). Также при изготовлении корпусных элементов используется титан, чей КЛТР лежит в пределах 8-9·10^{-6}/°С, однако его применение ограничено высокой стоимостью и сложностью обработки. Проектирование оптических приборов в случае применения материалов со сравнительно высоким КЛТР связано с рядом сложностей в обеспечении стабильности оптической системы при изменении температуры окружающей среды. Альтернативой традиционным материалам выступают полимерные композиционные материалы с непрерывным армированием в плоскости, физико-механические характеристики (в том числе КЛТР) которых возможно изменять в зависимости от процентного содержания армирующих волокон и угла поворота армирования отдельного монослоя. Такая возможность появляется за счет высокой жесткости и низкого КЛТР большинства армирующих волокон.

Основой для проектирования изделий из полимерного композиционного материала являются эффективные характеристики самого материала, определяемые экспериментально или расчетным методом. Часто экспериментальный подход является трудоемким; кроме того, предварительный расчет физико-механических характеристик композитов с различными матрицами и армирующими волокнами позволяет определить наиболее подходящий материал, степень и характер армирования для достижения той или иной заданной цели. В настоящей работе были рассчитаны параметры многослойного композита для применения в корпусных элементах оптических приборов с требованиями к обеспечению коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР) композита, приближенного к КЛТР оптических стекол (3·10^{-6}/°С для оптического боросиликатного стекла).

Расчет параметров производился на основании физико-механических характеристик исходных компонентов композиционного материала. В качестве армирующего наполнителя было взято среднемодульное углеродное волокно со следующими характеристиками: плотность 1,78 г/см^3, продольный модуль Юнга 240 ГПа, трансверсальный модуль Юнга 17,5 ГПа, продольный модуль сдвига 8,69 ГПа, трансверсальный модуль сдвига 8,27 ГПа, продольный коэффициент Пуассона 0,25, трансверсальный коэффициент Пуассона 0,035, КЛТР в продольном и трансверсальном направлении равны -0,7·10^{-6}/°С и 15·10^{-6}/°С, соответственно. В качестве матрицы был выбран полиамид-6 со следующими характеристиками: плотность 1,13 г/см^3, модуль Юнга 2,0 ГПа, коэффициент Пуассона 0,375, модуль сдвига 1,0 ГПа, КЛТР 80·10^{-6}/°С. Расчет параметров композита проводился с использованием программного обеспечения MATLAB. Характер армирования многослойного композита был принят 0/θ/-θ, где θ изменялся от 0 до 90 градусов. Степень армирования при моделировании изменялась от 5% до 70% содержания армирующих волокон.

В результате моделирования было определено, что угол поворота монослоя θ, равный 60 градусов, обеспечивает ортотропность композиционного материала – то есть, модуль Юнга, модуль сдвига, коэффициент Пуассона и КЛТР в продольном и трансверсальном направлении равны. Наибольшее соответствие требуемому КЛТР в 3·10^{-6}/°С обеспечивается при армировании матрицы полиамида-6 углеродными волокнами на 55%. Полученные характеристики ортотропного многослойного композита: плотность 1,49 г/см^3, модуль Юнга 48,3 ГПа, коэффициент Пуассона 0,33, модуль сдвига 18,1 ГПа, КЛТР 2,86·10^{-6}/°С.

Таким образом, в результате проведенной работы установлено, что многослойный композит на основе полиамида-6, армированного среднемодульным углеродным волокном на 55% с характером армирования 0/60/-60, отвечает требованию обеспечения значения КЛТР, приближенного к КЛТР оптических боросиликатных стекол.

Благодарность
Работа выполнена в рамках Госзадания FEWG-2024-0002.

УДК 541.64:536.6

ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЦИКЛООКТЕНА, АКРИЛАМИДА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

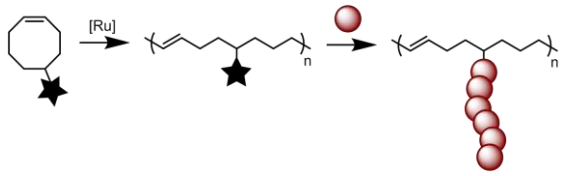
Формина К.П., Денисова Ю.И., Аджиева О.А., Литманович Е.А., Кудрявцев Я.В.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
E-mail: formina@ips.ac.ru

Ключевые слова: модификация полимеров, метатезис олефинов, радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи, привитые сополимеры, циклооктен, акриламид, акриловая кислота.

Создание новых полимерных материалов с полезным комплексом свойств, необходимых для практического использования в различных промышленных сферах – одна из приоритетных задач современной полимерной химии. Особенно важным и достаточно сложным направлением является получение блок-сополимеров, которые могут сочетать в себе блоки известных промышленных полимеров, несмешивающихся между собой и/или имеющих разное сродство к определенным растворителям. Примером таких объектов являются амфифильные блок-сополимеры (АБС), которые, в зависимости от окружающей среды, могут проявлять способность к самоорганизации и нашли применение во многих областях, включая медицину и катализ.

Метод «прививки от», предполагает формирование боковых цепей-подвесок полимеризацией мономера непосредственно на готовую основную полимерную цепь с активными центрами. Такой подход имеет свои достоинства, однако он мало изучен в виду сложности подбора оптимальных условий, таких как растворимость мономеров/полимеров, концентрация исходного полимера и способ очистки от примесей.

В настоящей работе представлен подход к синтезу привитых сополимеров, состоящий из последовательных метатезисной полимеризации и радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации (ОПЦ-полимеризация). Показано, что данный метод позволяет получать сополимеры, в которых основная цепь сформирована из звеньев циклооктена (ЦО), боковые – из звеньев акриловой кислоты (АК)/т-бутилакрилата (тБА) и акриламида (ААм), соответствующие гомополимеры которых не совместимы и не имеют общего растворителя. АБС на их основе могут быть интересны для использования во многих областях, а развитие подходов к их получению может быть использовано при создании других подобных сополимеров.



Был синтезирован новый мономер на основе ЦО и агента передачи цепи (ЦО-RAFT), метатезисной полимеризации с раскрытием цикла синтезирован новый гомополимер ПЦО-RAFT. Важным преимуществом метатезисной полимеризации является возможность направленно получать целевой полимер с заданными характеристиками и простота характеризации его строения цепи рутинными методами (^{1}H, ^{13}C ЯМР). Для построения боковых цепей использовали ОПЦ-полимеризацию, ее выбор обусловлен несколькими причинами. ОПЦ-полимеризация позволяет формировать цепи с узким ММР. При этом достаточно просто регулировать процесс полимеризации с помощью таких параметров как исходные концентрации реагентов и их соотношение. Так как сформировать на ПЦО-RAFT боковые цепи, состоящие только из ААм оказалось невозможным ввиду значительных различий в растворимости ПЦО-RAFT и ААм/ПААм, в данной работе представлено несколько путей решения по синтезу сополимеров ЦО и ААм.

В первом случае для ОПЦ-полимеризации использовали смесь мономеров ААм и тБА, в дальнейшем такие сополимеры можно подвергать кислотному гидролизу, в ходе которого получаются сополимеры на основе ЦО, а боковые цепи представляют собой случайный сополимер ААм/тБА, либо ААм/АК. Второй путь заключался в синтезе привитых сополимеров ЦО и тБА, из которых при последующем гидролизе были получены сополимеры ЦО и АК. Наличие на концах боковых цепей агента передачи цепи позволило привить звенья ААм и получить сополимеры, в которых боковые цепи представляют собой диблок-сополимер АК и ААм.

Все полученные соединения были охарактеризованы методами ГПХ, ДСК, ИК и ЯМР спектроскопии.

Благодарность
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №25-23-00315, http://rscf.ru/project/25-23-00315 .

УДК 678.7

ТЕРМОСТОЙКИЕ АДГЕЗИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИЛОКСАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ СТРУКТУРЫ D_xT_y

Французова Ю. В., Плешков А. В., Булкина А. К.
Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. академика С.В. Лебедева
E-mail: u.frantsuzova@fgupniisk.ru

Ключевые слова: полифенилсилсесквиоксан, силоксановые защитные покрытия, ускоренное тепловое старение, ТГА полидиметилсилоксан-полифенилсилсесквиоксана.

Во многих современных работах, связанных с получением смоделированных заранее структур силоксановых сополимеров с полиорганосилсесквиоксанами (ПОСС) – $[-RSiO_{3/2}-]_n$, отдаётся предпочтение органотриалкоксисиланам как прекурсорам ПОСС, так как процессы гидролиза и последующей гидролитической поликонденсации продуктов гидролиза органотриалкоксисиланов более контролируемы по сравнению с органотрихлорсиланами. Однако высокая реакционная способность органотрихлорсиланов позволяет получать высокомолекулярные полимерные продукты и материалы на их основе, не имеющие аналогов со сходными характеристиками и свойствами.

На опытном заводе ФГУП «НИИСК» производится серия силоксановых сополимеров линейных силоксанов D_n ($[-R_2SiO-]_n$) с полифенилсилсесквиоксаном (ПФССО) – D_xT_y. Присутствие фенильной группы у атома кремния в Т-звене характеризует наиболее высокую термическую устойчивость в ряду ПОСС. Гидролитическая поликонденсация без гелеобразования продуктов гидролиза фенилтрихлорсилана в определенных условиях приводит к образованию полимерных Т-структур с молекулярной массой $1\text{-}2*10^3$ дальтон (ГПХ) с содержанием силанолов. Силанолы ПФССО обеспечивают сополимер способностью к сшиванию путем поликонденсации с образованием Si-O-Si связей. D_x-фрагмент в сополимере обеспечивает материалы на основе сополимеров специфическими свойствами, обусловленными влиянием органических заместителей у атома кремния, и эластичностью. Молярные соотношения Т- и D-звеньев, а также условия синтеза определяют вид получаемых продуктов: от растворимых гранул до каучука. Все материалы на основе сополимеров D_xT_y обладают более высокой термо- и морозостойкостью по сравнению с аналогичными полимерами D_n. Сополимеры D_xT_y обладают более высоким значением коэффициента линейного расширения по сравнению с кремнийорганическими смолами благодаря введению в состав сополимера линейных фрагментов и адгезией к различным поверхностям, обеспечиваемой силанолами ПФССО.

В настоящей работе представлены результаты научно-практического исследования адгезии, включающего определение величины разрушающей силы при растяжении стандартного образца. Определение предела прочности клеевого соединения осуществлялось по актуальной методике ГОСТ 14760-69 «Клеи. Метод определения прочности при отрыве». «Лестосил» – полидиметилсилоксан-полифенилсилсесквиоксан с единицей молекулярного состава ~ $D_{200}T_{75}$ – выпускается в виде гранул и используется для защитных покрытий из раствора. «Термосил» – полидиметилсилоксан-полифенилсилсесквиоксан с единицей молекулярного состава ~ $D_{320}T_{80}$ – выпускается как силоксановый каучук для производства термостойких резин. Алюминиевые и титановые стандартные образцы были склеены после нанесения полимерных слоев с сшивающим агентом в составе из раствора в толуоле. В качестве сшивающего агента использован винил-трис(метилэтилкетоксимокси)силан («Винокс»). Теплостойкость оценивалась по изменению относительного удлинения при разрыве пленок, отлитых из раствора того же состава, после проведения ускоренного термостарения. Результаты исследования включают данные термогравиметрического анализа сополимеров и сшитых пленок на их основе.

УДК 544.03 54.057

РОЛЬ АДГЕЗИИ ВНЕКЛЕТОЧНЫХ БЕЛКОВ НА КИНЕТИКУ РАСТВОРЕНИЯ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ ПОДЛОЖКИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ КЛЕТОЧНЫХ ПЛАСТОВ

Фролова А.А., Мелкоева Е.Э., Куканова В.С., Костюк С.В., Тимашев П.С., Котова С.Л.
ПМГМУ им. И.М. Сеченова (Сеченовский Университет)
E-mail: frolova_a_a_2@staff.sechenov.ru

Ключевые слова: термочувствительные полимеры, ПНИПАМ, фазовый переход, клеточные пласты, атомно-силовая микроскопия, тонкие пленки.

Термочувствительные полимеры на основе поли(N-изопропилакриламида) (ПНИПАМ) являются перспективной основой для создания "умных" подложек в технологии клеточных пластов благодаря своей физиологически значимой температуре перехода. Ключевым фактором отделения клеточного слоя является управляемый фазовый переход полимерной матрицы при снижении температуры. Однако процесс открепления клеток от термочувствительной подложки остаётся одной из основных проблем, что определяет актуальность изучения роли белковой адсорбции на полимерной поверхности. Основная гипотеза связана с тем, что адгезия к полимеру белков, выделяемых самой клеткой в процессе культивирования или присутствующих в культуральной среде, может влиять на процессы растворения подложки. Целью данной работы является оценка взаимного влияния производных ПНИПАМ и крысиных фибробластов при создании клеточных пластов на пленках данных полимеров. Для понимания процесса адсорбции белков и его влияния на поведение пленок было проведено исследование с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). В данной работе мы изучили термическое поведение тонких пленок на основе производных ПНИПАМ (блок-сополимер с ПНИПАМ с НТБА и графт-сополимеры ПНИПАМ с ПЛА и ПЭГ). Из синтезированных полимеров были получены пленки толщиной около 100 нм с помощью спинкоатера. Для оценки набухания пленок и модуля Юнга при понижении температуры до температуры фазового перехода с использованием АСМ пленки предварительно выдерживали в присутствии а) коллагена I типа из хвостов крыс, б) бычьего сывороточного альбумина в условиях, имитирующих культивирование клеток. Кроме того было оценено потенциальное токсическое воздействие пленок термочувствительных полимеров на клетки при их культивировании на поверхности пленок.

В результате проведенного исследования установлено, что специфическая адсорбция белков адгезии (коллаген) и присутствие ионов солей (ПБС) способствуют снижению температуры растворения матрицы, в то время как неадгезионные белки (БСА) не влияют на этот процесс. Экспериментальные наблюдения подтверждают гипотезу о том, что белки, выделяемые клетками, могут влиять на отделение клеточного пласта при понижении температуры. Сорбция клеточных белков адгезии (подобных коллагену) может выступать дополнительным триггером, влияющим на открепление клеток при снижении температуры, что влияет на эффективность технологии.

Важным результатом исследования является обнаружение цитотоксичности самих термочувствительных полимеров при культивировании клеток на пленках. Стандартные тесты определения цитотоксичности оказываются недостаточно точными для оценки негативного влияния полимеров на клетки.

Полученные данные о существенном взаимном влиянии термочувствительной матрицы и культивируемых клеток необходимо учитывать при разработке протоколов культивирования на термочувствительных полимерах в технологии клеточных пластов.

Благодарность
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-01029, https://rscf.ru/project/25-23-01029/

УДК 678.664:51-74

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ СИНТЕЗА И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПРЕПОЛИМЕРОВ

Халина М.А.[1], Королёв И.В.[2]
[1] Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
[2] ООО «Зефир»
E-mail: mariya.halina@mail.ru

Ключевые слова: полиуретан, кинетика, моделирование, молекулярно-массовое распределение.

Разработка полиуретанов с заданным комплексом физико-химических характеристик неразрывно связана со структурой применяемых преполимеров. Одним из ключевых факторов, определяющих свойства конечного полимера, является молекулярно-массовое распределение (ММР) на стадии синтеза преполимера, для точного прогнозирования которого необходимо применение предиктивных математических моделей.

Классические кинетические модели реакций полиприсоединения симметричных диизоцианатов (например, 4,4'-дифенилметандиизоцианат, МДИ-100) часто используют упрощающее допущение о равной реакционной способности функциональных групп. Тем не менее, для более строгого математического описания процесса необходимо принимать во внимание эффект замещения: вступление одной из NCO-групп в реакцию закономерно снижает активность оставшейся. Учет этого фактора позволяет существенно повысить адекватность расчета молекулярно-массового распределения преполимеров.

Целью данной работы стала разработка программного комплекса для предиктивного расчета кинетики синтеза и ММР линейных полиуретанов с учетом эффекта замещения.

В качестве объекта исследования выступала реакционная система на основе МДИ-100 и полиоксипропиленгликоля молекулярной массой 1000 (PPG-1000). Предварительные лабораторные синтезы проводились блочным методом в массе при различных начальных мольных соотношениях реагентов [PPG-1000] к [МДИ-100], равных 1:2, 1:3 и 1:4 соответственно. Фактическое распределение макромолекул оценивалось методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ).

Разработанный вычислительный алгоритм реализован в два взаимосвязанных этапа. На первом этапе для количественной оценки эффекта замещения решалась обратная кинетическая задача. Был создан специальный вычислительный модуль, который на основе экспериментальных хроматограмм ГПХ рассчитывает значения двух независимых констант скорости: k_1 — для реакции свободных молекул МДИ, и k_2 — для групп МДИ с одной уже прореагировавшей NCO-группой (замещенных).

На втором этапе полученные кинетические параметры интегрируются в основную программу, базирующуюся на решении прямой кинетической задачи. Путем численного интегрирования системы дифференциальных уравнений модель описывает расход функциональных групп и рассчитывает текущую конверсию основных олигомерных фракций.

Ключевым преимуществом созданной модели является возможность непрерывного динамического мониторинга: алгоритм описывает ММР не только как конечный результат синтеза, но и рассчитывает спектр макромолекул в любой заданный момент времени. Данный функционал позволяет математически моделировать сложные технологические схемы, в частности — режимы с дробной (порционной) загрузкой реагентов, что является эффективным инструментом для целенаправленного сужения ММР синтезируемых преполимеров.

Сравнение экспериментальных данных ГПХ с результатами вычислительного эксперимента подтвердило высокую адекватность разработанной модели для всех трех исследованных мольных соотношений. Внедрение расчета эффекта замещения (k_1/k_2) позволило существенно снизить погрешность прогнозирования, особенно в области образования тяжелых фракций и оценки содержания остаточного свободного мономера.

Разработанный вычислительный комплекс является эффективным инструментом для целенаправленного формирования молекулярной структуры полиуретанов и оптимизации технологических режимов синтеза без необходимости проведения ресурсозатратных лабораторных экспериментов.

УДК 544.653.3

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАНИЛИНОВОГО ПРЕКУРСОРА НА СТРУКТУРУ УГЛЕРОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Харисова К.А., Семененко Д.А., Алексеева Е.В., Левин О.В.
Санкт-Петербургский государственный университет
E-mail: k.kharisova@spbu.ru

Ключевые слова: реакция восстановления кислорода (РВК), пероксид водорода, углеродные катализаторы, полианилин, электрокатализ, селективность.

Реакция восстановления кислорода (РВК) является ключевым процессом не только для топливных элементов, но и для электрохимического синтеза пероксида водорода — востребованного окислителя, широко применяемого в химической промышленности, водоочистке и экологических технологиях. Особый интерес представляет двухэлектронный путь РВК, при котором кислород селективно восстанавливается до H_2O_2. Создание эффективных и недорогих катализаторов для данного процесса рассматривается как перспективная альтернатива традиционным энергоёмким методам получения пероксида водорода. Среди таких систем важное место занимают безметалльные углеродные материалы, свойства которых определяются удельной поверхностью, пористой структурой, дефектностью, электропроводностью и химией поверхности.

В работе исследованы углеродные материалы, полученные карбонизацией полианилина, синтезированного двумя способами: химической и электрохимической полимеризацией. Химический полианилин получали окислительной полимеризацией анилина в кислой среде с использованием персульфата аммония при пониженной температуре. Электрохимический полианилин синтезировали потенциостатическим методом в сернокислом растворе на стальных электродах. Полученные полимерные прекурсоры подвергали термообработке в инертной атмосфере с образованием азотсодержащих углеродных материалов с развитой поверхностью и различной морфологией.

Установлено, что способ синтеза прекурсора определяет условия формирования углеродной матрицы при карбонизации и, как следствие, влияет на селективность реакции восстановления кислорода в сторону образования пероксида водорода. Для образцов, полученных из химически синтезированного полианилина, характерны развитая микропористая структура, сохранение заметного содержания азота и наличие кислородсодержащих функциональных групп, способных стабилизировать промежуточные кислородные частицы и облегчать двухэлектронный путь восстановления кислорода. Для электрохимической серии при повышении температуры карбонизации наблюдается постепенное химическое обеднение поверхности, а доминирующим фактором становится текстурная организация материала. Таким образом, варьирование способа получения прекурсора является эффективным инструментом направленного регулирования структуры и электрокаталитических характеристик углеродных катализаторов для селективного получения H_2O_2.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке СПбГУ, проект №126022017737-2.

УДК 678.072

СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ УДАРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКОЙ ТЕПЛОСТОЙКОСТЬЮ

Ходева С.И.[1, 2], Гребенева Т.А.[1,2]
[1] Препрег – Современные композиционные материалы
[2] Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
E-mail: s.khodeva@rosatom-composites.ru

Ключевые слова: эпоксидное связующее, полисульфон, препрег, теплостойкость, вязкость разрушения, предел прочности при сжатии после удара.

Широко распространенными эпоксидными смолами с повышенной теплостойкостью и улучшенными физико-механическими свойствами являются изомеры на основе аминофенолов, в частности N,N-диглицидил-4-глицидилоксианилин (ТГПА) и N,N-диглицидил-3-глицидилоксианилин (ТГМА). Мета-изомер более реакционноспособен и обладает более высоким модулем упругости, однако параизомер отличается большей теплостойкостью отверждённого полимера и плотностью поперечных связей. Используя данные изомеры и ароматический аминный отвердитель 4,4’-диаминофенилсульфон были изготовлены эпоксидные связующие и исследованы их термомеханические и физико-механические характеристики с целью определения оптимального соотношения изомеров. Проведенные исследования показали, что для получения состава с наибольшей теплостойкостью (227 °С) и прочностью на статический изгиб (101 МПа) оптимально использовать соотношение ТГПА:ТГМА = 80:20.

Значительный рост применения материалов из ПКМ, армированных углеродным волокном в составе несущих конструкций, усиливает требования к ударопрочностным характеристикам и недопустимости механических разрушений этих структур при возникновении критических нагрузок в процессе эксплуатации изделий. Использование полисульфонов вызывает большой интерес, так как отвержденные композиции, модифицированные ими, сочетают в себе не только высокие механические характеристики (стойкость к образованию трещин, прочность композитов при сдвиге при квазистатических скоростях нагружения), но и стойкость к воздействию окислителей, хорошую гидролитическую и термическую стабильность.

На основе связующего с выбранным соотношением изомеров ТГПА:ТГМА были изготовлены составы эпоксидного связующего, модифицированные полисульфоном в различном соотношении с целью определения оптимального содержания модификатора в системе, характеризующего ударные свойства связующего и обеспечивающего возможность его переработки по препреговой технологии. Замечено, что по мере увеличения содержания полисульфона с 3 % до 9 % вязкость разрушения связующего возрастает с G_{1c} = 1,13 кДж/м^2 до G_{1c} = 1,42 кДж/м^2. Но при этом значительно возрастает динамическая вязкость эпоксидного связующего, причем разница значений вязкости образцов сохраняется в широком диапазоне температур, что является ограничивающим фактором для увеличения содержания модификатора в составе. Одним из способов увеличения содержания модификатора является введение полисульфонового армирующего наполнителя в состав препрегов.

На основе полученного связующего были изготовлены однонаправленные препреги. В качестве армирующего наполнителя было выбрано отечественное углеродное волокно марки UMT49S-12K-EP. Для модификации препрегов использовали полисульфоновый армирующий наполнитель с целью упрочнения межслойных/внутрислойных областей композитных материалов. Такое технологическое решение прежде всего помогает решить проблему высокой вязкости связующего при введении значительного количества порошка термопласта-модификатора. По итогу проведения физико-механических испытаний образцов ПКМ из данных препрегов отмечено, что введение полисульфонового армирующего наполнителя в препрег позволяет повысить ударопрочностные характеристики, в частности предел прочности при сжатии после удара с удельной энергией 6,67 Дж/мм на 55% со 174 МПа до 270 МПа. Полученное технологическое решение позволит применять разработанный материал в изделиях (деталях авиалайнеров) с высокими требованиями к ударным нагрузкам.

Благодарность
Исследование выполнено в рамках научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы, выполненной в рамках соглашения о предоставлении субсидии от 27.02.2025 г. № 075-11-2025-005 при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

УДК 691.175.5/.8, 678, 691.175.2

ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ И ГРАФЕНОВЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ С ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ

Холхоев Б.Ч.[1], Чучалов А.В.[2], Бардакова К.Н.[3], Денисенко Г.М.[3], Сапожников Д.А.[2], Федоров А.А.[4], Кузнецов В.А.[4], Тимашев П.С.[3], Бурдуковский В.Ф.[1]
[1] Байкальский институт природопользования СО РАН
[2] Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
[3] Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова
[4] Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
E-mail: holh_bat@mail.ru

Ключевые слова: эффект памяти формы, полигетероарилены, полиимиды, полибензимидазолы, полимер-полимерные смеси, нанокомпозиты, графен.

Разработка «умных» полимерных материалов является одним из ключевых направлений развития современной химии высокомолекулярных соединений. Среди широкого круга таких материалов одной из наиболее исследуемой группой являются термочувствительные полимеры с эффектом памяти формы (ЭПФ), которые могут сохранять временное деформированное состояние, а затем восстанавливать исходную форму в результате термического воздействия. В последние годы всё большую актуальность приобретают высокотемпературные полимеры с ЭПФ, которые перспективны для использования в авиакосмической отрасли, главным образом, для разработки крупногабаритных развертываемых конструкций. Другой актуальной задачей является разработка композиционных материалов, способных восстанавливать исходную форму в результате воздействия света. Светостимулируемые композиты с ЭПФ широко исследуются в последние несколько лет, поскольку воздействие света (главным образом, ближнего ИК диапазона) является довольно удобным стимулом для полимеров с ЭПФ, особенно в случаях, когда прямой нагрев невозможен или затруднен.

В докладе будут представлены результаты по получению и всесторонней характеризации новых материалов с высокотемпературным ЭПФ, представляющих собой как полимер-полимерные смеси, а также графен-содержащие нанокомпозиты на основе гибкоцепных полиимидов (ПИ) и жектоцепного полибензимидазола (ПБИ). Методами ИК-спектроскопии и ДМА показано, что компоненты смесей термодинамически совместимы при содержании ПБИ до 50 масс. %. Смеси характеризовались превосходными механическими свойствами и высокой термостойкостью. Присутствие в смесях жесткоцепного ПБИ и гибкоцепного ПИ привело к превосходным характеристикам ЭПФ, при этом коэффициенты фиксации временной формы (R_f) и восстановления исходной формы (R_r) достигают наиболее высоких значений при содержании ПБИ 25 масс. %.

В рамках данной работы также получены трехкомпонентные нанокомпозиты на основе ПИ, ПБИ и малослойного графена. Показано, что полученные материалы благодаря присутствию графенового наполнителя характеризуются более высокими прочностными характеристиками по сравнению с матрицей без наполнителя и высокой электропроводностью. Благодаря этому материалы способны восстанавливать исходную форму в результате воздействия электрического напряжения, а также демонстрируют тензорезистивный эффект. Кроме того, временная форма нанокомпозитов может быть восстановлена под действием излучения ближнего ИК-диапазона (808 нм) в результате фототермического эффекта. Все это делает разработанные материалы перспективными для применения в высокотехнологичных отраслях, включая аэрокосмическую индустрию.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке РНФ, грант № 22-73-10011-П.

УДК 541.64:66.095.26-921

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ β-ПИНЕНА В ПРИСУТСТВИИ БЕНЗОДИТИОАТНЫХ АГЕНТОВ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ

Хорецкий М.С.[1, 2], Клачёк М.А.[2], Иванова Т.А.[1], Вайтусёнок А.А.[1]
[1] Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова
[2] Белорусский государственный университет
E-mail: khoretskiy_m_s@staff.sechenov.ru

Ключевые слова: Катионная полимеризация, терпены, β-пинен, бензодитиоаты.

В настоящее время наблюдается рост научно-практического интереса к применению возобновляемых растительных источников сырья в технологических схемах синтеза полимерных материалов. Данная тенденция полностью соответствует приоритетным направлениям в области устойчивого развития, одной из ключевых целей которого является нахождение зелёных альтернатив продуктам переработки ископаемого топлива. Так, среди природных мономеров значительную роль занимают терпены, в частности β-пинен, способный полимеризоваться по катионному механизму. Полимерные материалы на его основе находят применения в составе адгезивов и покрытий, обладающих высоким показателем преломления. Поли-β-пинен коммерческого производства получают с использованием кислот Льюиса, при этом в качестве инициаторов выступают остаточная вода либо алкилгалогениды. Образующиеся таким образом продукты, как правило, характеризуются небольшой среднечисловой молекулярной массой ($M_n \leq 3000$ г·моль$^{-1}$) и широким молекулярно-массовым распределением (Đ≥2), что ограничивает их использование в приложениях требовательных к однородности физико-химических свойств объекта. Обладающий более низким молекулярно-массовым распределением поли-β-пинен труднодоступен и требует специфических условий получения, таких как низкая температура или использование металлорганических соединений. В то же время контроль над полимеризационным процессом позволяет осуществлять добавление агентов обратимой передачи цепи (ОПЦ), что мало изучено в применении к природным терпеновым мономерам. В текущей работе исследовано протекание катионной полимеризации β-пинена в присутствии таких бензодитиоатных агентов передачи цепи, как (2-фенилпроп-2-ил)бензодитиоат (**1**), (2-фенилпроп-2-ил)-4-(трифторметил)бензодитиоат (**2**) и (2-фенилпроп-2-ил)-3,5-ди(трифторметил)бензодитиоат (**3**). Данные соединение ранее показали свою эффективность в осуществлении контроля катионной полимеризации таких мономеров, как 4-метилстирол и стирол.

Полимеризация β-пинена осуществлялась в хлористом метилене, инертной атмосфере, при температуре 20 °C, концентрации мономера 1 моль·л$^{-1}$, концентрациях агента ОПЦ и тетрахлорида олова в качестве катализатора $33 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$. Агент ОПЦ **1** позволил получить образцы низкомолекулярных полимеров, обладающих массой M_n 1200 г·моль$^{-1}$ (Đ 1,3). С применением бензодитиоата **2** наблюдалось образование полимерного материала с массой M_n 1500 г·моль$^{-1}$ (Đ 1,4). Производное **3** обеспечило массу получаемого поли-β-пинена M_n 1400 г·моль$^{-1}$ (Đ 1,4). Агент ОПЦ **3** также позволил осуществить полимеризацию при более низкой концентрации катализатора $13 \cdot 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$, при этом образующийся поли-β-пинен характеризуется массой M_n 1700 г·моль$^{-1}$ (Đ 1,3). Анализ ^{1}H спектров ядерного магнитного резонанса полученных полимеров позволил установить долю 1,3-циклогексенильных звеньев, находящуюся в диапазоне от 50 до 60%. Также в структуре полимера отчётливо наблюдается наличие концевой бензодитиоатной группы, что обеспечивает дальнейшее использование данных агентов ОПЦ для получения низкомолекулярного функционального поли-β-пинена, обладающего узким молекулярно-массовым распределением (Đ<1,3) без необходимости соблюдения особых условий проведения реакции полимеризации.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2025-015 от 27.02.2025) и Государственной программы научных исследований Республики Беларусь (задание 2.1.01.1).

УДК 677.027.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИГРОСКОПИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОХЛАЖДАЮЩЕГО ТЕКСТИЛЯ, ОБРАБОТАННОГО РАСТВОРОМ КСИЛИТА

Хуснутдинова Г.Н., Хамадиев А.Э., Азанова А.А.
Казанский национальный исследовательский технологический университет
E-mail: KhusnutdinovaGN@corp.knrtu.ru

Ключевые слова: охлаждающий текстиль, ксилит, гигроскопические свойства, трикотаж.

Ксилит – пятиатомный сахарный спирт, обладающий выраженными гигроскопическими свойствами, нетоксичный и биосовместимый, что определяет его применение в качестве влагоудерживающего агента и стабилизатора влажности в различных отраслях промышленности. Авторами рассматривается применение ксилита для придания охлаждающего эффекта текстильным материалам для одежды за счет его эндотермической реакции при растворении в воде.

Охлаждающий эффект, достигаемый при обработке текстиля раствором ксилита, имеет физико-химическую природу и реализуется по механизму эндотермической гидратации, поэтому интенсивность и продолжительность охлаждения будут зависеть от количества влаги, сорбированной материалом и гигроскопические свойства обработанного текстиля, будут влиять на охлаждающий эффект. В связи с этим возникает задача оценки изменений гигроскопических характеристик волокнистых материалов различного состава после нанесения охлаждающего раствора на основе ксилита для дальнейшего учета полученных результатов при проектировании функциональной одежды на основе климатического картирования тела человека.

В качестве объектов исследования выбраны трикотажные полотна различного волокнистого состава, переплетения и поверхностной плотности. Измерение гигроскопичности, влагоотдачи и водопоглощения контрольных и обработанных образцов проводили согласно ГОСТ 3816-81 (ИСО 811-81) «Полотна текстильные. Методы определения гигроскопических и водоотталкивающих свойств».

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

- обработка полотна на основе синтетических волокон ксилитом значительно повышает его гигроскопичность;
- наибольшая гигроскопичность наблюдается у полотен на основе натуральных и искусственных целлюлозных волокон (хлопок, вискоза), наименьшая у полотен на основе синтетических волокон; влагоотдача изменяется в противоположном порядке: наибольшая у синтетических полотен, наименьшая у вискозных;
- обработанный ксилитом трикотаж имеет меньшую влагоотдачу в сравнении с контрольным.

В контексте терморегуляции и физиологии климатическое картирование используется для создания детальных карт распределения температуры и потоотделения по всей площади кожного покрова: выделяются зоны с максимальной, высокой и низкой активностью потовых желез. Значимость климатического картирования состоит в том, что данные позволяют разрабатывать функциональную спортивную одежду с зональным подбором материалов, который обеспечит оптимальное управление влагой и теплом на каждом выделенном участке, а значит, позволит повысить эффективность терморегуляции и снизить тепловой стресс. На сегодняшний день в РФ спортивная одежда изготавливается из материалов преимущественно зарубежного производства с техническими характеристиками, заявленными продавцом, а подбор материалов для спортивной одежды происходит исходя из рекомендаций производителя, опыта специалистов швейной фабрики и обратной связи потребителей. Научно-обоснованный подход позволит на основе исследований гигроскопических характеристик исходных и обработанных раствором ксилита материалов подобрать оптимальные сочетания для определенных зон, выделенных при климатическом картировании. Преимуществами такой спортивной одежды является наличие «умных» зон без использования внешнего источника энергии, а за счет пассивной технологии охлаждения и низкая себестоимость разработки.

УДК 544.774.2

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Цыганков П.Ю., Меньшутина Н.В.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
E-mail: pavel.yur.tsygankov@gmail.com

Ключевые слова: сверхкритический диоксид углерода, пористые полимеры, аэрогель, набухание, пластификация, вспенивание.

Высокопористые полимерные материалы (аэрогели, криогели, пеноматериалы) востребованы в качестве сорбентов, тепло- и звукоизоляции, носителей активных веществ и каркасов для тканевой инженерии. Для таких материалов критично сохранить пористую структуру при удалении растворителя и обеспечить контролируемое формирование пор без использования токсичных реагентов. Перспективным подходом является использование сверхкритического диоксида углерода (критические параметры: 31 °C и 7,4 МПа), который сочетает газоподобную диффузионную способность с высокой плотностью и легко удаляется из продукта после сброса давления.

В данной работе предложены подходы, в которых диоксид углерода выступает, по отношению к полимерам, в качестве сушильного агента, пластификатора, инициатора процессов набухания и вспенивания.

В качестве сушильного агента сверхкритический (СК) CO_2 применяется для получения аэрогелей. Проведение процесса сушки в гомогенной (СК CO_2- органический растворитель) области предотвращает формирование границы раздела фаз «жидкость–газ» и как следствие сохраняют высокопористую структуру гелей без схлопывания пор и с минимальной усадкой. С использованием СК сушки получены биополимерные аэрогели на основе целлюлозы, хитозана, альгината, белков.

В качестве пластификатора СК CO_2 сорбируется в полимеры, увеличивает межцепное расстояние и подвижность сегментов макромолекул, что приводит к обратимому снижению температуры стеклования, температуры плавления и вязкости расплава. Данный эффект дает возможность проводить формование и экструзию при более мягких температурах, что особенно важно для биоразлагаемых и термочувствительных полимеров.

СК CO_2 выступает в качестве инициатора процессов набухания и вспенивания. СК CO_2 проникает в полимерную матрицу, увеличивает свободный объем и повышает диффузионную проницаемость. Набухание позволяет вводить функциональные добавки, лекарственные вещества и порообразователи, а также извлекать низкомолекулярные примеси без водной или органической постобработки. Сброс давления инициирует зарождение и рост пузырьков газа в структуре полимера. После сброса давления CO_2 десорбируется, а матрица фиксирует сформированный объем и структуру пор.

Важной особенностью сверхкритических процессов является возможность целенаправленно регулировать высокопористую структуру посредством варьирования параметров: давления, температуры, времени насыщения, скорости сброса давления. Показано, что варьирование давления, температуры и скорости сброса давления позволяет управлять усадкой, средним размером пор и степенью вспенивания полимерной матрицы

Таким образом, сверхкритические технологии следует рассматривать как интегрированный подход к заданию целевой пористости: сушка сохраняет сформированную сеть гелей, пластификация и набухание повышают технологическую подвижность матрицы, вспенивание создает новые поры. Сочетание этих функций открывает возможность получения высокопористых полимерных материалов с регулируемой иерархической архитектурой без применения химических газообразователей.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научной тематики FSSM-2025-0007.

УДК 542.06+678

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИЦИЯХ НА ГОРЮЧЕСТЬ

Давыдова Н.А., Челноков Е.А., Осокина Д.О.
Компания ХОМА
E-mail: chelnokov-e@homa.ru

Ключевые слова: двухкомпонентный полиуретановый состав, наполнитель, антипирены, горючесть, трудногорючие компаунды.

Трудногорючие компаунды (также часто огнестойкие или самозатухающие) – это класс полимерных материалов, которые обладают способностью сопротивляться возгоранию и/или самостоятельно прекращать горение при удалении источника огня. Такие материалы используются там, где повышен риск возгорания или последствия пожара могут быть катастрофическими: кабельная промышленность (изоляция и оболочки кабелей), электроника и электротехника (изоляционные детали в блоках питания), строительство (отделочные материалы), транспорт (детали интерьера) и др.

В литературных источниках в качестве объектов исследования и разработки, чаще всего, рассматриваются пенополиуретаны с добавками различных антипиренов. Нашей задачей было разработать трудногорючий компаунд, который будет использоваться в качестве заливочного состава, соответственно, пенополиуретаны не подходят для решения задачи такого рода.

Основным свойством полученной композиции является трудногорючесть, которая не является природным свойством большинства полимеров и достигается путем введения различных добавок (антипиренов), которые работают по различным механизмам. Основных механизмов три: образование защитного слоя кокса, поглощение тепла и выделение инертных газов.

В России и странах Таможенного союза основным документом, устанавливающим методы определения класса горючести, является ГОСТ 30244-94 «Материалы строительные. Методы испытания на горючесть». Именно этот стандарт разделяет материалы на горючие (Г) и негорючие (НГ). В рамках ГОСТ 12.1.044-2018 «Пожаровзрывоопасноть веществ и материалов» устанавливаются ключевые параметры, определяющие группу горючести материала.

Образцы двухкомпонентных полиуретановых (2К ПУ) составов изготавливали на лабораторном вакуумном диссольвере компании VMA Getzmann, оснащенном пристенным скребком и перемешивающим элементом типа фреза. В качестве антипиренов были использованы сухие гидроксиды магния и алюминия, пентаэритрит, полифосфат аммония и меламин в разных соотношениях и комбинациях, а также микрокальцит со средним размером частиц 5 мкм. Испытания проводились по ГОСТ 12.1.044-2018 на установке по определению группы трудногорючих и горючих твердых веществ и материалов.

В ходе испытаний было изучено влияние наполнителей в 2К ПУ компаундах на горючесть, определен оптимальный компонентный состав, который максимально отвечает характеристикам, предъявляемым к трудногорючим материалам.

УДК 547.458

ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ И МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО ДЛЯ АНТИМИКРОБНОЙ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

Черкасова А.В.[1], Копылов А.С.[1, 2], Шершнев И.В.[1], Акованцева А.А.[1], Бекешев В.Г.[1], Соловьева А.Б.[1]

[1] Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
[2] Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА
E-mail: anastasiya-cherk@mail.ru

Ключевые слова: альгинат кальция, альгиновая кислота, полимерные аэрогели, метиленовый синий, фотодинамическая терапия.

Полисахариды, в частности альгинат натрия (АН) и хитозан, широко применяются в составе ранозаживляющих средств – как в виде самостоятельных раневых покрытий, так и в форме их компонентов. Как правило, традиционные полисахаридные покрытия с включенными в их структуру антимикробными препаратами формируют на поверхности раны гидрогель, способствующий поддержанию оптимального уровня влажности раны. Однако такие гидрогелевые системы практически не обладают газопроницаемостью, это негативно сказывается на аэрации раневой поверхности.

Альтернативой в этом случае могут выступать аэрогели (АГ) – особый класс твердых полисахаридных гелей с высокоразвитой наноструктурированной поверхностью и уникальной системой мезопор. Аэрогели характеризуются низкой плотностью (0,003-0,35 г/см^3), большой площадью внутренней поверхности (до 1000 м^2/г) и размерами пор в нанометровом диапазоне. Благодаря таким свойствам аэрогелей удается преодолеть ограничения, характерные для обычных гидрогелевых покрытий.

Данное исследование посвящено разработке твердых полимерных фотосенсибилизирующих (ФС) систем на основе аэрогелей альгината кальция (АСа) и альгиновой кислоты (АК), содержащих в качестве фотосенсибилизатора краситель - метиленовый синий (МС), применяемых для фотодинамической терапии (ФДТ) труднозаживающих ран. Наряду с однокомпонентными аэрогелями АСа и АК, были получены гибридные альгинатные аэрогелевые системы, содержащие в своем составе поливинилпирролидон (ПВП) в качестве второго компонента. Аэрогели получали методом сверхкритической сушки в среде диоксида углерода (ск-CO_2) алкогелей АСа и АК, содержащих МС. Алкогели, в свою очередь, получали из соответствующих гидрогелей обработкой изопропиловым спиртом.

Было показано, что удельная поверхность ($S_{уд}$) и общий объем пор (V_t) аэрогелей на основе АСа значительно превышает $S_{уд}$ и V_t систем АГ АК, а величины $S_{уд}$ и V_t гибридных аэрогелей (полисахарид-ПВП) существенно выше соответствующих параметров однокомпонентных альгинатных АГ. При этом у аэрогелей зафиксировано наличие микропор, с размерами 2-6А, что важно для создания воздухопроницаемых бактерицидных покрытий, используемых при лечении ран.

Методами АСМ и СЭМ было установлено, что структура аэрогелей на основе АСа представляет собой плотноупакованные высокопористые ламелеподобные образования с развитой системой мезо- и микропор, в отличие от малоупорядоченной, мелкозернистой структуры аэрогелей АК.

Была изучена кинетика диффузии МС из аэрогелей АСа и АК в фосфатный буферный раствор (pH=7,2), моделирующий клеточную среду. Показано, что скорость диффузии МС зависит от типа аэрогеля (АСа или АК) и наличия ПВП в матрице. Так включение ПВП в матрицу исследуемых в работе аэрогелей увеличивало скорость высвобождения МС из гибридного аэрогеля в буферный раствор в 1,5-2 раза, по сравнению с монокомпонентными альгинатными аэрогелями.

Также было установлено, что активность МС, введенного в альгинатные аэрогели, в фотогенерации синглетного кислорода ($^1O_2$) зависит от природы аэрогеля, его надмолекулярной структуры и пористости. Наименьшая активность наблюдалась у МС, введенного в аэрогель АК. А активность в генерации $^1O_2$ МС в гибридных аэрогелевых матрицах значительно превышала фотоактивность МС в однокомпонентных альгинатных аэрогелях.

Таким образом, гибридные аэрогели на основе АСа и АК, содержащие ПВП, являются перспективными матрицами для создания лекарственных форм фотосенсибилизаторов, таких как, например, метиленовый синий, для фотодинамической терапии трофических язв и труднозаживающих гнойных ран.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 24-43-00084).

УДК 678.043.53

ИЗУЧЕНИЕ МАСШТАБИРУЕМОСТИ СИНТЕЗА МЕТАКРИЛАТСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ

Черников А.Е., Головко Д.С., Тупиков А.С.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
E-mail: chernicov.alex@mail.ru

Ключевые слова: олигомерные силсесквиоксаны, метакрилатсодержащие олигосилсесквиоксаны, масштабирование, кислотно-гидролитическая поликонденсация.

Функциональные олигоорганосилсесквиоксаны (ОССО) находят широкое применение в качестве добавок в композиционные материалы. ОССО представляют собой органо-неорганические структуры клеточного и лестничного строения с жестким кремний-кислородным каркасом и разнообразными органическими заместителями, строение которых определяет эксплуатационные свойства конечного изделия. Особый интерес среди таких соединений занимают метакрилатсодержащие олигосилсесквиоксаны (МА ОССО). Благодаря своей прочности и нетоксичности МА ОССО применяются в таких областях, как медицина, стоматологии и авиакосмическая промышленность. Одним из примеров преимущества использования МА ОССО является введение добавки в стоматологические композиции, что дает возможность к отверждению под действием УФ-излучения, а также снижает полимеризационную усадку.

В рамках исследования синтеза МА ОССО по методу кислотно-гидролитической поликонденсации γ-метакрилоксипропилтриметоксисилана (γ-MPS) и уксусной кислоты в присутствии соляной кислоты использовалось мольное соотношение γ-МПС : CH_3COOH = 1 : 1,75 (схема 1).

$$1n\ RSi(OCH_3)_3 + 1{,}75n\ CH_3COOH \rightarrow [RSiO_{1,5}]_n + 1{,}75n\ CH_3COOCH_3 + 1{,}25n\ CH_3OH + 0{,}25n\ H_2O \quad (1)$$

где R = $–(CH_2)_3O–(O)C–C(CH_3)=CH_2$

В ходе работы была проведена серия опытов с различной кратностью загрузок (0.5x, 1x, 1.5x и 5x) реагентов относительно исходной методики, по которой единичная загрузка (1x) рассчитывается на 30 грамм γ-МПС. Полученные олигомеры были охарактеризованы посредством ^{1}H-ЯМР спектроскопии (рис.1). Интенсивности сигналов δH (3.5 м.д.), соответствующие метокси-группам γ-MPS, дают информацию о степени завершенности процесса, а также о коэффициенте сшивки полученных продуктов.

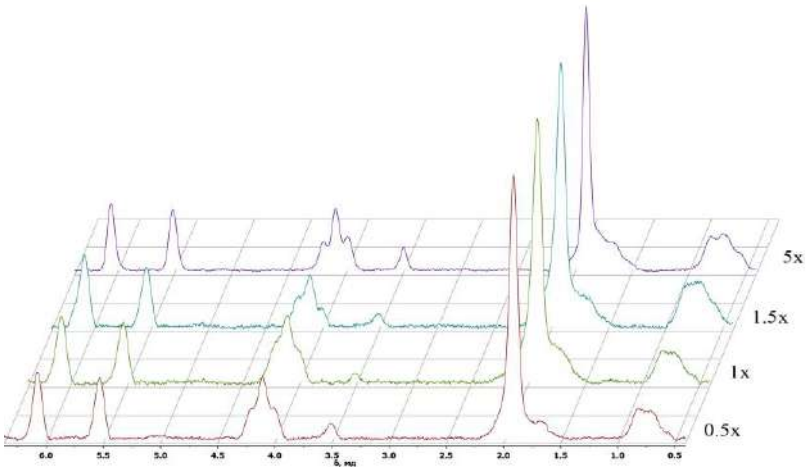


Рисунок 1. ^{1}H-ЯМР спектры полученных продуктов с разной кратностью загрузок

В результате работы было изучено влияние ряда факторов проведения процесса синтеза, таких как интенсивность перемешивания реакционной массы, чистота исходных компонентов. Особое внимание уделялось влиянию величины загрузки на ход протекания и степень завершенности процесса. В ходе исследования выявлено отклонение от литературной методики при масштабировании синтеза, а именно неполная конденсация метокси-групп, содержащихся в γ-MPS, при увеличении кратности загрузки, что может быть объяснено увеличением количества конденсирующихся низкомолекулярных продуктов и следующим из этого уносом соляной кислоты из реакционной смеси. В рамках оптимизации процесса предложена методика с постепенным добавлением соляной кислоты в ходе синтеза, что положительно сказывается на степени завершенности процесса и свидетельствует о более полном протекании реакции.

Благодарность
Публикация подготовлена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания, проект № FSSM-2024-0009.

УДК 66.095.26.097

ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫЕ ПОЛИКАРБОНАТЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Черникова Е.В.[1,2], Асаченко А.Ф.[1,2], Трофимчук Е.С.[1], Белецкая И.П.[1]
[1] Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова
[2] Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
E-mail: chernikova_elena@mail.ru

Ключевые слова: поликарбонаты, сополимеризация с раскрытием цикла, эпоксиды, химический ресайклинг, биоразлагаемые полимеры.

В последние годы уделяется особое внимание проблеме утилизации диоксида углерода. Содержание CO_2 в атмосфере неуклонно растет под действием антропогенных факторов, и хотя ситуация весьма далека от критической, политика многих государств меняется в сторону сокращения выбросов CO_2. В этой связи ответом на внешние вызовы является разработка подходов к использованию CO_2 для создания ценных химических продуктов, к которым, безусловно, относятся полимеры.

В науке о полимерах CO_2 может выполнять разные функции. Самая очевидная из них, применение CO_2 в качестве реакционной среды для синтеза полимеров. Не менее важна роль CO_2 как структурного модификатора, способствующего образованию нано- и микропористых структур. Другая перспективная роль CO_2 – это мономер – источник полимеризационных поликарбонатов.

Наиболее известным полимеризационным поликарбонатом является полипропиленкарбонат (ППК), впервые полученный Inoue в 1969 г. сополимеризацией пропиленоксида и CO_2. С тех пор были синтезированы сотни разнообразных поликарбонатов. Интерес к полимеризационным поликарбонатам в последние годы растет в геометрической прогрессии. Это обусловлено несколькими причинами. Во-первых, их синтез путем сополимеризации CO_2 с эпоксидами отвечает принципам "зеленой" химии. Во-вторых, такие поликарбонаты нацело подвергаются деструкции до низкомолекулярных веществ, которые можно использовать для синтеза тех же или других полимеров. Кроме того, варьируя природу заместителей в эпоксидном кольце, можно в широких пределах изменять комплекс свойств поликарбонатов и их области применения. Вместе с тем, взаимодействие CO_2 с эпоксидами может идти по одному из двух путей и приводить к образованию поликарбоната (полимеризация) или циклического карбоната. Этот процесс не всегда селективен и тогда образуются оба продукта одновременно. Задачи регио- и хемоселективности, стереоконтроля и контроля ММР решаются выбором подходящего катализатора и условий синтеза. Для синтеза поликарбонатов не существует универсальных катализаторов; их выбирают в зависимости от конкретной задачи и типа мономера. Катализаторы различаются по типу металла и лиганда, они бывают гомо- или гетерогенные, моно-, би- или полиядерные и часто используются в сочетании с сокатализатором. За прошедшие десятилетия было синтезировано и опробовано тысячи различных металлокомплексов, а также неметаллических каталитических систем. В результате были предложены каталитические системы, позволяющие с высокой регио- и хемоселективностью синтезировать как атактические, так и стереорегулярные поликарбонаты.

В эволюции поликарбонатной тематики можно условно выделить несколько этапов. Первый этап был обусловлен поиском наиболее активных катализаторов и установлением общих закономерностей процесса. Второй этап связан с макромолекулярным дизайном и созданием сополимеров разной архитектуры. Третий этап – это изучение свойств поликарбонатов и поиск областей их потенциального применения. Одновременно с этим активно исследуются процессы деструкции за счет гидролиза, термолиза, под действием бактерий или ферментов. Термическая и каталитическая деструкция может протекать как случайным образом, так и по механизму деполимеризации. Направление деструкции зависит от ряда факторов: температуры, среды, катализатора и др. Противоречивость информации о термостойкости и биоразложимости даже наиболее изученного ППК ставит вопросы о механизме и способах контроля деструкции поликарбонатов.

Аналогичные проблемы возникают и при анализе механических и других свойств поликарбонатов, которые для одного полимера могут варьироваться в широких пределах в зависимости от производителя или способа переработки полимера.

В докладе будет дан анализ современного состояния дел в области полимеризационных поликарбонатов (синтез – свойства – применение – деструкция).

УДК 541.64:544.77:532.77:620.186

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ НАНОСИСТЕМ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОМ

Чернова Л.М., Валуева С.В.
Филиал НИЦ «Курчатовский институт»- ПИЯФ-ИВС
E-mail: zenitik1993@gmail.com

Ключевые слова: наносистемы, полимерный стабилизатор, наночастицы серебра.

Наночастицы (НЧ) благородных металлов привлекают внимание исследователей благодаря своим превосходным химическим, медико-биологическим, физическим, механическим, оптическим и каталитическим свойствам. Наноматериалы нового поколения на основе серебра широко применяются в медицине и промышленности, катализе, в парфюмерии, в десмургии. Исследования последних двух десятилетий наглядно продемонстрировали, что физико-химические и медико-биологические свойства НЧ серебра сильно зависят от формы, размера и распределения по размерам, что определяется выбранным методом синтеза, а стабильность во времени - природой полимерного стабилизатора (ПС).

Нами был произведен синтез двухкомпонентной серебросодержащей наносистемы (первая стадия), в которой в качестве ПС использовалась амфифильная молекулярная щетка(графт – СП) с полиимидной основной цепью и боковыми цепями полиметракриловой килоты (ПМАК) с молекулярной массой, равной 36400 Да и плотностью прививки боковых цепей, составляющей 100%. Этот ПС при значительном количестве боковых цепей и высокой частоте прививки способен включать медикаментозные вещества в зону, непроницаемую для воды, благодаря гидрофобным взаимодействиям. Такие полимерные стабилизаторы целесообразно использовать для адресной доставки гидрофобных лекарственных препаратов, например, фотосенсибилизаторов (ФС). В данной работе использовался ФС-Фотодитазин (ООО Деко, Россия). Данный препарат относится ко второму поколению ФС и обладает выраженной противоопухолевой активностью. Доказанная антимикробная активность НЧ серебра вместе с ФС может усиливать терапевтический эффект фотодинамической терапии (ФДТ), что может являться перспективным направлением в использовании подобных гибридных наносистем для ФДТ. Через сутки в полученный водный раствор НЧ серебра, стабилизированных графт-СП, добавляли раствор Фотодитазина (стандартный концентрат для приготовления раствора для инъекций 5 мг на 1 мл) и выдерживали еще сутки (вторая стадия).

На основании данных УФ/видимой спектроскопии для серебросодержащих нанодисперсий было показано, что размеры НЧ серебра соответствуют размерам квантовых точек. Методом атомно-силовой микроскопии обнаружено, что графт-СП препятствует ассоциации НЧ серебра как в двойных наносистемах (без добавления ФС), так и в тройных наносистемах (с ФС), образуя дискретные сферические наноструктуры.

Благодарность
Исследование выполнено в рамках Государственного задания (Тема № 2. № 1023031700043-2-1.4.4 “Методы синтеза и структура полимеров сложного строения и архитектуры для оптоэлектроники и здоровье сбережения”).

УДК 615.468.74

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ СЛИЗИСТОЙ ОБОЛОЧКИ ПОЛОСТИ РТА

Чернова У.В., Больбасов Е.Н., Тран Т.Х.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: chernova489@gmail.com

Ключевые слова: ВДФ-ТеФЭ, пьезоэлектрик, фторполимер, атомно-силовая микроскопия, слизистая оболочка полости рта.

В настоящее время заживление раневых дефектов слизистой оболочки полости рта представляет собой актуальную задачу стоматологии, обусловленную недостаточной эффективностью современных методов терапии и рисками, связанными с повторным травмированием ткани и развитием бактериальных инфекций. Для восстановления барьерной функции слизистой оболочки полости рта активно изучается возможность использования фторполимерных мембран. Ранее было показано, что полимерные композиционные мембраны, изготовленные методом электроспиннинга из сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом (ВДФ-ТеФЭ), низкомолекулярного поливинилпирролидона (ПВП), с добавлением ванкомицина, обладают пористой поверхностью, антимикробными свойствами, нецитотоксичны, обладают высокими значениями показателей прочности при растяжении и разрыве. Целью настоящего исследования является изучение пьезоэлектрических свойств полимерных композиционных мембран.

Полимерные композиционные мембраны были изготовлены из 7 масс. % прядильного раствора, состоящего из 99 масс. % полимеров –ВДФ-ТеФЭ и ПВП и 1 масс. % ванкомицина. Смесевой растворитель состоял из 85 масс. % ацетона и 15 масс. % диметилформамида. Соотношение полимерных компонентов ВДФ-ТеФЭ и ПВП варьировали от 100/0 до 50/50 масс. %, соответственно. Формирование мембран осуществляли при помощи многоканальной установки для электроспиннинга на вращающийся сборочный коллектор, на который была нанесена проводящая алюминиевая фольга, на протяжении 1 минуты для получения одиночного волокна. Измерения топографии и пьезоэлектрической силовой микроскопии (ПСМ) образцов проводили с использованием многофункционального сканирующего зондового микроскопа, оснащенного синхронным усилителем. Измерения ПСМ проводились в контактном режиме с использованием кремниевого кантилевера высокого разрешения для атомно-силовой микроскопии с типичной резонансной частотой 380 кГц и типичной силовой постоянной 34 Н/м. Измерения ПСМ проводились в квазистатическом режиме при частоте 17 кГц и амплитуде переменного сигнала 10 В.

Образцы мембран, содержащие в своем составе 100 масс. % ВДФ-ТеФЭ, имеют однородное распределение вертикального пьезоэлектрического коэффициента (VPFM_a), что объясняется гомогенностью смеси. При увеличении содержания ПВП в составе мембран распределение VPFM_a становится неоднородным, что объясняется локальной кристаллизацией ВДФ-ТеФЭ и созданием доменов при добавлении ПВП к ВДФ-ТеФЭ. Напротив, распределение латерального пьезоэлектрического коэффициента (LPFM_a) неоднородно для образцов мембран, содержащих в своем составе 100 масс. % ВДФ-ТеФЭ, однако при увеличении содержания ПВП в составе мембран LPFM_a уменьшается и распределение становится однородным. Значение LPFM_a может быть неоднородным из-за влияния жесткой подложки (алюминиевой фольги) и отсутствия свободной деформации мембраны, а также ее неравномерной толщины, однако однородность LPFM_a при увеличении содержания ПВП в составе мембран интересна, и будет подробно изучена в следующих работах. Значения среднеквадратичной шероховатости поверхности полимерных композиционных мембран площадью 40×40 мкм, содержащих в своем составе 100 масс. % ВДФ-ТеФЭ, являются самыми маленькими, (778±253) нм, однако с увеличением содержания ПВП в составе мембран среднеквадратичное значение шероховатости поверхности увеличивается. Для мембран, содержащих в своем составе 90/10 масс. % ВДФ-ТеФЭ/ПВП, среднеквадратичное значение шероховатости составляет (1332±130) нм, при дальнейшем добавлении ПВП значения статистически неотличимы от мембран 90/10 масс. % ВДФ-ТеФЭ/ПВП. Увеличение шероховатости поверхности может привести к лучшей адгезии, пролиферации и прикреплению клеток. Однако уменьшение значений вертикальной и латеральной амплитуд сигнала пьезоэлектрического отклика волокон в мембранах при увеличении концентрации ПВП в соотношении полимерных материалов свидетельствует о уменьшении сегнето- и пьезоэлектрических свойств полимерных композиционных мембран.

Таким образом, наиболее перспективным материалом для его использования при регенерации слизистой оболочки полости рта является материал с составом, в котором соотношение полимерных материалов составляет 90/10 масс. % ВДФ-ТеФЭ/ПВП.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 25-63-00033.

УДК 544.7+544.023.57

СИНТЕЗ ОКСОМАЛЕАТА ЦИРКОНИЯ И КОМПОЗИТА НА ЕГО ОСНОВЕ С ОКСИДОМ ГРАФЕНА КАК ПРЕКУРСОРА ДЛЯ ДАТЧИКА ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВ

Черноморова М.А., Уфлянд И.Е., Жинжило В.А.
Южный федеральный университет
E-mail: chernomorova.m@mail.ru

Ключевые слова: металлорганические каркасы, функциональные материалы, сенсор, оксомалеат циркония, оксид графена.

В настоящее время спрос на полифункциональные материалы со стороны промышленного производства постоянно возрастает, так как такие материалы имеют важное значение для создания новых поколений катализаторов, сорбционных материалов и активных слоёв для разнообразных газовых датчиков. Особое место в этом вопросе занимают материалы на основе диоксида циркония, распределённые в углеродсодержащей матрице. Наиболее приемлемым способом получения таких композитов является применение твердофазного, а в некоторых случаях и жидкофазного термолиза. Проблема обнаружения в воздухе рабочей зоны токсичных газов по-прежнему остаётся актуальной - так же, как и вопрос разработки и внедрения новых, более простых и при этом эффективных устройств для их детектирования. Не последнюю роль в решении этой задачи играют устройства, построенные на химических сенсорах газов, что обуславливает большое число разработок в этой области.

Целью данной работы являлось исследование продуктов твердофазного термолиза оксомалеата циркония, а также синтез оксомалеата циркония и его композита с оксидом графена (ОГ) с последующим термолизом в контролируемых условиях для создания активных слоёв газовых сенсоров.

Оксомалеат циркония синтезировали методом сольвотермального синтеза из четырёххлористого циркония и малеиновой кислоты в ДМФА в условиях избытка малеиновой кислоты, используя муравьиную кислоту в качестве модулятора (15 % от объёма ДМФА). Композит оксомалеата циркония с ОГ получали путём введения ОГ на стадии синтеза оксомалеата циркония – в количестве 20 % от запланированной массы целевого соединения.

Полученные соединения охарактеризовали комплексом физико – химических исследований, в том числе изучили их морфологию и термическое поведение. Согласно данным термограмм, и оксомалеат циркония, и его композит термически стабильны до 150 – 170 °С, после чего проходят через несколько стадий термической деградации с плавным снижением массы. При этом для оксомалеата циркония характерен экзопик в области 420 °С, связанный с высокотемпературной полимеризацией продукта термической деградации, тогда как для композита такой процесс не характерен. Опираясь на полученные данные, процесс термолиза проводили в самогенерируемой атмосфере при скорости нагрева 5 °С/мин до температуры 600 °С - полагая, что при таком режиме завершатся все основные процессы, связанные с термодеградацией. Морфологическая картина продуктов термолиза показала существенные различия: для продукта термолиза оксомалеата циркония характерно образование отдельных агрегатов сферической формы размерами 263 нм, состоящих из более мелких агрегированных частиц диоксида циркония практически идеальной сферической формы; продукт термолиза композита представлен частицами диоксида циркония близкими к сферической форме размерами порядка 150 нм, встроенными на поверхности листов восстановленного оксида графена и достаточно жёстко закреплёнными на этих листах.

Таким образом, при термолизе оксомалеата циркония образуется диоксид циркония, покрытый по поверхности углеродным материалом (графитоподобным углеродом), а в продукте термолиза композита диоксид циркония представлен меньшими по размеру сферическими частицами, закреплёнными на поверхности восстановленного оксида графена и образующими плотную слоистую структуру.

Благодарность
Работа выполнена благодаря финансовой поддержке РНФ, проект № 22-13-00260 П.

УДК 678.762

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАЛЕИНИЗИРОВАННОГО ПОЛИТИЭТИЛЕНА В КАЧЕСТВЕ КОМПАТИБИЛИЗАТОРА В ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ, СОДЕРЖАЩИХ КРЕМНЕКИСЛОТНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ

Чернышов С.В.[1], Мясоедова В.В.[2], Люсова Л.Р.[1]
[1] МИРЭА - Российский технологический университет
[2] АО «Группа компаний «Титан»
E-mail: chernyshov.9898@mail.ru

Ключевые слова: компатибилизация, синтетический полиизопрен, малеинизированный полиэтилен, резина, диоксид кремния.

Развитие современных полимерных материалов неразрывно связано с созданием высоконаполненных композиционных материалов, демонстрирующих уникальное сочетание свойств. В этом контексте кремнекислотные наполнители (диоксид кремния разных типов) представляют особую ценность, позволяя значительно повысить условную прочность резин, а также снизить гистерезисные потери резин. В отличие от традиционного технического углерода, кремнекислотные наполнители не только усиливают резину, но и кардинально меняют ее динамические характеристики. Однако ключевым препятствием на пути к созданию эффективных полимерных композиционных материалов и раскрытию своего потенциала является фундаментальная проблема совместимости: неполярная природа синтетического полиизопрена (или других неполярных каучуков) и высокополярная, гидрофильная поверхность кремнекислотных наполнителей приводят к слабой межфазной адгезии, агрегации и агломерации частиц наполнителя и, как следствие, к слабому улучшению физико-механических и эксплуатационных свойств по сравнению с техническим углеродом.

В технологии пластмасс наиболее эффективным подходом к совмещению разнородных компонентов такого вида является использование малеинизированных полиолефионов (в частности, малеинизированного полиэтилена). Благодаря своей бифункциональной природе, такой полиэтилен действует как молекулярный «мост», обеспечивая прочную связь между гидрофобной полимерной матрицей и гидрофильным наполнителем. Неполярная полиэтиленовая часть макромолекулы компатибилизатора, совместимая с основной матрицей, физически диффундирует («проникает») в нее, в то время как полярные ангидридные группы химически взаимодействуют с функциональными группами на поверхности диоксида кремния (например, с силанольными группами Si-OH). Введение малеинизированного полиэтилена (1-10 мас.%) в композиции на основе неполярных полимеров, содержащих такой тип наполнителей, кардинально меняет морфологию и свойства материалов: наблюдается переход от грубодисперсной морфологии к тонкодисперсной микро- или наноразмерной структуре, что подтверждается данными СЭМ и АСМ из литературы.

Ранее были проведены работы по использованию малеинизированного полиэтилена в качестве добавки для улучшения технологических и эксплуатационных свойств эластомерных материалов на основе синтетического полиизопрена, наполненных техническим углеродом, которые показали, что введение такого типа полиэтилена позволяет повысить когезионную прочность резиновой смеси до уровня резиновой смеси на основе натурального каучука. При этом уровень физико-механических характеристик не снижается, и улучшаются усталостные характеристики при многократном растяжении. Оптимальным содержанием малеинизированного полиэтилена в эластомерных композициях составляет 7 мас.%.

В связи с этим значительный интерес и высокую перспективность представляет использование малеинизированного полиэтилена в качестве компатибилизатора для эластомерных материалов на основе неполярных каучуков (в частности, синтетического полиизопрена), наполненных кремнекислотными наполнителями. Малеинизированный полиэтилен может служить ключом к решению проблемы не только низкой когезионной прочности эластомерных материалов на основе синтетического полиизопрена, но и существующей проблемы плохой совместимости данного каучука с полярными наполнителями (в частности, диоксида кремния).

УДК 678.7

«ГАДОЛИНИЕВЫЙ» *ЦИС*-1,4-ПОЛИИЗОПРЕН – ПЕРСПЕКТИВНАЯ ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОСНОВА «ЗЕЛЕНЫХ» ШИН НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Чернявский Г.Г., Левковская Е.И., Цыпкина И.М., Отвалко Ж.А., Новикова Е.С., Белорукова Т.С.
НИИСК
E-mail:g.chernyavskiy@fgupniisk.ru

Ключевые слова: «гадолиниевый» *цис*-1,4-полиизопрен, редкоземельный каталитический комплекс, микроструктура, когезионная прочность, термостарение.

Мировая экологическая повестка активно стимулирует переход производителей во всех областях промышленности на использование экологичных материалов и технологий, снижающих вред окружающей среде. Шинная промышленность не стала исключением – рынок «зеленых» шин ежегодно стремительно растет, что делает актуальным задачу повышения качества каучуков для их производства.

В настоящее время для производства автомобильных шин, особенно для электротранспорта, широко используются базовые синтетические каучуки общего назначения – *цис*-1,4-полибутадиен и *цис*-1,4-полиизопрен (аналог натурального каучука). Синтетический изопреновый каучук, получаемый с использованием титановой каталитической системы, характеризуется недостаточной стерео- и региорегулярностью, а также высоким содержанием побочных олигомерных продуктов, что приводит к серьезным экологическим нагрузкам на зону производства каучука и при его переработке. Необходимость серьезной модернизации действующих производств полиизопрена привела к открытию и использованию в синтезе каучуков общего назначения катализаторов нового поколения на основе редкоземельных элементов – неодима и гадолиния. «Редкоземельный» полиизопрен не содержит олигомерных фракций, а также в сравнении с «титановым» аналогом имеет единственный вид нарушения регулярности микроструктуры – статистически расположенные 3,4-звенья.

Главным недостатком синтетического полиизопрена (и титанового и неодимового) является низкая прочность невулканизованных резиновых смесей на его основе (когезионная прочность). Эта проблема не позволяет полностью отказаться от использования натурального каучука, который не произрастает в нашей стране, при изготовлении широкого ассортимента автомобильных шин, в том числе шин с улучшенными эксплуатационными характеристиками для электромобилей.

В ФГБУ «НИИСК» для синтеза *цис*-1,4-полиизопрена разработан высокоэффективный каталитический комплекс на основе спиртового сольвата хлорида гадолиния для синтеза полиизопрена марок СКИ-5 и СКИ-5 ПМ. В состав катализатора входят: редкоземельный компонент – сольват хлорида гадолиния на основе 2-этилгексилового спирта, алкилирующий агент – триизобутилалюмний и сопряженный диеновый углеводород – пиперилен. Каталитический комплекс на основе гадолиния позволяет получать полиизопрен с улучшенной микроструктурой с содержанием *цис*-1,4-звеньев до 99,5%, что приближает его к природному аналогу – натуральному каучуку. При этом когезионная прочность невулканизованных резиновых смесей «гадолиниевого» *цис*-1,4-полиизопрена выше в сравнении с «титановым» и «неодимовым» полиизопренами.

Таким образом, наиболее перспективным с точки зрения микроструктуры и свойств образующегося полиизопрена, является редкоземельный гадолиниевый катализатор.

В рамках данной научно-исследовательской работы также была определена эффективность стабилизации «гадолиниевого» *цис*-1,4-полиизопрена антиоксидантами различной природы (аминного и фенольного типа) в процессе ускоренного термостарения на воздухе.

В исследовании использовались следующие антиоксиданты: агидол-1 (2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол), агидол-2 (2,2[1]-метилен-*бис*(6-трет-бутил-4-метилфенол), ирганокс 1520L (2-метил-4,6-*бис* (октилсульфанилметил)фенол), новантокс 8ПФДА (N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамин).

УДК 71.36.35

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА С МЕТИЛАКРИЛАТОМ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ АНИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Черняев Д.А., Подвальная Ю.В., Тарасов А.Е., Грищук А.А., Ершов А.А., Бадамшина Э.Р.
ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН
E-mail: chernyayevda@icp.ac.ru

Ключевые слова: полиакрилонитрил, ДСК, сополимер, анионная полимеризация.

Полиакрилонитрил (ПАН) является одним из наиболее востребованных волокнообразующих полимеров в современной промышленности. Он находит применение в производстве как текстильных волокон, так и углеродных.

Волокна на основе гомополимера ПАН не отличаются существенными прочностными характеристиками, однако введение в его состав различных количеств сомономеров значительно улучшает его эксплуатационные характеристики. В настоящее время в производстве волокон широкое распространение получили двойные сополимеры акрилонитрила (АН) с акрилатами (метил-, этил- и т.д.), которые выступают в роли внутренних пластификаторов, и тройные, где в качестве третьего сомономера в малых количествах вводят кислоты (итаконовая и т.д.), которые ускоряют процесс термической стабилизации ПАН.

Основным методом получения сополимеров ПАН является радикальная полимеризация. Несмотря на распространённость радикального способа получения, изучение анионного метода и применение его в качестве альтернативного пути синтеза продолжается и в настоящее время. Анионной полимеризацией с использованием различных безметаллических инициаторов, таких как фосфины, третичные амины и амидины, возможно получать как гомо-, так и сополимеры ПАН. Регулируя условия синтеза, можно получать ПАН как линейного, так и разветвленного строения, с широким интервалом молекулярных масс от нескольких тысяч до нескольких миллионов при комнатной температуре.

Цель данной работы – сопоставление термического поведения сополимеров ПАН с метилакрилатом (МА), полученных методом анионной полимеризации под действием безметаллических инициаторов, с коммерческим сополимером ПАН, синтезированным методом радикальной полимеризации.

На первом этапе работы методом анионной полимеризации были синтезированы сополимеры АН с МА под действием таких безметаллических инициаторов, как 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан, 1,8-диазабицикло-[5.4.0]-ундецен-7 и 1,5-диазабицикло-[4.3.0]-нонен-5, в среде диметилсульфоксида. Доля МА в реакционной системе варьировалась от 1 до 5 масс. %. Полученные сополимеры характеризуются линейным строением и высокими значениями молекулярной массы (M_w > 150000).

Второй этап работы заключался в анализе термического поведения сополимеров и сопоставлении полученных результатов с данными для коммерческого образца сополимера ПАН с МА. Анализ проводили как в инертной среде (гелий марки «6.0»), так и в окислительной (воздух синтетический). Оценка полученных термограмм показала, что наиболее схожий с коммерческим образцом сополимер был получен под действием инициатора ДБУ с максимальным содержанием МА (загрузка акрилата в реакционную смесь составляла 5 масс. %).

Анализ ДСК-кривых сополимеров ПАН как в среде гелия, так и воздуха, показал, что практически во всех случаях наблюдается протекание циклизации по двум механизмам инициирования – ионная (низкотемпературный пик) и радикальная (высокотемпературный пик). Также было установлено, что увеличение доли МА в сополимере способствует закономерному увеличению значения пиковой температуры циклизации сополимеров ПАН, полученным анионным методом как в среде гелия, так и воздуха.

Сополимеры, полученные под действием ДАБКО продемонстрировали наибольшие значения начальной температуры циклизации как в среде гелия, так и в среде воздуха (~270 ºС), тогда как у сополимеров полученных под действием ДБУ и ДБН начало циклизации начинается при более низких температурах (~240 ºС).

Полученные результаты исследования позволяют сделать вывод о том, что метод анионной полимеризации пригоден для синтеза сополимеров ПАН с МА. В частности, применение ДБУ в качестве инициатора анионной сополимеризации позволяет получить ПАН, близкий по своим термическим характеристикам к коммерческому образцу, используемому в производстве волокон.

Благодарность
Работа выполнена с использованием оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН. Работа выполнена в рамках государственного задания, тема № 124013000722-8 (FFSG-2024-0007).

УДК 678.067.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ РАДИОПРОЗРАЧНОГО ПКМ

Чечин Д.Е., Атрощенко И.Г., Степанов П.А., Степаненко А.А., Сибагатуллина Л.С.
АО «ОНПП «Технология им. А.Г. Ромашина» г. Обнинск
E-mail: Chechinde@technologiya.ru

Ключевые слова: ПКМ, полимерные связующие, МФСС-8, теплостойкость.

Одним из применений полимеркомпозиционных материалов (ПКМ) является изготовление радиопрозрачных конструкций, к которым предъявляются достаточно жесткие и противоречивые требования: минимальная масса (с целью повышения полезной нагрузки) при высокой прочности и жесткости, высокая пропускная способность радиоволн в широком частотном диапазоне, стойкость к внешним воздействующим факторам и герметичность конструкции.

Радиопрозрачный ПКМ представляет собой композиционный материал, состоящий из двух различных компонентов: наполнителя (структурированные стеклянные или кварцевые волокна) и полимерной матрицы, фиксирующей наполнитель.

Именно полимерной матрицей определяется температурный диапазон эксплуатации и структурные характеристики материала (плотность, пористость, водопоглощение). Наиболее широко для изготовления радиопрозрачных ПКМ применяются полимерные связующие: эпоксидное, фенолформальдегидное, полиимидное и фталонитрильное.

Эпоксидные и фенолформальдегидные связующие обладают теплостойкостью не более 200 и 300 °С соответственно и сравнительно доступны. Полиимидные и фталонитрильные имеют более широкий (до 400 °С) температурный диапазон использования, однако значительно дороже и сложны в процессе переработки.

В связи с этим возникает необходимость модифицирования широко используемого фенолформальдегидного ПКМ с целью повышения его теплостойкости.

Перспективным способом повышения теплостойкости ПКМ является его пропитка раствором, содержащим кремнийорганические полимеры, например, продуктом МФСС-8 (раствор метилфенилспиросилоксана в ацетоне) или ТМФТ (тетракис (метилфенилсилоксангидрокси) титан) с последующим проведением процесса полимеризации.

В докладе представлены результаты работ по модифицированию фенолформальдегидного ПКМ методом его пропитки продуктом МФСС-8. Определены физико-технических свойства модифицированного ПКМ в широком температурном диапазоне. Проведено сравнение свойств с исходным материалом и ПКМ на основе фталонитрильного связующего.

УДК 541(128+64):539.199

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ НОРБОРНАНДИАНГИДРИДА

Чистякова Д.А.[1], Садовников К.С.[2], Цегельская А.Ю.[1], Солдатова А.Е.[1], Кузнецов А.А.[1], Бермешев М.В.[1,2]

[1] Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова РАН
[2] Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
E-mail: d.chistyakova@ispm.ru

Ключевые слова: алифатические полиимиды, алициклические полиимиды, поликонденсация, бензойная кислота, НБДА.

Алифатические/алициклические полиимиды (ПИ) представляют особый интерес в качестве компонентов оптических приборов, литийионных аккумуляторов, а также материалов для микроэлектроники и газоразделительных мембран. Такое широкое применение этих полимеров обусловлено их бесцветностью, оптической прозрачностью, низкой диэлектрической проницаемостью и лучшей по сравнению с ароматическими ПИ растворимостью в различных органических растворителях. В литературе описано множество методов синтеза алифатических ПИ, включая классические процессы поликонденсации с последующей химической или термической имидизацией. Однако все эти методики предполагают ведение синтеза в среде токсичных растворителей или в очень специфических условиях.

В представленном исследовании оценена возможность синтеза алициклических полиимидов более технологичным и экологичным способом. Методом высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты получена серия ПИ на основе алициклического бицикло[2.2.1]гептан-2-эндо,3-эндо,5-экзо,6-экзо-тетракарбокси 2:3, 5:6-диангидрида (НБДА) и ряда диаминов как с ароматической, так и с алифатической структурой. Схема реакции синтеза представлена на рисунке 1.

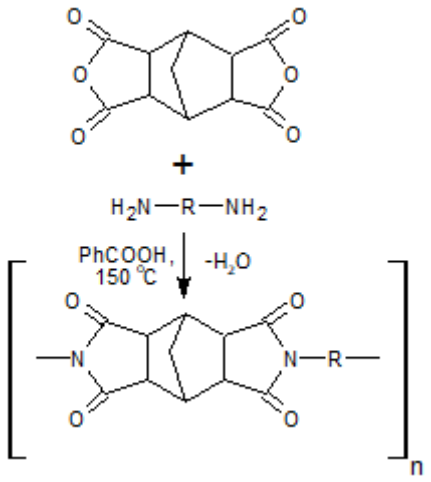


Рисунок 1. Схема реакции синтеза ПИ НБДА-диамин

С использованием ИК- и ^{1}H ЯМР- спектроскопии доказано, что все продукты полностью имидизованы и, следовательно, все процессы прошли до полной конверсии. Методами ГПХ и логарифмической вискозиметрии определено, что все продукты обладают высокими молекулярными массами. Все ПИ на основе НБДА демонстрируют хорошую устойчивость к термоокислительной деструкции, высокую термостойкость, растворимость в амидных растворителях и хлороформе, плёнкообразующую способность.

Таким образом, в расплаве бензойной кислоты были впервые получены полиимиды с алифатической структурой, обладающие молекулярно-массовыми характеристиками, растворимостью в органических растворителях и термическими свойствами, сравнимыми с полностью ароматическими ПИ.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, номер темы FFSM 2024-0005.

УДК 541.64:661.634

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА ВЛИЯНИЯ ОЛИГОФОСФОНАТОВ НА СТЕПЕНЬ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Шаов А.Х., Борукаев Т.А., Сенова А.Б., Кишева М.А.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
E-mail: ah_shaov@mail.ru

Ключевые слова: полиэтилен высокой плотности, олигофосфонаты, кристалличность.

Полиэтилен является одним из самых дешёвых полимеров, сочетающий ценные свойства со способностью перерабатываться всеми известными для термопластов высокопроизводительными методами. Поэтому в мировом производстве полимеризационных полимеров полиэтилен занимает первое место.

Под степенью кристалличности (α) полимера понимают объёмное отношение неразделяемых аморфной и кристаллической фаз. Она выражается как отношение массы или объёма кристаллических областей к общей массе или объёму всего образца. Степень кристалличности для большинства полимеров примерно находится в пределах 20-80 %.

Для полиэтилена низкой плотности с разветвлённой структурой α = 50–60 %, а для линейного полиэтилена высокой плотности - 75–85 %.

Для количественной оценки кристалличности полиэтилена используют различные аналитические методы: рентгеноструктурный анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, плотностные методы.

Одним из видов плотностных методов является т.н. фолотационный метод определения степени кристалличности, которым мы в настоящей работе и воспользовались; расчетная формула степени кристалличности полиэтилена имеет вид: $\alpha = (\rho-\rho_a)/(\rho_к-\rho_a)\times100$, где ρ – плотность исследуемого полимера, ρ_a и $\rho_к$ – плотности полимера в аморфном и кристаллическом состоянии.

Изученные олигофосфонаты (ОФ) в качестве добавок к ПЭВП имеют общую формулу:

$$-\{-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-[-O-P(O)(CH_3)-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-]_n-O-C(O)-C_6H_4-C(O)-\}_m-,$$

где n = 1; 5. Фосфорсодержащие бисфенолы (ФБФ) содержат блоки с фенольными концевым группами и со степенью конденсации (n) 1 и 5, которые были синтезированы взаимодействием метилдихлорфосфоната с дифенилолпропаном. Затем данные бисфенолы вводили в реакцию поликонденсации с дихлорангидридом терефталевой кислоты.

Для синтеза использовали: ОФ-1 и ОФ-2 ФБФ со степенью конденсации 1; ОФ-3 бралась эквимолярная смесь бисфенолов: дифенилол+фосфорсодержащий блок с n=1; при получении ОФ-4 бралась эквимолярная смесь бисфенолов: фенолфталеин+фосфорсодержащий блок с n=1; ОФ-5 получен взаимодействием ФБФ с n=5 с дихлорангидридом терефталевой кислоты.

Приведенные вязкости (η, дл/г) олигофосфонатов равны: ОФ-1 – 0,4; ОФ-2 – 0,7; ОФ-3 – 0,7; ОФ-4 – 0,7; ОФ-5 – 0,2. Массовые концентрации добавок-олигофосфонатов в ПЭВП составляли (%): 0,05; 0,1; 0,3; 0,5. Исследования показали, что для исходного полиолефина α = 70,1 %, а композиции с содержанием олигофосфонатов соответственно:

ОФ-1 - ПЭВП+0,05 % ОФ-1 74,6 %, ПЭВП+0,1 % ОФ-1 – 75,2 %; ПЭВП+0,3 % ОФ-1 – 73,2 %; ПЭВП+0,5 % ОФ-1 – 75,8 %;

ОФ-2 - ПЭВП + 0,05 % ОФ-2 – 72,7 %; ПЭВП + 0,1 % ОФ-2 – 74,7 %; ПЭВП + 0,3 % ОФ-2 – 71,4 %; ПЭВП + 0,5 % ОФ-2 – 73,2 %;

ОФ-3 - ПЭВП + 0,05 % ОФ-3 – 72,0 %; ПЭВП + 0,1 % ОФ-3 – 69,5 %; ПЭВП + 0,3 % ОФ-3 – 73,3 %; ПЭВП + 0,5 % ОФ-3 – 70,1 %;

ОФ-4 - ПЭВП + 0,05 % ОФ-4 – 68,8 %; ПЭВП + 0,1 % ОФ-4 – 71,4 %; ПЭВП + 0,3 % ОФ-4 – 72,0 %; ПЭВП + 0,5 % ОФ-4 – 72,0 %;

ОФ-5 - ПЭВП + 0,05 % ОФ-5 – 73,9 %; ПЭВП + 0,1 % ОФ-5 – 61,6 %; ПЭВП + 0,3 % ОФ-5 – 63, %; ПЭВП + 0,5 % ОФ-5 – 74,6 %.

Установлено, что изменение степени кристалличности, в основном, коррелируется со значением приведенной вязкости, а значит с молекулярной массой изученных олигофосфонатов. Так, добавки небольших массовых концентраций олигофосфонатов в полиэтилен, а также олигомеров на основе фосфорсодержащих блоков со степенью конденсации n=1, приводит к повышению кристалличности ПЭВП примерно на 2-5 %.

Увеличение концентрации добавок или использование ОФ на основе фосфорсодержащего блока со степенью конденсации 5, наоборот, несколько снижает степень кристалличности исходного полимера: с 70,1 % до 61,6-68,8 %.

УДК 665.45

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ГИБРИДНОЙ ЧЕРЕПИЦЫ НА ОСНОВЕ ГЛИНЫ ВАХИДЛИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ АЗЕРБАЙДЖАНА И РЕЗИНОВОЙ КРОШКИ

Шарифова М.Т., Гаджиева Э.М., Ибрагимов К.Е., Гасанов С.Л.
Институт экологии и природных ресурсов Министерства науки и образования Азербайджана
E-mail: sharifova54@mail.ru

Ключевые слова: гибридная черепица, глина, резиновые отходы, переработка, композиционный материал.

Одной из наиболее острых экологических проблем во многих странах мира является накопление твёрдых отходов, в том числе изношенных автомобильных шин. Резиновые отходы характеризуются высокой стойкостью к природному разложению, занимают значительные площади при складировании, а при несанкционированном сжигании выделяют токсичные соединения. В этой связи актуальным направлением является поиск технологий переработки резиновых отходов с получением полезных строительных материалов.

Одним из перспективных путей утилизации резины является применение резиновой крошки в качестве добавки при производстве строительных изделий. В частности, интерес представляет разработка гибридной черепицы на основе глины с добавлением резиновой крошки. Глина является доступным и традиционным сырьём для изготовления кровельных материалов, обладающим хорошей формуемостью и устойчивостью к атмосферным воздействиям. Добавление резиновой крошки может привести к снижению плотности изделий, улучшению тепло- и звукоизоляционных характеристик, а также уменьшению расхода минерального сырья.

Однако при разработке подобных композиционных материалов возникает ряд технологических и эксплуатационных вопросов. В зависимости от выбранного способа получения резиновая крошка может оказывать различное влияние на структуру материала, пористость, прочность, водопоглощение и морозостойкость. Поэтому возникает необходимость в экспериментальных исследованиях, позволяющих определить оптимальные составы и режимы изготовления гибридной черепицы, обеспечивающие соответствие требованиям строительных норм.

Актуальность данного исследования обусловлена, в основном, экологической необходимостью переработки изношенных шин и снижения объёма отходов, направляемых на полигоны; ростом потребности в доступных, долговечных и энергоэффективных кровельных материалах; возможностью получения строительного изделия с улучшенными свойствами, такими как снижение массы, повышение тепло- и звукоизоляции за счёт пористости и структуры материала; практической значимостью разработки оптимального состава и технологии, пригодных для применения в условиях местного сырья и производственных возможностей.

Анализ приведённых факторов показывает, что исследование получения гибридной черепицы на основе глины и резиновой крошки является актуальным как с экологической, так и с технологической и экономической точки зрения.

В этой связи целью данной работы является разработка и экспериментальное обоснование состава и технологии получения гибридной черепицы на основе глины с добавлением резиновой крошки, обеспечивающих снижение массы изделия и улучшение теплоизоляционных характеристик при сохранении нормативных показателей прочности, водостойкости и морозостойкости.

Учитывая вышеизложенное, нами изучены физико-механические свойства глины Вахидлинского месторождения Товузского района Азербайджана и резины изношенных автомобильных шин. Определён состав композиции и выбран технологический режим её получения. Установлено соответствие качественных показателей полученной гибридной черепицы данным соответствующих ГОСТов.

Анализ характеристик полученного композиционного материала позволяет заключить, что при сохранении нормативной прочности и водостойкости он обладает определённой лёгкостью тепло – и звукоизоляцией.

Эффективная ресурсосберегающая строительная черепица может быть использована в жилищном, гражданском, промышленном строительстве и позволит расширить сырьевую базу строительных материалов путём применения вторичного сырья. Это, в свою очередь, будет иметь как ресурсосберегающее значение, так и существенную экологическую целесообразность.

УДК 541.64

АДДИТИВНЫЙ ПОЛИНОРБОРНЕН С ЦИКЛИЧЕСКИМИ КАРБОНАТНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Шеклачева Н.А. [1, 2], **Возняк А.И.**[1, 3], **Бермешев М.В.**[1, 3]
[1] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*
[2] *Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»*
[3] *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН*
E-mail: nasheklacheva@edu.hse.ru

Ключевые слова: 5-винил-2-норборнен, полинорборнены, аддитивная полимеризация, циклический карбонат, газоразделение, мембранные материалы, полимераналогичные превращения.

Диоксид углерода (CO_2) относится к числу основных промышленных загрязнителей, вносящих значительный вклад в развитие парникового эффекта. Удаление CO_2 важно для таких процессов, как разделение CO_2 с азотом (N_2) или метаном (CH_4), улавливание углекислого газа в процессах после сгорания, очистка биогаза и природного газа, и т. д. Среди различных методов улавливания CO_2 особый интерес представляют мембранные технологии газоразделения, отличающиеся низкими эксплуатационными затратами, энергоэффективностью, экологичностью и простотой реализации. В настоящее время активно ведётся поиск новых полимерных материалов с улучшенными характеристиками проницаемости и селективности при разделении CO_2, превышающих верхнюю границу диаграммы Робсона.

Перспективным направлением в этой области являются полимеры, синтезированные на основе доступных норборненов, которые зарекомендовали себя как универсальная модульная платформа для целенаправленного дизайна полимерных мембран и микропористых материалов, применяемых в газоразделении. Полинорборнены, полученные по аддитивной схеме, сохраняют основной жесткий каркас и отличаются более высокой селективностью и термической стабильностью, чем метатезисные полинорборнены, а наличие в таких молекулах определенных функциональных групп и/или заместителей напрямую влияет на газопроницаемость материалов. Введение функциональных групп, способных специфически взаимодействовать с CO_2 может повысить селективность к этому газу. Для пар газов CO_2/CH_4 и CO_2/N_2 параметр селективности растет при наличии в мономере норборнена полярных групп, например, гидроксильных и эфирных групп, оксирановых циклов и т.д. В качестве исходной платформы был выбран аддитивный поли(5-винил-2-норборнен) (PVNB), содержащий винильные группы, подходящие для полимераналогичных превращений.

Для нахождения условий модификации полимера и подтверждения его структуры методом ЯМР-спектроскопии мы синтезировали аналог мономерного звена (2-винилнорборнан) и отработали методику модификации на нем. Модификация заключалась в последовательном эпоксидировании и раскрытии оксиранового фрагмента с помощью CO_2. Последующая реализация данной методики на PVNB позволила получить полимер с фрагментами циклических карбонатов в заместителях.

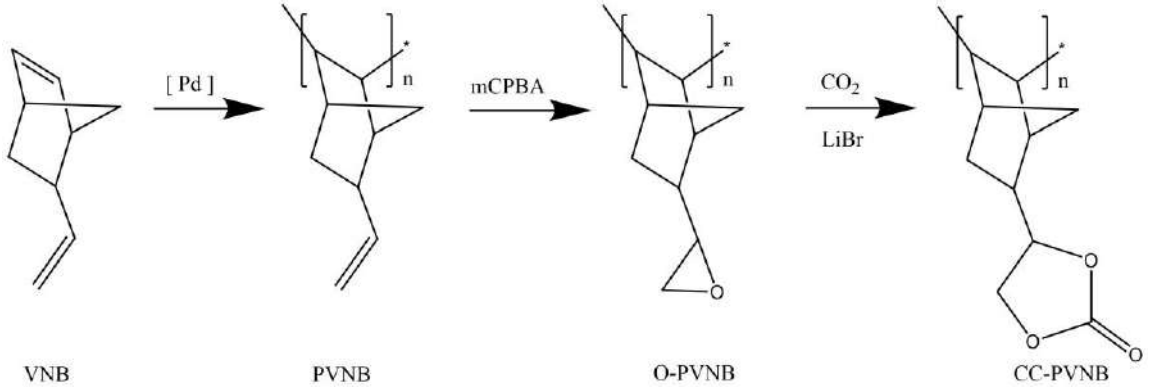


Рисунок 1.Получение полинорборнена, содержащего циклические карбонатные фрагменты (CC-PVNB)

В рамках этой работы была найдены условия получения 4-норборнан-2,3-диоксалан-2-она, ранее не описанного в литературе, а также проведена модификация аддитивного поли(5-винил-2-норборнена) (PVNB) с получением CC-PVNB (Рис.1), который был охарактеризован физико-химическими методами анализа.

УДК 541.64

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АМФИФИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТОЗАНА

Шеломенцев И.В.[1,2], **Хавпачев М.А.**[1,2]
[1] *Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко*
[2] *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН*
E-mail: ilia.shelomentsev@gmail.com

Ключевые слова: хитозан, полимераналогичные превращения, ацилирование, механоактивация, безрастворная реакционная экструзия.

В работе предложен безрастворный метод синтеза амфифильных производных хитозана, основанный на механохимическом ацилировании полисахарида сорбиновой и коричной кислотами в двухшнековом экструдере в условиях интенсивных сдвиговых деформаций. Механическую обработку твердых реакционных смесей проводили при температурах 80-100 °C и мольных соотношениях хитозан/кислота 1.0:0.5, 1.0:1.0 и 1.0:1.5. Время пребывания смеси в экструдере составляло 3-5 мин.

Методом инфракрасной спектроскопии изучены особенности протекания полимераналогичных реакций в условиях экструзионной механоактивации. Установлено, что ацилирование протекает селективно по аминогруппам хитозана, практически не затрагивая гидроксильные группы, что обусловлено различием их нуклеофильности в отсутствие катализаторов. Показано, что механизм процесса носит смешанный характер и включает как кислотно-основное взаимодействие с образованием ионных связей, так и нуклеофильное замещение, приводящее к формированию ковалентных (амидных) связей.

Выявлено закономерное разделение продуктов реакции на фракции, растворимые и нерастворимые в разбавленном растворе уксусной кислоты. По данным элементного анализа степень замещения аминогрупп хитозана гидрофобными заместителями варьируется в диапазоне 0.05-0.33 и возрастает с увеличением содержания кислоты в реакционной смеси.

Установлено, что в водных растворах синтезированных производных формируются дополнительные липофильные взаимодействия, при этом межмолекулярные контакты доминируют над внутримолекулярными. Результаты динамического светорассеяния свидетельствуют о формировании агрегатов с увеличенными гидродинамическими размерами по сравнению с немодифицированным хитозаном.

Термический анализ показал, что нерастворимые фракции с более высокой степенью замещения обладают повышенной термической стабильностью, что, вероятно, связано с усилением межмолекулярных взаимодействий при участии введенных в полимерные цепи гидрофобных фрагментов. Напротив, растворимые фракции с низкой степенью модификации демонстрируют пониженную термическую стабильность, что может быть обусловлено меньшей плотностью упаковки полимерных цепей.

Продемонстрировано, что синтезированные амфифильные производные хитозана являются эффективными стабилизирующими агентами при *in situ* синтезе квантовых точек, влияя на процессы их нуклеации и роста. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, использование таких полимеров приводит к формированию наночастиц с узким распределением по размерам и высокой морфологической однородностью, тогда как применение немодифицированного хитозана сопровождается образованием крупных агрегатов.

По результатам микробиологических испытаний установлено, что модифицированные образцы проявляют противогрибковую активность в отношении *Aspergillus niger*, причём данный эффект усиливается с ростом степени замещения.

Таким образом, амфифильные производные хитозана, полученные в данной работе в условиях механической активации, представляют собой функционально активные полимерные системы с выраженной способностью к ассоциации и стабилизации дисперсных структур. Совокупность выявленных свойств определяет их перспективность для применения в системах доставки гидрофобных соединений, стабилизации эмульсий и наночастиц, создании биоактивных материалов и разработке сорбентов различного назначения.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FRES-2024-0001).

УДК 678.943:667.621.64

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИБУТАДИЕНА В РАСТВОРЕ

Шехавцова Т.Н.[1], Шаталов Г.В.[2]
[1] *Воронежский филиал НИИ синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева*
[2] *Воронежский государственный университет*
E-mail: rabotaxim@mail.ru

Ключевые слова: термоокислительная деструкция, переработка отходов, азодиизобутиронитрил, стереорегулярные полибутадиены, полиизопрены, бутадиен-нитрильные каучуки, сополимеры, низкомолекулярные каучуки.

В процессе производства синтетического каучука в полимеризационных батареях, дегазаторах и сушильных агрегатах неизбежно образуются сверхвысокомолекулярные полимерные отходы, забивающие оборудование. Нарушение технологического режима оборудования приводит к получению некондиционных партий каучуков, требующих утилизации.

В Воронежском филиале ФГБУ «НИИСК» разработан способ переработки полимерных отходов методом жидкофазной термоокислительной деструкции с целью получения низкомолекулярных полимеров, содержащих кислородсодержащие функциональные группы.

Объектом исследования служил бутадиеновый каучук марки СКД-НД с содержанием цис-1,4 звеньев 96 %. Его подвергали направленной жидкофазной термоокислительной деструкции в присутствии инициатора и воздуха. Для исследования механизма термоокисления в первый час эксперимента отбор проб осуществляли с возрастающей частотой: через 1, 2, 5 минут и далее.

Методом гель-проникающей хроматографии оценена динамика молекулярной массы и полидисперсности полибутадиена в процессе термоокисления. При изучении зависимости основных молекулярно-массовых характеристик каучука марки СКД-НД в растворе от продолжительности окисления при 70 °С установлено, что на начальном этапе наблюдается снижение молекулярной массы, обусловленное действием радикалов инициатора, инициирующих деструкцию. В последующем фиксируется платообразный участок, что связано с конкуренцией процессов деструкции и структурирования, а также с накоплением активных радикалов. Повторное снижение молекулярной массы объясняется присоединением кислорода и расходованием метиленовых (–CH_2–) групп. Параллельно происходит накопление гидропероксидов, участвующих в реакциях передачи цепи на полимер, что приводит к разветвлению и сшиванию макромолекул, а также к увеличению молекулярной массы. Подобное поведение полибутадиена в условиях термоокисления обусловлено окислением всех компонентов системы.

Методом хромато-масс-спектрометрии установлено, что, помимо каучука, все исходные низкомолекулярные соединения вовлекаются в процесс термоокисления. Наибольший вклад в образование продуктов окисления вносит толуол, используемый в качестве растворителя. Количественный состав образующихся окисленных продуктов варьируется. Все идентифицированные продукты окисления исходных веществ растворимы в толуоле (ксилоле), а также в этиловом и изопропиловом спиртах, что позволяет эффективно удалять их вместе с растворителем из продуктов деструкции каучуков и отходов производства.

Очистка целевого полимера от возможных примесей предусматривает удаление низкомолекулярных продуктов деструкции в вакууме с последующей идентификацией целевого продукта методами ИК-спектроскопии и гель-проникающей хроматографии (определение молекулярной массы).

Таким образом можно сделать вывод, что в процессе термоокисления каучука СКД-НД при 70 °С динамика молекулярной массы носит немонотонный характер вследствие конкуренции деструкции, структурирования и окисления всех компонентов системы. Хромато-масс-спектрометрия подтвердила участие всех низкомолекулярных веществ исходной смеси в окислении, причём максимальный вклад вносит толуол.

УДК 678

КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ МОНО-, ДИ- И ТРИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНОВ

Шиман Д.И.[1], Богдан Н.С., Костюк С.В.[2]
[1] *Институт регенеративной медицины, Первый МГМУ им. И.М. Сеченова (Сеченовский университет)*
[2] *Sorbonne Universite, CNRS, Institut Parisien de Chimie Moleculaire, Equipe Chimie des Polymeres*
E-mail: shiman_d_i@staff.sechenov.ru

Ключевые слова: контролируемая полимеризация, полиизобутилен, модификация in sit.

Полиизобутилен (ПИБ) – это гибкоцепной полимер, в промышленности синтезируемый исключительно катионной полимеризацией изобутилена (ИБ). ПИБ обладает рядом уникальных полезных свойств, из которых особенно выделяются его газонепроницаемость и стойкость к воздействию внешних факторов окружающей среды. Благодаря им полиизобутилен характеризуется широким спектром применений – от промышленных добавок в различные лубриканты и производства автомобильных шин до использования ПИБ в высокотехнологичных герметиках специального назначения и иммуноизолирующих покрытиях для имплантов.

Для получения ПИБ с заданными молекулярными массами и низким индексом полидисперсности, как правило используются тетрахлорид титана и хлорорганические растворители. При этом требуется большой избыток кислоты Льюиса, что усложняет очистку конечного продукта. Касательно модификации ПИБ, большинство существующих методик получения функциональных ПИБ являются трудоемкими и многостадийными превращениями с выделением полимера из реакционной среды, очисткой его от остатков катализаторов и сменой растворителя. Таким образом, разработка простых и экономически эффективных подходов к синтезу функционального полиизобутилена крайне необходима.

В ходе исследования была разработана эффективная каталитическая система на основе комплекса $FeCl_3 \times niPr_2O$ для получения моно-, ди- и трифункциональных полиизобутиленов в широком диапазоне молекулярных масс (1000-20000 г×моль$^{-1}$) с низким индексом полидисперсности ($M_w/M_n \leq 1,3$) и количественным содержанием концевых хлоридных групп. Установлены оптимальные условия для количественного in situ замещения концевых хлоридных групп на винилиденовые. Кроме того, была показана возможность синтеза функционализированных ПИБ до 7000 г×моль$^{-1}$ ($M_w/M_n \leq 1,3$) в чистом толуоле, что упрощает регенерацию растворителя и является более экологичным процессом в сравнении с существующими.

Также, мы показали, что использование комплексов $FeCl_3$ с фенолом позволяет in situ количественно вводить гидроксильную группу в конец цепи полиизобутилена. Были установлены оптимальные условия для in situ функционализации полиизобутиленов. Алкилирование завершалось за 1 час в случае использования $FeCl_3 \times PhOH$.

Введение химически активной гидроксильной группы открывает широкие возможности для использования таких полимеров. Ацилирование дифункционального полиизобутилена с концевыми гидроксильными группами 2-бром-2-метилпропаноилбромидом позволило получить макроинициатор для фотоинициированной радикальной полимеризации метилметакрилата и стирола. Метакрилатсодержащий трехлучевой звездообразный полиизобутилен, полученный путем ацилирования полиизобутилена с концевыми гидроксильными группами через метакрилоилхлорид, был использован для получения защитных гибких сшитых пленок полиизобутилена, содержащих квантовые точки. Разработанный подход является большим шагом вперед в создании прочных прозрачных пленок для преобразования света для люминесцентных солнечных концентраторов, светодиодов с преобразованием цвета, лазерных диодов и т. д.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках гранта соглашение № 075-15-2025-015 от 27.02.2025.

УДК 61.61.09

СРАВНЕНИЕ КОМПЛЕКСА МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА И ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ТЕРМОПЛАСТОВ

Ширин К.Н.[1], Ботвин В. В.[1], Буслович Д. Г.[2], Панин С. В.[2]
[1]*Национальный исследовательский Томский государственный университет*
[2]*Институт физики прочности и материаловедения им. В. Е. Панина СО РАН*
E-mail: shirinkn86@gmail.com

Ключевые слова: полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), политетрафторэтилен (ПТФЭ), сополимер тетрафторэтилена с перфторвинилпропиловым эфиром (ПФА), фторполимер, фторопласт, полимерные композиты, компаундирование, прочность, деформация, ударная вязкость.

Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) — это высокоэффективный инженерный термопласт, отличающийся исключительной механической прочностью, термостойкостью (плавление 335–343°C) и химической стойкостью. Он используется как легкая альтернатива металлам в аэрокосмической, медицинской (импланты) и автомобильной промышленности.

Добавление фторсодержащих термопластов в полимерные композиции на основе ПЭЭК позволяют улучшить ряд его эксплуатационных свойств, прежде всего физико-механических.

Яркими представителями фторполимеров являются политетрафторэтилен (ПТФЭ) и сополимер тетрафторэтилена с перфторвинилпропиловым эфиром (ПФА). Оба фторопласта обладают высокой термостойкостью, негорючестью, низким коэффициентом трения, химической стойкостью и гидрофобными свойствами, при этом оба несовместимы с ПЭЭК из-за слабой межфазной адгезии, которая приводит к ухудшению прочностных свойств.

В данной работе мы провели сравнение комплекса механических характеристик композиций ПЭЭК содержащих ПТФЕ и ПФА, полученных методом компаундирования с помощью лабораторного двухшнекового микрокомпаундера LTE 12-36.

Установлено, что с увеличением доли содержания ПТФЕ и ПФА в композиция ПЭЭК/ПТФЕ и ПЭЭК/ПФА происходит, постепенное их разупрочнение и снижение модуля упругости при растяжении. При этом не наблюдается существенных численных отличий в показателях модуля упругости в зависимости от введенного модификатора. Относительное удлинение в композициях ПЭЭК/ПТФЕ остается на уровне чистого ПЭЭК, а в композициях ПЭЭК/ПФА возрастает более чем в 2 раза. Испытания на трехточечный изгиб согласуются с испытаниями по растяжению, происходит незначительное уменьшение модуля упругости и предела прочности при изгибе.

Наиболее интересны результаты, полученные в испытаниях на ударную вязкость. Ударная вязкость в композициях ПЭЭК/ПТФЕ и ПЭЭК/ПФА без надреза в случае испытаний по Шарпи и Изод с увеличением содержания модификатора линейно снижается, что согласуется с данными по растяжению и изгибу. При этом не фиксируется разрушение испытуемых образцов. Введение модификатора ПТФЕ/ПФА в композиции с ПЭЭК привели к резкому возрастанию уровня ударной вязкости с надрезом (более чем в 2,5 раза, относительно ненаполненного ПЭЭК), как в случае испытаний по Шарпи, так и по Изод. Полученные результаты можно объяснить введением в матрицу ПЭЭК более пластичных фаз модификаторов, которые в условиях двухшнекового компаундирования образовали мелкодисперсные однородные включения. Морфология поверхности разрушения ненаполненного ПЭЭК соответствует хрупкому механизму, от надреза веерообразно распространяется магистральная трещина. При этом композиции содержащие модификаторы разрушались более вязко, видимо за счет образования сетчатой структуры с мягкими включениями , способными более эластично деформироваться и более эффективно сдерживать зарождение и рост магистральной трещины.

Полученные результаты показывают незначительно отличающиеся результаты механических характеристик композиции ПЭЭК/ПТФЕ и ПЭЭК/ПФА, при одинаково вводимой доли модификатора ПТФЕ/ПФА.

Реализованный подход к введению несовместимых с ПЭЭК наполнителей ПТФЕ и ПФА позволил, как сохранить на уровне чуть меньше ненаполненного ПЭЭК прочностные характеристики (зафиксировано снижение не более чем на 10 %), так и увеличить ударные показатели с надрезом (более чем 2,5 раза), при не существенном снижении ударных показателей без надреза (не более 15 %).

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2025-607 от 01.07.2025).

УДК 54.057

САМОСШИВАЮЩАЯ СИСТЕМА ДЛЯ АКРИЛОВЫХ ДИСПЕРСИЙ

Шмелева И.А., Ладилова Н.Ю., Малышева А.А., Корниенко П.В.
НИИ химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом»
E-mail: ladilova@nicp.ru

Ключевые слова: экологичность, акриловые водоразбавляемые дисперсии, диацетонакриламид, дигидразид адипиновой кислоты, самосшивающая система.

Водные акриловые дисперсии широко применяются в качестве пленкообразующих полимеров при изготовлении лакокрасочных материалов, клеев и герметиков. Отдельным перспективным направлением, является разработка ассортимента акриловых дисперсий с самосшивающей системой по реакции «кето-гидразинового» взаимодействия диацетонакриламида с дигидразидом адипиновой кислотой (Схема 1), которая обеспечивает контролируемую постполимеризационную сшивку при температуре окружающей среды, повышая долговечность и стойкость покрытий без ущерба для экологических стандартов.

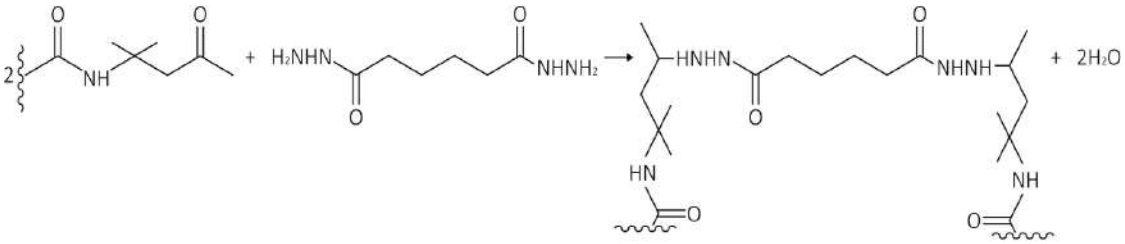


Схема 1

Исследование способа получения одного из компонентов самосшивающей системы, используемого в качестве (со)мономера, диацетонакриламида вызывает особый интерес. Диацетонакриламид получают по реакции Риттера из акрилонитрила и диацетонового спирта (ацетона) в присутствии серной кислоты, являющейся как растворитель, так и катализатор.

Реакция Риттера протекает в две стадии (Схема 2):

- образование нитрилия при протонировании акрилонитрила серной кислотой;
- присоединение диацетонового спирта с последующей гидратацией до готового продукта.

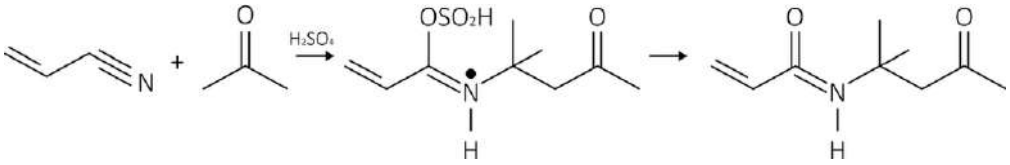


Схема 2

Установлено, что ключевыми факторами при оптимизации способа получения являются мольное соотношение исходных компонентов и температурно-временные параметры проведения реакции. Максимальный выход диацетонакриламида (55-60 % мас.) достигается за 4 часа и температуре реакции 40-50°С при мольном соотношении исходных реагентов акрилонитрила, серной кислоты и ацетона взятых 1: (1,2-2,0) : 2 соответственно.

Химическая природа диацетонакриламида была подтверждена абсолютной сходимостью ИК-спектров экспериментального и эталонного образцов.

УДК 691.175.3; 691.175.5/.8

ЦИАНАТЭФИРНЫЕ ПКМ ДЛЯ АВИАКОСМИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ

Шмойлов Е.Е.[1], Чурсова Л.В.[1], Кордюкова А.П. [1, 2], Панина Н.Н.[1]
[1] АО «Препрег СКМ»
[2] РХТУ им. Д.И. Менделеева
E-mail: e.shmoylov@rosatom-composites.ru

Ключевые слова: Цианатовый эфир, цианатэфирное связующее, термостойкие связующие, политриазины, олигомер, полимерный композиционный материал.

За последнее десятилетие высокотемпературные термореактивные материалы стали предметом интенсивных исследований в связи с существенной потребностью в таких материалах в оборонной, аэрокосмической, электронной и транспортной отраслях. Полимерные материалы являются предпочтительным выбором для этих отраслей, поскольку они обладают значительно лучшими физико-механическими свойствами по сравнению с керамическими изделиями, и легче большинства металлов. Наиболее востребованными эксплуатационными параметрами являются высокая температура стеклования (Tg), огнестойкость, а также влагостойкость и коррозионная стойкость. Эти свойства делают их пригодными для различных применений в аэрокосмической промышленности (воздуховоды и сопла реактивных двигателей, теплозащитные экраны), в транспортной индустрии (корпуса и теплозащитные экраны, оконные рамы, емкости для паров топлива в автомобилях) и в электронной промышленности (распределительные устройства, топливные элементы).

Являясь разновидностью термостойких смол, цианатэфиры, содержащие в молекулярной структуре цианатную группу (–O–C≡N), в процессе отверждения образуют жесткое триазиновое кольцо. Отвержденный материал характеризуется как высокой плотностью сшивки, так и высокой жесткостью, демонстрируя высокие показатели температур стеклования. Кроме того, отсутствие гидроксильных групп и наличие симметричных триазиновых колец в структуре материалов способствуют снижению диэлектрических потерь и влагопоглощения. Таким образом, благодаря этим преимуществам, цианатэфиры могут быть внедрены в изделия аэрокосмической отрасли.

Разработка и масштабирование технологий производства цианатэфирных мономеров и олигомеров для термостойких ПКМ в настоящее время представляет собой вызов для отечественной промышленности. Для создания термостойких цианатэфирных ПКМ традиционно используются полимерные цианатэфирные матрицы и волокнистые армирующие наполнители различной химической природы. Для получения технологичного продукта (препрега) с точки зрения вязкости, липкости, а также оптимального времени гелеобразования, реакцию полимеризации мономеров проводят до неполной конверсии с получением олигомеров с соответствующими параметрами. Реакция образования триазиновых циклов протекает по ступенчатому механизму с выделением большого количества тепла. В производственных условиях данная особенность может привести к наличию местных перегревов, способных вызвать локальное гелеобразование или даже привести к деструкции полимерного материала. Сложность производства также заключается в точном регулировании температур на всех стадиях процесса, поскольку даже незначительными отклонения температур приводят к получению олигомеров с различными молекулярно-массовыми характеристиками. Кроме того, цианатэфирые олигомеры требуют достаточно высоких температур постотверждения, что требует подбора различных катализаторов или ускоряющих процесс полициклотримеризации добавок, в числе которых могут быть использованы различные комплексы переходных металлов или амины различного строения.

Таким образом, в ходе выполнения данной работы разработаны оптимальные условия синтеза, позволяющие получать цианатэфирное связующее на основе 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана с температурой стеклования не менее 260 °C и цианатэфирное связующее на основе новолачной смолы с температурой стеклования не менее 390 °C, а также масштабировать процессы синтеза для получения опытно-промышленных партий, разработана технология получения цианатэфирных препрегов. Полученные олигомерные продукты обладают комплексом оптимальных для переработки свойств, в том числе характеризуются оптимальной вязкостью и длительной жизнеспособностью в широком интервале температур, что позволяет эффективно перерабатывать цианатэфирные связующие расплавным методом в препреги, и в полной мере реализовать прочностные свойства углепластиков после отверждения. Полученные ПКМ в настоящий момент активно внедряются в авиакосмическую отрасль и могут использоваться в конструкциях лопастей вертолетов, винтов и корпусных деталей самолетов, системах кондиционирования самолетов, выхлопных системы, за счет высокой огнестойкости в интерьерах гражданских судов. Разработанные ПКМ позволяют достичь технологического лидерства в области применения цианатэфирных материалов в авиакосмической отрасли РФ.

Благодарность
Настоящая публикация подготовлена по результатам научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, выполненных в рамках соглашения о предоставлении субсидии от 27.02.2025 г. № 075-11-2025-001 при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации».

УДК 537.226.4

АНАЛИЗ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПЛЁНОК ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА КРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ В ПОЛЕ КОРОННОГО РАЗРЯДА

Шнайдштейн Г.И., Солнышкин А.В.
Тверской государственный университет
E-mail: g.shnaidshtein@mail.ru

Ключевые слова: ПВДФ, поливинилиденфторид, сегнетоэлектричество, полимеры, пироэлектричество, пьезоэлектричество.

Поливинилиденфторид (ПВДФ) — полукристаллический фторполимер, обладающий сегнетоэлектрическими свойствами. Широко применяется в качестве материала активных элементов сенсоров, актюаторов и электромеханических преобразователей. Функциональные свойства ПВДФ напрямую зависят от фазового состава получаемых образцов. Принято считать, что за сегнетоэлектрические свойства ответственна наиболее полярная β-фаза, тогда как менее полярные γ, δ, ε-фазы не привносят заметного вклада. С целью варьирования фазового состава применяют различные методы синтеза плёнок и их постобработки.

Нами был разработан оригинальный метод, объединяющий этап кристаллизации методом литья из раствора и постобработку поляризацией в поле коронного разряда. В ходе реализации метода раствор ПВДФ в смеси диметилсульфоксида и ацетона помещается в кювету с металлическим дном, расположенную на горизонтальной электронагревательной плите. Для инициации коронного разряда над кюветой закрепляется игла-электрод, между дном кюветы и иглой создаётся разность потенциала порядка 15 кВ. Под действием температуры растворитель выпаривается и плёнка постепенно кристаллизуется. В области под иглой кристаллизация происходит значительно неоднородно. Образцы, полученные этим одноэтапным методом, демонстрируют аномально высокий пироэлектрический коэффициент, который ранее в литературе не связывался с пленками из чистого ПВДФ.

Настоящая работа посвящена анализу и сравнению структурных особенностей и фазового состава плёнок, кристаллизованных в поле коронного разряда, с плёнками, изготовленными стандартным методом литья из раствора с последующей постобработкой в поле коронного разряда. Основная задача исследования состояла в установлении связи наблюдаемых характеристик с фазовым составом плёнок, полученных разработанным нами методом. Посредством комплексного исследования с использованием ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и атомно-силовой микроскопии пьезоотклика показано, что поле коронного разряда способствует формированию полярных фаз и образованию сложной многоуровневой организации, включающей различные фазы ПВДФ.

Благодарность
Выражается благодарность Киселёву Д.А и Хижняк С.Д. за помощь в проведении исследований.

УДК 678.622

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА «ПЭТ -ТЕХНОЛОГИЯ»

Беева Д.А.[1], Борисов В.А.[2], Беев А.А.[1], Хаширова С.Ю.[1], Мукожева Р.А.[1], Шокумова М.У.[1], Гемуева С.М.[3]
[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
[2]НИИ Химической Технологии Госкорпорации «Росатом»
[3]Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова
E-mail: d.beeva@mail.ru

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, твердофазная поликонденсация, характеристическая вязкость.

Для получения высокомолекулярного вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТ) с улучшенными физико-химическими, диэлектрическими свойствами, повышенной гидролитической стойкостью и сниженным содержанием концевых карбоксильных групп была применена твердофазная поликонденсация (ТФПК). В качестве сырья использовался вторичный ПЭТ марки «ПЭТ -технология» в виде хлопьев. Процесс синтеза включает два этапа: сначала в расплаве или растворе образуются олигомеры (преполимеры), а затем они поликонденсируются в твердой фазе при температуре между температурой плавления исходных мономеров и конечного полимера.

Как и в других методах поликонденсации, конечная молекулярная масса продукта зависит от степени конверсии активных функциональных групп. Ключевым фактором, определяющим глубину процесса, является температурный режим, в частности, его соотношение с температурой плавления полимера. Наиболее эффективный диапазон температур находится на пятнадцать-тридцать градусов ниже температуры плавления, поскольку при более низких температурах реакция замедляется. Повышение температуры необходимо для обеспечения достаточной кинетической энергии молекул для взаимодействия.

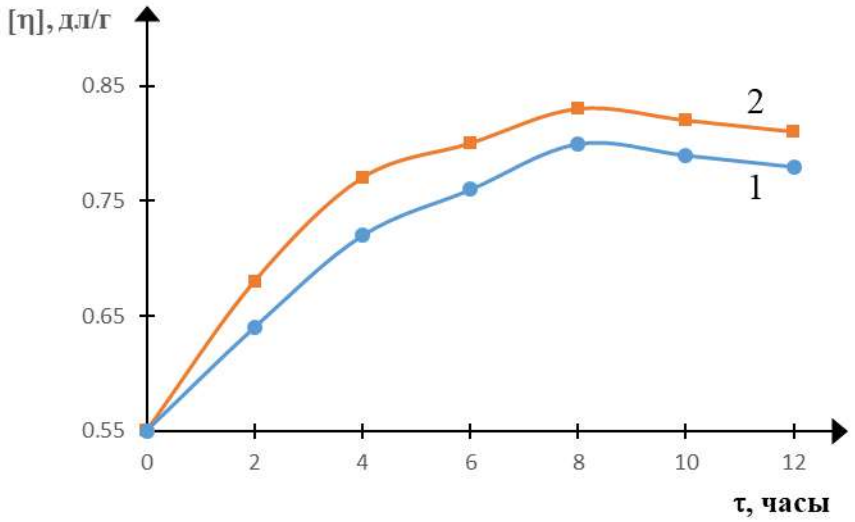


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости вторичного ПЭТФ (ПЭТ-ТЕХНОЛОГИЯ) от времени при твердофазной поликонденсации, 1 – 220 °С, 2 - 230 °С

Для достижения максимальной степени полимеризации и улучшения свойств вторичного ПЭТ были проведены эксперименты по синтезу в твердой фазе. Согласно данным рисунка 1, оптимальными условиями для ТФПК вторичного ПЭТ являются температура 230 °С и время реакции 9-10 часов. В ходе исследования варьировались температура и продолжительность процесса.

Полученные результаты демонстрируют, что характеристическая вязкость вторичного ПЭТ после твердофазной поликонденсации увеличивается в 1,5 раз по сравнению с вязкостью исходных образцов до проведения процесса (с 0,55 дл/г до 0,83 дл/г) (Рис. 1).

УДК 617-089.844

МЕТОДИКА ФОРМИРОВАНИЯ КОЛЛАГЕНОВОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ СЕТЧАТЫХ ЭНДОПРОТЕЗАХ

Цобкалло Е.С.[1], Шрайнер А. А.[1], Нащекина Ю.А.[2]
[1] Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
[2] Институт цитологии РАН
E-mail: doctorschreiner@my.com

Ключевые слова: полипропиленовая сетка, коллаген, эндопротез, биосовместимость, модификация поверхности, адгезия.

Сетчатые эндопротезы на основе полипропилена занимают важное место в реконструктивной хирургии, в частности при лечении грыж передней брюшной стенки. Несмотря на механическую прочность и химическую стабильность данного материала, его биоинертность может ограничивать эффективность интеграции с тканями организма.

Одним из перспективных направлений модификации поверхности эндопротезов, направленные на придание им биологической активности, является нанесение коллагена — основного белка внеклеточного матрикса, обеспечивающего взаимодействие клеток с материалом.

Целью настоящей работы является разработка технологической схемы нанесения коллагена на полипропиленовые медицинские сетчатые эндопротезы и оценка влияния данного покрытия на их свойства.

В исследовании использовались хирургические сетки из полипропилена отечественного производства «Эндопрол» фирмы «Волоть». Коллаген получали из животного сырья с последующей многоступенчатой очисткой и приведением к растворимой форме.

Технология нанесения коллагена: Нанесение коллагенового слоя осуществлялось иммерсионным способом (dip-coating): сетчатый эндопротез выдерживали в растворе коллагена заданной концентрации до достижения сорбции белка на поверхности нитей. Иммерсионное нанесение основано на адсорбции молекул коллагена при погружении подложки в раствор. В процессе извлечения сетки происходит формирование жидкой плёнки, толщина которой определяется вязкостью раствора, скоростью извлечения и поверхностным натяжением.

Морфология покрытия при данном методе характеризуется следующими особенностями:

- образование непрерывного слоя на поверхности мононитей;
- наличие локальных утолщений в остове петель;
- возможная неоднородность покрытия вследствие стекания раствора;
- формирование гладкой или слабо выраженной микрорельефной структуры после сушки.

При увеличении концентрации коллагена наблюдается переход от тонкоплёночного покрытия к более массивным агломератам белка. В условиях медленного высыхания возможно образование плёночных дефектов (трещин), обусловленных усадкой. Иммерсионный метод обеспечивает хорошее проникновение раствора в межнитевое пространство сетки, однако контроль толщины покрытия остаётся ограниченным. Следует отметить, что конечная структура покрытия определяется не только методом нанесения, но и условиями последующей сушки. При конвективной сушке формируется плотный слой, с меньшей пористостью. При лиофильной сушке сохраняется пространственная структура коллагена, формируется развитая пористая сеть, увеличивается площадь поверхности покрытия.

Таким образом, формирование коллагенового покрытия является сложным процессом, определяемым совокупностью технологических факторов. Модификация поверхности полипропиленовых сеток коллагеном приводит к заметному изменению их функциональных характеристик - отмечена интенсификация процесса формирования клеточного покрытия.

Показано, что разработанная методика формирования нанесения коллагена на полипропиленовые сетчатые эндопротезы демонстрируют высокую эффективность с точки зрения повышения их биологических свойств. Использование коллагеновых покрытий способствует улучшению взаимодействия эндопротеза с тканями организма и может снизить риск послеоперационных осложнений.

Перспективы дальнейших исследований связаны с оптимизацией параметров нанесения и переходом к доклиническим и клиническим испытаниям.

УДК537.226; 678.742.2

КОМБИНИРОВАННАЯ ПЬЕЗО- И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОВОЛОКОННОЙ МЕМБРАНЫ ПВДФ ДОПИРОВАННОЙ НИТРАТОМ ЦИНКА

Шуайбов А.О., Селимов Д.А., Абдулкеримов М.С., Дадагишиев Д.А., Оруджев Ф.Ф.
Дагестанский государственный университет
E-mail: abdulatip37@mail.ru

Ключевые слова: ПВДФ, Фотокатализ, водородные связи, нитрат цинка, $Zn(NO_3)_2$.

В последние годы проблема очистки сточных вод от органических загрязнителей остаётся одной из наиболее актуальных экологических задач, которая стимулирует развитие «зелёных» методов окислительной очистки, включая фотокатализ, пьезокатализ и их комбинированные формы. Традиционные полупроводниковые фотокатализаторы демонстрируют высокую эффективность в деградации органических красителей, однако их практическое применение ограничивается высокой скоростью рекомбинации фотогенерированных электрон-дырочных пар, сложностью регенерации и риском вторичного загрязнения среды дисперсными частицами катализатора. Одним из перспективных подходов к решению данной проблемы является создание полимерных каталитических мембран, способных сочетать фотокаталитическую активность, механическую устойчивость и возможность многократного использования.

Поливинилиденфторид (ПВДФ) представляет особый интерес благодаря высокой химической стабильности, биосовместимости, гибкости и выраженным пьезоэлектрическим свойствам, обусловленным наличием полярной β-фазы. Однако чистый ПВДФ обладает низкой каталитической активностью, и требует его функционализации. Согласно современным исследованиям, введение гидратированных солей металлов в полимерную матрицу способствует образованию водородных связей между функциональными группами ПВДФ и молекулами воды кристаллогидрата соли, это приводит к изменению конформации полимерных цепей, увеличению содержания электроактивной β-фазы. Введение нитрата цинка в матрицу ПВДФ также способствует образованию водородных связей, которые в свою очередь благоприятно влияют на каталитические свойства композита.

В данной работе методом электроформования (электроспиннинга) были синтезированы нановолоконные композитные мембраны ПВДФ/$Zn(NO_3)_2$. Исследование морфологии методом сканирующей электронной микроскопии показало формирование развитой сети ориентированных нановолокон с однородной структурой без выраженной агрегации соли в объёме полимерной матрицы. Анализ методом ИК-Фурье спектроскопии подтвердил изменение фазового состава материала и увеличение доли электроактивной β-фазы по сравнению с исходным ПВДФ, это может быть связано с межмолекулярными взаимодействиями между полимерными цепями и гидратированным нитратом цинка.

Каталитическая активность полученного композита была исследована на разложении модельного красителя метиленового синего (МС) в водном растворе. При ультразвуковом (УЗ) воздействии эффективность разложения составила 77%, тогда как в контрольном эксперименте без композита (сонолиз) эффективность разложения не превышала 52%, таким образом подтверждается наличие пьезокаталитической активности материала. При облучении УФ-видимым светом композит продемонстрировал высокую фотокаталитическую активность - эффективность разложения красителя достигала 93%. При одновременном воздействии УФ-видимого и УЗ излучения эффективность разложения МС составила 91% в течение 30 минут, при этом кинетика процесса протекала значительно быстрее по сравнению с индивидуальным фотокатализом.

Полученные результаты демонстрируют перспективность нановолоконных композитов ПВДФ/$Zn(NO_3)_2$ как эффективных материалов для комбинированной очистки водных сред от органических загрязнителей.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке фонда РНФ, грант №25-23-00811.

УДК:678.4:66.092

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТОЙКОСТИ ДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ МЕТОДОМ ДСК

Шульга М.Л., Темникова Е.В.
[1]*Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) КНИТУ*
E-mail: e.temnikova@nchti.ru

Ключевые слова: дифференциальная сканирующая калориметрия, изопреновый каучук, бутадиеновый каучук, индукционное время начала окисления, антиоксиданты

Диеновые каучуки имеют высокую непредельность полимерной цепи, что способствует с одной стороны высокой реакционноспособности таких полимеров, с другой стороны – высокой скорости деструкции. При проведении полимеризации для предотвращения деструкции под воздействием кислорода в воздухе вводят антиоксиданты, которые как правило замедляют процесс термоокислительной деструкции. Однако, полностью исключить этот процесс невозможно, поэтому возникает вопрос о стабильности таких каучуков во времени.

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), основанный на измерении разности тепловых потоков между стандартом и образцом при проведении экспериментов является наиболее удобным и точным в определении температурно-временных характеристик из современных аналитических методов измерений.

В настоящей работе были исследованы промышленные образцы бутадиеновых литиевых, неодимовых, а также изопреновых титановых каучуков, полученных на соответствующих каталитических системах. Образец массой (2,50±0,20) мг нагревали в термическом анализаторе до температуры 160°С (бутадиеновые каучуки) или 190°С (изопреновый каучук) со скоростью 20°С/мин в атмосфере инертного газа аргона со скоростью подачи 50 мл/мин. После стабилизации параметров, атмосфера автоматически сменялась на окислительную – кислород со скоростью подачи 50 мл/мин. Далее, по кривой ДСК фиксировали экзотермический пик, соответствующий реакции окисления в каучуке. При этом регистрировали индукционное время начала окисления τ при данной температуре. Установлено, что уровень термоокислительной стабильности изопреновых каучуков превосходит бутадиеновые, а из бутадиеновых – литиевый каучук имеет более длительный индукционный период. Это свидетельствует об эффективном действии и хорошем замедлении процесса окисления ароматических аминов, которые используются в качестве антиоксидантов в изопреновых каучуках. Такие антиоксиданты являются термостойкие, по сравнению с тиофенольными антиоксидантами, применяемыми в бутадиеновых каучуках. Методом ДСК показано, что длительная стойкость к воздействию кислорода и температуры уменьшается в ряду изопреновый каучук-бутадиеновый литиевый-бутадиеновый неодимовый. Используя результаты времени окисления, были построены зависимости lg (τ) как функция от 1000/Т для изопреновых, бутадиеновых литиевых и бутадиеновых неодимовых каучуков при различных температурах. Полученные линейные уравнения, имели коэффициент регрессии 0,999 для изопренового каучука, и 1,0 для неодимового и литиевого бутадиенового, что свидетельствует о высокой точности результатов полученных уравнений. Установленные формулы для каждого типа диенового каучука, позволяют прогнозировать термоокислительную стойкость в условиях хранения при любых температурах.

УДК 541.68

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Шульпина А.Д., Соколов И.Р., Ладилова Н.Ю., Корниенко П.В.
НИИ химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом
E-mail: anastasiasulpina9493@gmail.com

Ключевые слова: поливинилхлорид суспензионный, константа Фикентчера, суспензионная полимеризация.

Значительную часть производимого поливинилхлорида (ПВХ) получают суспензионной полимеризацией. Его популярность обусловлена универсальным комплексом физико-механических свойств и доступной себестоимостью. Современный рынок суспензионного ПВХ предлагает широкий спектр марок, адаптированных под различные цели готовых изделий. Одной из основных классификаций полимера является значение Константы Фикентчера (К), характеризующее их отличие по молекулярно-массовому распределению. Суспензионный ПВХ с молекулярной массой 50 – 130 тыс г/моль (К=50-70) применяется для изготовления изделий бытового назначения. Основным критерием его качества является обеспечение высокой текучести расплава, лёгкости переработки и прозрачности. Актуальность в высокомолекулярном ПВХ (К= 80-100) связана с необходимостью изготовления механически прочных и химически стойких материалов (напорные и канализационные трубы, арматура, профили армированные и др) с повышенной ударной вязкостью, термической стабильностью и устойчивостью к разрывам.

Высокомолекулярный ПВХ получают либо путем снижения температуры полимеризации до определенных значений, либо за счет сополимеризации винилхлорида с бифункциональным мономером, выступающим в роли сшивающего агента. Сравнение технологических особенностей данных способов суспензионной полимеризации винилхлорида позволит оценить их вклад на свойства полимера.

Так, при суспензионной полимеризации винилхлорида при пониженной температуре (30-45°С), как правило, сопровождающейся падением скорости распада пероксидных инициаторов (в том числе и с более низкой температурой полураспада), потребовалось удлинение цикла синтеза (с 5 до 24 часов) с повышенным контролем отвода тепла. Образующейся ПВХ с константой Фикентчера в диапозоне 80-90 характеризуется линейной полимерной структурой, при этом динамика улучшения физико-механических характеристик изготовленных изделий подтвердилась сравнением значений прочностей при растяжении пленок, полученных из ПВХ с разным значением К (прочность пленки, полученного из ПВХ с К=80-90 увеличилась до 15 МПа, что в 1,5-2 раза выше, по сравнению с прочностью пленки из ПВХ К=50). При получении высокомолекулярного ПВХ посредством сополимеризации винилхлорида со сшивающим сомономером, например, с такими как: диаллилмалеатом, диметакрилатэтиленгликолем, диаллилфталатом и др, отмечено формирование полимерных частиц с гель и золь фракциями (рисунок 1).

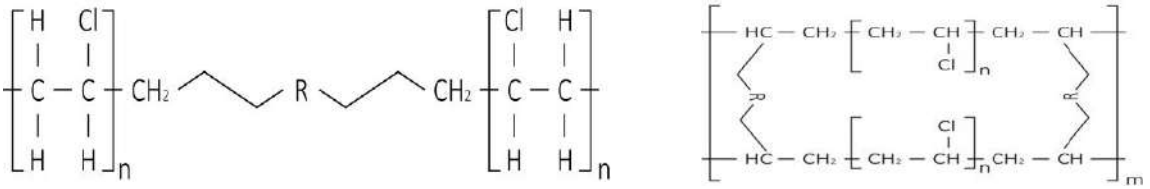


Рисунок 1. Гель и золь фракции молекулы ПВХ

Доля гель-фракции (поперечно-сшитая полимерная структура) прямо пропорциональна степени сшивки полимерных цепей. Была установлена зависимость влияния концентрации сшивающего агента, которая носит экстремальный характер с четко выраженным максимумом. Так при степени сшивки в интервале 0,01 – 0,075 % обеспечивается получение полимера с большей долей золь-фракции характеризующейся, константой Фикентчера более 80, при этом прочность на разрыв пленки из данного полимера возрастает до 20 МПа

Таким образом, при полимеризации высокомолекулярного суспензионного ПВХ необходимо учитывать технологические особенности его синтеза, так как они напрямую влияют на физико-механические свойства полимера и готовые изделия на его основе.

УДК 678.674(043)

ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ С ПОВЫШЕННОЙ ОГНЕСТОЙКОСТЬЮ НА ОСНОВЕ ОЛИГОЭФИРОВ

Шустов Г.Б., Машуков Н.И., Шетов Р.А., Балаева С.М., Хакяшева Э.В.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
E-mail: alla_7583@mail.ru

Ключевые слова: поликонденсация, блок-сополимеры, олигоэфиры, свойства, термостойкость, огнестойкость.

Одним из перспективных классов блок-сополимеров являются термоэластопласты на основе арилатных блоков и бутиленгликольадипинатных (бутадиенизопреновых, бутадиеновых) блоков.

Полиблочные термопласты указанного типа синтезированы различными способами и имеют аморфную природу, с целью повышения огнестойкости и термостойкости в настоящей работе использован наиболее эффективный путь: химическая модификация макромолекулы ароматическими и галоидсодержащими группами. Для этого были использованы следующие диоксисоединения: диан, фенолфталеин, дихлордиан, тетрахлордиан и олигосульфон; в качестве связующих жестких и гибких блоков – дихлорангидриды изофталевой и терефталевой кислот.

Для синтеза термоэластопластов на основе олигобутиленгликольадипината использовали два способа. Первый способ – двухстадийный синтез, проводимый в одном реакционном сосуде. На первой стадии получали макродихлорангидрид путем взаимодействия в расплавах избытка смеси ангидридов изофталевой и терефталевой кислот и олигоэфиргликоля (олигобутиленгликоль) адипината с ММ = 2000 (ОБГА). На второй стадии проводили акцепторно-каталитическую поликонденсацию в растворе полученного в оптимальных условиях макродихлорангидрида и свободной смеси дихлорангидридов изофталевой и терефталевой кислот дихлордианом или дихлордифенилолциклогексаном. Вторая стадия также с успехом может осуществляться в условиях межфазной или эмульсионной поликонденсации.

Вторым способом получения термоэластопластов является гомогенная акцепторно-каталитическая поликонденсация. В зависимости от состава термореактопластов (ТЭП) изменяются их температуры размягчения (418 К-458 К). Результаты термомеханических исследований ТЭП свидетельствуют о том, что в них не происходит фазового разделения блоков различной природы, а понижение температуры размягчения ТЭП с увеличением содержания в нем ОБГА, по-видимому, связано с совмещением ОБГА с арилатной фазой. На совместимость алифатических и ароматических блоков в исследуемых ТЭП указывают также данные температурной зависимости динамических механических свойств. Рассматриваемые ТЭП, имея один максимум механических потерь, ведут себя как обычные статистические сополимеры, что свидетельствует об отсутствии в них жестко выраженного фазового разделения.

Синтезированные ТЭП хорошо растворимы в таких общих как для полиарилатов, так и для полибутиленгликольадипината растворителях, как хлорированные углеводороды. Это позволяет получать из ТЭП пленочные материалы методом полива раствора полимера на подложку.

Практический интерес представляло сравнение процессов термоокислительной деструкции и термодеструкции (в атмосфере инертного газа). Анализ полученных результатов показывает, что термическая устойчивость синтезированных ТЭП в атмосфере воздуха выше, чем в инертной атмосфере. Температура начала разрушения – $T_н$ = 559-606 К и $T_н$ = 533-563 К соответственно в зависимости от состава ТЭП.

Это можно объяснить, если предположить, что образующиеся под действием кислорода воздуха при повышенной температуре в ОБГА-блоке активные радикалы, вызывающие деструкцию полимера, частично ингибируются атомами хлора, которые содержатся в макромолекуле. Таким образом затормаживается самый активный процесс термоокислительной деструкции полимера. Подобный процесс отмечался рядом авторов при исследовании различных полиэфиров

Вязкость расплава ТЭП ниже, чем у соответствующих полиарилатов, что позволяет более стабильно осуществлять их переработку литьем под давлением. Кроме того, содержание хлора в составе ТЭП позволяет отнести их к самозатухающим материалам, при этом огнестойкость последних возрастает симбатно содержанию хлора в макромолекуле (КИ = 21-31). Для ТЭП на основе дихлордиана и олигобутиленгликоль адипината установлена корреляция между кислородным индексом и содержанием хлора (Х) в ТЭП:

$$КИ = 1{,}74 \cdot X + 4{,}69.$$

Таким образом, синтезированные в рамках настоящей работы термоэластопласты являются достаточно термостойкими соединениями с пониженной горючестью, свойства которых можно изменять в широком интервале, регулируя содержание в них гибких и жестких блоков.

УДК 615.47:678.7:615.015.3

ПОЛИМЕРНЫЕ БИОМАТЕРИАЛЫ МИКРОИГЛ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ТРАНСДЕРМАЛЬНОЙ ДОСТАВКЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

Юнусов Х.Э.[1], Бурхонова Х.И.[1], Сарымсаков А.А.[1], Атаханов А.А.[1], Цзян Г.[2], Бычковский П.М.[3]
[1] Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент Узбекистан
[2] Чжэцзянский университет науки и технологии, Ханчжоу, Китай
[3] НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Республика Беларусь
E-mail: polymer@academy.uz

Ключевые слова: растворимые микроиглы; гидроксипропилметилцеллюлоза; карбоксиметилцеллюлоза; поведение растворения; системы трансдермальной доставки лекарств.

Трансдермальные системы доставки лекарственных средств (ТДЛС), использующие биоматериалы в виде микроигольчатых пластырей, всё чаще рассматриваются как перспективная альтернатива традиционным способам введения биологически активных веществ (БАВ). Они характеризуются неинвазивностью, комфортом для пациента, способностью обходить эффект первого прохождения через печень, а также возможностью контролируемого высвобождения БАВ. Однако основным ограничивающим фактором эффективности таких систем является внешний слой кожи, который существенно препятствует проникновению многих гидрофильных или высокомолекулярных лекарственных соединений.

В данном исследовании растворимые микроиглы были получены методом литья в формы с использованием полимеров гидроксипропилметилцеллюлозы (ГПМЦ) и натрий-карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) - как по отдельности, так и в комбинациях.

Целью данной работы является получение растворимых микроигл из индивидуальных и комбинированных гидрогелей ГПМЦ и Na-КМЦ, а также исследование их физико-химических свойств.

Микроиглы изготавливались методом микролитья в формы с полостями в виде квадратных пирамид (10×10 мм), при длине каждой иглы 800 мкм. Полимерные гидрогели готовились путём растворения ГПМЦ и Na-КМЦ по отдельности, а также в виде смесей (ГПМЦ / Na-КМЦ) в дистиллированной воде. В качестве пластификатора в заданных концентрациях добавлялся глицерин, после чего смеси перемешивались до получения однородных растворов. Полученные гидрогели аккуратно вводились в формы с помощью пипетки. Для обеспечения полного заполнения кончиков микроигл и удаления воздушных пузырьков формы помещались в вакуумную камеру, где создавалось давление 0,08–0,1 МПа. По мере подъёма пузырьков воздуха нижний клапан эксикатора постепенно открывался.

Растворимые микроиглы на основе ГПМЦ и Na-КМЦ были получены методом микролитья и подвергнуты систематической оценке. Изучено влияние состава полимера, концентрации и вязкости на формирование микроигл, их механические свойства и поведение при растворении. Успешное формирование микроигл было достигнуто при использовании 4%-ных гидрогелей ГПМЦ и Na-КМЦ, при этом бинарные смеси ГПМЦ/Na-КМЦ продемонстрировали улучшенное извлечение из форм, формирование острых кончиков и структурную стабильность.

Микроиглы, полученные из гидрогелевых комбинаций ГПМЦ/КМЦ (1:1; 4%+4%), характеризовались хорошо сформированными острыми кончиками, гладкой поверхностью, достаточной механической прочностью с незначительной хрупкостью, а также лёгким извлечением из форм и отсутствием воздушных пузырьков.

Исследования растворения с использованием модели кожи на основе агарозы показали быстрое гидратирование и полное растворение микроигл ГПМЦ/Na-КМЦ в течение 10 минут. Полученные результаты свидетельствуют о том, что гидрогели ГПМЦ и КМЦ, а также их полимерные композиции являются перспективными кандидатами для создания быстрорастворимых трансдермальных микроигольчатых систем.

В целом результаты подтверждают, что полимерные смеси ГПМЦ / Na-КМЦ представляют собой перспективные и фармацевтически пригодные матрицы для разработки механически прочных и быстрорастворимых микроигл. Данные системы создают надёжную основу для дальнейших исследований, включающих загрузку лекарственных веществ, in vivo оценку и развитие технологий трансдермальной доставки.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке фундаментальной программы Академии наук Республики Узбекистан «Научные основы функционализации природных биополимеров и их производных с целью активации» на 2026 год.

УДК 547.97

СОПОЛИМЕРЫ ФЛУОРЕНА С ПОЛИМЕТИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ: СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЯ В ОПТОСЕНСОРИКЕ

Якиманский А.В., Жукова Е.В., Митрошин А.М., Мильцов С.А., Чулкова Т.Г.
Филиал Петербургского института ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» - Институт высокомолекулярных соединений
E-mail: yakimansky_av@pnpi.nrcki.ru

Ключевые слова: полифлуорены, полиметиновые красители, люминесценция, pH-сенсоры.

Изучены люминесцентные свойства и pH-чувствительность полифлуоренов, содержащих ковалентно присоединенные фрагменты полиметиновых красителей в основной или боковой цепи. Синтезирована серия сополимеров флуорена и полиметиновых красителей методом поликонденсации Сузуки-Мияуры с использованием цианин-, кетоцианин- и сквараин-содержащих сомономеров. Эти полимеры демонстрируют как поглощение и излучение в зеленом, красном или ближнем инфракрасном диапазоне, характерные для полиметиновых красителей, так и полосы поглощения и излучения, соответствующие полифлуорену. Изучено влияние pH на спектры поглощения и люминесценции сополимеров в растворе в УФ-видимой области.

Показано, что в пленках полученных сополифлуоренов наблюдается гиперхромный эффект для полосы излучения полиметинового фрагмента по сравнению с раствором в хлороформе, что обусловлено излучением, вызванным агрегацией.

Протонирование всех полимеров при добавлении трифторуксусной кислоты (ТФА), за исключением кетоцианин-содержащих, не вызывает каких-либо спектральных сдвигов полос излучения в красной области, но значительно влияет на их относительную интенсивность по отношению к полосам излучения полифлуорена, что позволяет рассматривать эти полимеры в качестве перспективных материалов для pH-сенсоров. Добавление ТФА оказывает наибольшее влияние на спектр флуоресценции сквараин-содержащего сополимера. При этом наблюдаются линейные корреляции интенсивности люминесценции красителя при низких и высоких концентрациях ТФА, что позволяет количественно оценить концентрацию кислоты.

Влияние pH среды качественно и визуально наиболее заметно для кетоцианин-содержащих сополифлуоренов, что связано с протонированием карбонильной группы красителя в кислой среде, приводящим к удлинению цепи сопряжения и батохромному сдвигу полос поглощения и люминесценции красителя.

УДК 678:543.4/.57

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСОДОБАВОК IN SITU

Янов В.В., Гатауллина Л.И., Зенитова Л.А.
Казанский национальный технологический университет
E-mail: vladyanoff@yandex.ru

Ключевые слова: оксобиоразлагаемые полимеры, карбоксилаты железа и кобальта, масло семян каучукового дерева, полипропилен, неочищенный натуральный каучук, полимеры регулируемого срока жизни.

В настоящее время за рубежом в технической и научной литературе появились сообщения о достаточно широком использовании оксобиоразлагаемых полимерах (ОБП). Подобные работы ведутся и в РФ. Так, например, в ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» Корчагиным В.И. и Ерофеевой Н.В. разработан двухстадийный синтез карбоксилатов металлов переменной валентности (прооксиданта ПО), в частности, карбоксилатов железа (КЖ) с использованием вторичных сырьевых ресурсов для полиэтилена низкой плотности (ПЭНП).

Модификация серийного полиэтилена добавкой прооксиданта, содержащего КЖ не менее 0,5 % масс., синтезированного с использованием смеси ЖК и выделенных продуктов из отходов масложирового производства, позволили получить оксобиоразлагаемый полиэтилен (ОБПЭ), способный к биодеградации после воздействия внешних факторов. При этом сравнение действия разработанного прооксиданта с промышленно используемым зарубежным прооксидантом d2w показал, что отечественный продукт не только не уступает, но по ряду показателей превосходит зарубежный аналог.

Ранее в наших исследованиях на примере полимерных композиций на основе полипропилена, неочищенного натурального каучука и масла семян каучукового дерева были получены биодеградируемые материалы с регулируемым сроком жизненного цикла. Совместное использование неочищенного натурального каучука и масла семян каучукового дерева, содержащих в своем составе фосфолипиды и белки, позволило получить композиции, существенно более подвергаемые биодеградации нежели без них.

С целью придать композитам большую способность к биодеструкции в данной работе представлены результаты исследований получения прооксидантов с использованием оксидов железа и кобальта, а также масла семян каучукового дерева (МСКД) in situ при приготовлении полимерных композитов на основе полипропилена. Показано влияние прооксидантов на технологические и физико-механические показатели композиций, а также их стойкость к биодеструкции.

УДК 666.9.017, 543.632.542, 54.03

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С МОДИФИКАЦИЕЙ ПИРОЛИЗНОЙ ЖИДКОСТЬЮ ИЗ ОТХОДОВ ДРЕВЕСИНЫ

Яруллин Р.Р.[1], Слобожанинова М.В.[1, 2], Бойченко Н.В.[1]
[1] Институт энергетики и перспективных технологий ФИЦ КазНЦ РАН
[2] Казанский национальный исследовательский технологический университет
E-mail: yarullin_r@mail.ru

Ключевые слова: эпоксидная смола, модификация, пиролиз, пиролизная жидкость, физико-химические свойства.

Модификация эпоксидных полимеров с использованием возобновляемого растительного сырья в последние годы привлекает внимание как одно из направлений импортозамещения, снижения стоимости материалов и реализации принципов «зелёной» химии. Перспективный путь получения такого сырья – термохимическая переработка (пиролиз) древесных отходов. Образующаяся при этом пиролизная жидкость отличается сложным многокомпонентным составом, включающим кислоты, фенолы, спирты, эфиры и сахара. Наличие в её составе алифатических и фенольных гидроксильных групп создаёт предпосылки для использования пиролизной жидкости в качестве реакционноспособного модификатора эпоксидных смол.

Авторами настоящей работы ранее были предложены методы подготовки пиролизной жидкости, её введения в эпоксидную матрицу, а также оптимальные концентрации отвердителя и режимы термической обработки, обеспечивающие стабильность прочностных показателей. Исследовано влияние вида и концентрации жидких продуктов пиролиза на деформационно-прочностные характеристики эпоксидных систем. Вместе с тем оставались не изучены вопросы химического взаимодействия между функциональными группами эпоксидного олигомера и компонентами пиролизной жидкости, а также воздействие модификатора на реологические и теплофизические свойства композиций. Решение этих задач и стало целью данной работы.

В качестве активного модификатора использована пиролизная жидкость, полученная из смеси древесины хвойных и лиственных пород. Исследованы несколько типов модифицированных эпоксидных композиций, различающихся составом и способом подготовки добавки. Для отверждённых образцов методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа определены показатели теплостойкости и термической стабильности. Обнаружено, что теплостойкость композиций зависит от концентрации и вида вводимых модификаторов. В целом добавление пиролизной жидкости не вызывало существенного ухудшения термических характеристик по сравнению с исходной смолой; большее влияние на эти свойства оказывал традиционный пластификатор – дибутилфталат.

Изучены реологические свойства неотвержденных композиций. Показано, что предварительная обработка смеси эпоксидной смолы и пиролизной жидкости приводит к значительному снижению вязкости, причём этот эффект сопоставим с действием дибутилфталата.

С помощью ИК-Фурье спектроскопии проанализированы структурные превращения, сопровождающие отверждение исходных и модифицированных составов. Отмечено увеличение интенсивности полос, отвечающих гидроксильным группам, наряду с ослаблением сигнала эпоксидных групп и появлением карбонильных полос. Это позволяет интерпретировать пиролизную жидкость не только как пластификатор, но и как активный модификатор, участвующий в процесс отверждения.

Таким образом, пиролизная жидкость из древесных отходов может служить экологически ориентированной альтернативой традиционным модификаторам. При условии её предварительной подготовки она даёт возможность получать эпоксидные композиции с повышенными технологическими и эксплуатационными характеристиками.

Благодарность
Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема №FMEG-2024-0004). Авторы благодарят А.И. Кадыйрова и сотрудников ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за проведенные исследования.

СОЗДАЕМ УСЛОВИЯ ДЛЯ РОСТА

35

ТИТАН
группа компаний

ГК «Титан» – системообразующая компания, которая занимается производством химической и нефтехимической продукции, представлена в 8 субъектах РФ

СОЗДАЕМ УСЛОВИЯ ДЛЯ РОСТА

35

ТИТАН
группа компаний

ГК «Титан» – российский динамично развивающийся нефтехимический холдинг, реализует импортозамещающие проекты в мало-, средне- и крупнотоннажной химии

СОЗДАЕМ УСЛОВИЯ ДЛЯ РОСТА

35

ТИТАН
группа компаний

ГК «Титан» реализует экологические, социальные и импортозамещающие инвестиционные проекты

СОЗДАЕМ УСЛОВИЯ ДЛЯ РОСТА

35

ТИТАН
группа компаний

ГК «Титан» создает промышленные кластеры и инфраструктуру в регионах присутствия, развивает нефтехимический комплекс страны и является лидером по выпуску ряда продуктов нефтехимии

САЙНТИФИК

8 800 550 76 90
info@sntf.ru
sntf.ru

ЛИНИЯ ЭКСТРУЗИИ
ФИЛАМЕНТА ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

СИСТЕМА ПОДВОДНОЙ
ГРАНУЛЯЦИИ

ЛИНИЯ
СТРЕНГОВОЙ
ГРАНУЛЯЦИИ

ЛАБОРАТОРНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ

ЛИНИЯ
ПЛОСКОЩЕЛЕВОЙ
ЭКСТРУЗИИ

ЛИНИЯ ЭКСТРУЗИИ ВЫДУВНОЙ
ОДНОСЛОЙНОЙ ПЛЕНКИ

ЛИНИЯ ПРОИЗВОДСТВА
НИТЕЙ И ВОЛОКОН

САЙНТИФИК

8 800 550 76 90
info@sntf.ru
sntf.ru

МАЯТНИКОВЫЙ
КОПЕР

ТЕМПЕРАТУРА
ПЛАВЛЕНИЯ

noselab ats
ADVANCED TESTING SOLUTIONS

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ИСПЫТАНИЙ ПОЛИМЕРОВ

SNTFLab

ПЛАСТОМЕТР

УНИВЕР САЛЬНАЯ
ИСПЫТАТЕЛЬНАЯМАШИНА

ГОСРЕЕСТР СИ

MILLAB GROUP

Каталог продукции «МИЛЛАБ»

www.millab.ru

Основные направления деятельности компании

- **Аналитика**
  Спектрометры, хроматографы, анализаторы
- **Синтез**
  Реакторы, термостаты, ротационные испарители, системы молекулярной дистилляции
- **Термообработка**
  Вакуумные шкафы, печи
- **Испытания материалов**
  Климатические камеры
- **Микробиология**
  Автоклавы, стерилизаторы, инкубаторы, моечные машины

  Мешалки, центрифуги, дозаторы, весы, вакуумные станции, дозирующие насосы, расходные материалы
- **Лабораторная мебель**

Преимущества нашей компании

Официальный дистрибьютор

Сертифицированная сервисная поддержка

Лучшие цены

Склад в Москве с запасом оборудования

Комплексные поставки, реализация технически сложных проектов

Демонстрационная лаборатория

г. Москва
T: +7 (495) 933-71-47
info@millab.ru

г. Санкт-Петербург
T: +7 (812) 612-99-80
spb@millab.ru

г. Краснодар
T: +7 (861) 201-14-27
south@millab.ru

г. Екатеринбург
T: +7 (343) 287-29-14
ekb@millab.ru

г. Новосибирск
T: +7 (383) 363-09-00
sibir@millab.ru

ГРУППА КОМПАНИЙ

Лабконцепт

LABINVENT

100 лет ГОСМЕТР

Комплексные решения для аналитических и производственных лабораторий

- **Оснащение лабораторий** аналитическим оборудованием и мебелью
- **Собственная действующая аналитическая лаборатория,** выполняющая постановку методик под задачи заказчиков
- **Поставка расходных материалов и комплектующих** к оборудованию
- **Собственные разработка и производство** весового и общелабораторного оборудования, а также элементов блочных ВЭЖХ
- **Программа апробации приборов** на территории заказчика и в лаборатории «Лабконцепт»
- **Учебный центр** (образовательная лицензия № 035-01271-78/00176625)
- **Собственная разработка** специализированного ПО для управления аналитическими приборами и сбором данных – **Space CDS**
- **Пусконаладка, сервис и ремонт** оборудования разных производителей (в т.ч. ушедших с рынка РФ)
- **Открытые мастер-классы, семинары и вебинары**

- Жидкостная и газовая хроматография,
- Масс-спектрометрия,
- Спектральный анализ,
- Элементный анализ,
- Электрохимия,
- Пробоподготовка.

labconcept.ru

Санкт-Петербург
+7 (812) 327-37-00
lc@labconcept.ru

Москва
+7 (495) 136-21-74
msk@labconcept.ru

Нижний Новгород
+7 (831) 228-80-02
op_nn@labconcept.ru

Уфа
+7 (347) 246-23-97
op_yfa@labconcept.ru

Казань
+7 (843) 205-48-85
op_kzn@labconcept.ru

Владивосток
+7 (423) 230-22-23
op_dv@labconcept.ru

Екатеринбург
+7 (343) 382-40-01
op_ekb@labconcept.ru

XV Всероссийская конференция
с международным участием

«Каучук и Резина — 2027: традиции и новации»

13 апреля 2027 г.
МВЦ «Крокус Экспо»

Уважаемые коллеги!

Предлагаем принять участие в XIV Всероссийской конференции «Каучук и резина: традиции и новации», проходящей одновременно с отраслевой выставкой «ШИНЫ, РТИ и КАУЧУКИ» на территории МВЦ «Крокус Экспо».

Конференция является объединяющей площадкой, где разработчики, производители и потребители каучуков, эластомерных материалов и изделий обсуждают отраслевые научные и производственные проблемы.

Желающие выступить с докладом, опубликовать тезисы в сборнике или провести в рамках конференции коммерческую презентацию компании, инновационных проектов и технологий, а также продуктов и услуг могут подать заявку на участие до 11 марта 2027 г.

Контактная информация:
Ответственный секретарь
XV Всероссийской конференции
«Каучук и Резина - 2027: традиции и новации»
Глебова Юлия Александровна

Тел.: **+7 (985) 195 94 24**
e-mail: **info@rubberconference.ru**

Генеральный спонсор:
ООО «СИБУР ПолиЛаб»

СИБУР ПОЛИЛАБ

www.rubberconference.ru

СОДЕРЖАНИЕ

МОРФОЛОГИЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НАНОВОЛОКОН PVDF/Mg $(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
Абдулкеримов М.С., Шуайбов А.О., Дадагишиев Д.А., Селимов Д.А., Оруджев Ф.Ф. 3

МНОГОМАТЕРИАЛЬНАЯ 3D-ПЕЧАТЬ ГИБРИДНЫХ МАТРИКСОВ ДЛЯ ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ
Абрамов А.А., Сулханов Я.Д. 4

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО SBR СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ АНОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ
Абрамова К.С., Ладилова Н.Ю., Репина Е.С., Корниенко П.В., Катичев А.В. 5

ПОЛИКАПРОЛАКТОН КАК ОСНОВА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
Абушахманова З.Р., Пантюхов П.В., Масталыгина Е.Е., Попов А.А. 6

ВЛИЯНИЕ МАРКИ СИНТЕТИЧЕСКОГО ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА И СПОСОБА ИЗГОТОВЛЕНИЯ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ НА КОМПЛЕКС СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
Авдеев Н.Д., Попова В.О., Мусатов С.Н., Наумова Ю.А., Люсова Л.Р. 7

МИКРОПЛАСТИК В ВОДЕ, ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ ОТБОРА ПРОБ
Агоева Э.А., Ламашвили Л.С., Виндижева А.С. 8

ЦВИТТЕР-ИОННАЯ МОДИФИКАЦИИ ХИТОЗАНА МЕТАКРИЛАТ ГУАНИДИНОМ
Агоева Э.А. 9

«ПРИВИВКА К» И «ПРИВИКА ОТ» КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ ГИДРОФИЛИЗАЦИИ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЦИКЛООКТЕНА
Аджиева О.А., Денисова Ю.И., Формина К.П., Литманович Е.А., Кудрявцев Я.В. 10

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА
Адонин Н.Ю., Фурсов Е.А., Панченко В.Н. 11

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В АЛКИЛСИЛИЛЗАМЕЩЕННЫХ СОПРЯЖЁННЫХ ПОЛИМЕРАХ НА ИХ ЗАРЯДОВО-ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА
Подрезов Г.А., Жуков И.А., Агапитова М.М., Теплякова М.М., Аккуратов А.В. 12

МИКРОТОННАЖНЫЙ КЛАСТЕРНЫЙ КОМПЛЕКС ХИМИЧЕСКОГО РЕЦИКЛИНГА ПЭТФ
Аксенов А.С., Сутягинский М.А.,Мясоедова В.В., Селиверстов А.Ф. 13

ХИМИЧЕСКИЙ РЕЦИКЛИНГ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ БОПЭТ ПЛЕНОК
Аксенов А.С., Мясоедова В.В., Сутягинский М.А. 14

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИАРИЛЭНЭФИРКЕТОНСУЛЬФОНОВ
Алакаева Д.А., Алакаева З.А., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. 15

МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕГРАДАЦИИ СУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИПИРОКАТЕХИНА В РЕДОКС-АКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ
Потапенков В.В., Пестерева Ю.Н., Лукьянов Д.А., Левин О.В., Алексеева Е.В. 16

ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРЫ В МЕМБРАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ
Алентьев А.Ю. 17

СМЕШАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НАФТИЛОКСИЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНОВ
Алёшина А.М., Воронцов М.А., Биличенко Ю.В., Сокольская И.Б., Филатов С.Н. 18

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭКСТРАКТОВ КРАПИВЫ ДВУДОМНОЙ В БИОЛОГИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ
Аниськевич А.С., Смирнова М.П., Буринская А.А. 19

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ С АНТИМИКРОБНЫМИ СВОЙСТВАМИ
Аносова Е.И., Андреев С.В., Новиков В.А., Захарова Ю.А. 20

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА
Анпилова А.Ю., Дементьев К.И., Васильев И.Ю., Масталыгина Е.Е. 21

ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИД: ОТ СИНТЕЗА МОНОМЕРА ДО ПРОИЗВОДСТВА ТЕРМОСТАБИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
Антипин И.С., Ахмадуллин Р.М.,Ларионов И.С., Балькаев Д.А. 22

ВЛИЯНИЕ АЗОМЕТИНОВЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ НА СВОЙСТВА БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ
Антман Е.И., Фирсова А.В., Харитонов А.Г., Полухин Е.Л., Шехавцова Т.Н. 23

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ДЕГРАДАЦИИ КОМПОЗИТОВ ИЗ СВМПЭ ПОЛОТНА НА ИХ ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
Антонов П.А., Сивцов Е.В., Новак О.С. 24

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА КЕРНОГО ПИГМЕНТА НА ОСНОВЕ ФОСФАТ-МОДИЦИФИРОВАННЫХ МАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ
Ануфриева Г.Б., Корсакова А.В., Терешко А.Е. 25

СФЕРОПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛТРИАЗИНОВЫХ СВЯЗУЮЩИХ
Аншин В.С., Пузанов А.В., Дьяконов В.А., Политико А.А. 26

ЗАВИСИМОСТЬ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК САЖЕНАПОЛНЕННОГО ПЭНД ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ И ТИПА ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА
Аргунова А.Г., Петухова Е.С., Федоров А.Л. 27

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ПРОПИТОЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ВАКУУМНОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ ВЫСОКОДЕФЕКТНЫХ ФРАГМЕНТОВ БИВНЯ МАМОНТА
Аргунова А.Г., Петухова Е.С., Ботвин Г.В., Петров В.В., Архипцев И.С. 28

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЗИД-АЛКИНОВОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ГИБРИДНЫХ ДЕНДРИМЕРОВ С КАРБОСИЛАНОВЫМ ЯДРОМ
Ардабьевская С.Н., Чамкина Е.С., Краснова И.Ю., Сухова Е.А., Миленин С.А., Ханин Д.А., Бакиров А.В., Серенко О.А., Шифрина З.Б., Чвалун С.Н., Музафаров А.М. 29

АГРОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МАКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПРОЛОНГИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОЙ МОДИФИКАЦИИ
Арсанов М.М. 30

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИАНГИДРИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО, МОДИФИЦИРОВАННОГО КАРДОВЫМ ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОМ
Атамас К.А., Полунин С.В., Шутов В.В., Горбунова И.Ю., Алешина В.Х., Шапошникова В.В. 31

ФОТОИНИЦИИРУЕМАЯ КАТИОННАЯ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ
Бабанова Т.А., Гульник М.И., Костюк С.В. 32

ВЛИЯНИЕ АМФИФИЛЬНОГО ЭМУЛЬГАТОРА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕЛЕОБРАЗУЮЩЕГО ПОЛИАКРИЛАМИДА
Базлов Н.А., Ладилова Н.Ю., Корниенко П.В. 33

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ДИСПЕРГАТОРОВ НА ПРОЦЕСС ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫХ ЛКМ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ
Бакунин Д.О., Ильин А.А. 34

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ТИТАНА ДЛЯ СИНТЕЗА ПЭТФ
Балагова М.З., Байказиев А.Э., Мамхегов Р.М., Мурзаканова М.М., Курданова Ж.И., Шахмурзова К.Т., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю. 35

ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ
Балаева С.М., Шустов Г.Б., Темираев К.Б., Беева Д.А., Шетов Р.А. 36

РАЗРАБОТКА ГИБРИДНОЙ СМОЛЫ СИЛИКАТА МОЧЕВИНЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ АРОМАТИЧЕСКИМ АМИНОПОЛИОЛОМ
Балтачева С.А., Бакирова И.Н. 37

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА В ПРИСУТСТВИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НУКЛЕИРУЮЩИХ ДОБАВОК
Балькаев Д.А., Ахметова Д.И., Ларионов И.С., Амирова Л.М., Амиров Р.Р., Антипин И.С. 38

ПРИНЦИПЫ И МЕТОДОЛОГИЯ ОРГАНИЗАЦИИ СИСТЕМ ОБЕСПЕЧЕНИЯ РАСТЕНИЙ ЭЛЕМЕНТАМИ ПИТАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕРМОДИФИЦИРОВАННЫХ NPK-УДОБРЕНИЙ НА РАЗЛИЧНЫХ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУРАХ В УСЛОВИЯХ ЦЕНТРАЛЬНОГО НЕЧЕРНОЗЕМЬЯ
Баматов И.М. 39

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКОГО ПОЛИСИЛАЗАНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА МОНОМЕРНОЙ СМЕСИ
Барышева А.В., Суворов С.С., Воротынцев А.В., Титова Е.М. 40

УТИЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА «В-ПЛАСТ» ВТОРИЧНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ
Беева Д.А., Борисов В.А., Беев А.А.,Хаширова С.Ю., Мукожева Р.А., Карданова Р.А., Кодзокова М.Х. 41

УТИЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ВТОРИЧНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ
Беева Д.А., Борисов В.А., Беев А.А.,Хаширова С.Ю., Шокумова М.У., Кодзокова М.Х. 42

УТИЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА «ЭКОРЕСУРС» ВТОРИЧНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ
Беева Д.А., Борисов В.А., Беев А.А.,Хаширова С.Ю., Мукожева Р.А., Шокумова М.У., Гучинов В.А. 43

РЕЦИКЛИНГ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА «ГЕЛИОС-БАЙКАЛ»
Беева Д.А., Борисов В.А., Беев А.А.,Хаширова С.Ю., Мукожева Р.А., Макоева М.В., Кодзокова М.Х. 44

МЕДНАЯ ПЕНА КАК КАТАЛИЗАТОР АЗИД-АЛКИНОВОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
Безлепкина К.А., Беликова И.И., Аристова В.А., Ардабьевская С.Н., Клокова К.С., Шкинев П.Д., Франк И.В., Андропова У.С., Дроздов Ф.В., Миленин С.А. 45

ПРИМЕНЕНИЕ ГРАДИЕНТНЫХ ЭПОКСИУРЕТАНОВ БЕЗИЗОЦИАНАТНОГО СИНТЕЗА В ГЕРМЕТИЗАЦИИ МЕМБРАННЫХ МОДУЛЕЙ
Безруков Н.П., Матвеев Д.Н., Василевский В.П., Полунина К.С., Власова А.В., Матвеева Ю.И., Анохина Т.С., Борисов И.Л., Антонов С.В. 46

ВЛИЯНИЕ ШУНГИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ БАКЫРЧИК НА СВОЙСТВА РЕЗИН РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ
Бекназаров К.И., Накып А.М.,, Токпаев Р.Р., Карасева Ю.С., Черезова Е.Н., Наурызбаев М.К. 47

ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ СИНТЕТИЧЕСКИХ КОЖ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ДИСПЕРСИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИДРОЛИЗАТОМ КОЛЛАГЕНА
Бельский А.С., Коваленко Г.М. 48

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ПОЛИНОРБОРНЕНЫ КАК ПОЛИМЕРНАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ ПРОЦЕССОВ МЕМБРАННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ
Лежнин П.П., Борисов И.Л., Волков А.В., Бермешев М.В. 49

ДИЗАЙН Ni и Pd КОМПЛЕКСОВ С КАРБЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ АДДИТИВНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛООЛЕФИНОВ
Бермешева Е.В., Антонова П.Е., Хрычикова А.П., Топчий М.А., Асаченко А.Ф., ...50

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ВОДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРСИЙ
Гринфельд Е.А., Боголепова О.В., Осадчий Д.П. 51

ФОТОПОЛИМЕРНАЯ 3D-ПЕЧАТЬ. ПРОБЛЕМЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ НЕЙРОСЕТЕВЫХ АЛГОРИТМОВ
Боев В.В. 52

ВЛИЯНИЕ ТИПА ВОЛОКОН И АРМИРУЮЩИХ ТКАНЕЙ НА КАЧЕСТВО МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ
Болотников И.С., Косенко Е.А. 53

ПОРИСТЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА, ПОЛУЧЕННЫЕ ПУТЕМ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭКСТРАКЦИИ НАПОЛНИТЕЛЯ ИЗ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА
Цой А.В., Борисов И.Л., Матвеев Д.Н., Анохина Т.С., Волков А.В., Балькаев Д.А., Ахмадуллин Р.М., Антипин И.С., Волков В.В. 54

УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫЕ ПОЛОВОЛОКОННЫЕ МЕМБРАНЫ ИЗ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ БАКТЕРИЙ ИЗ ВОДЫ С УНИКАЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТЬ К ПЕРЕГРЕТОМУ ПАРУ ПРИ СТЕРИЛИЗАЦИИ
Борисов И.Л., Раева А.Ю., Матвеев Д.Н., Анохина Т.С., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю. 55

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРА - РАДАХЛОРИНА МЕТОДОМ МОЛЯРНЫХ ОТНОШЕНИЙ
Боровикова Л.Н., Валуева С.В. 56

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИФОСФАТА АММОНИЯ АМИНОФУНКЦИОНАЛЬНЫМ АППРЕТОМ
Борукаев Т.А.,Китиева Л.И.,Шаов А.Х. 57

ТГА АНАЛИЗ СМЕСЕЙ ПОЛИФОСФАТ АММОНИЯ/МЕЛАМИН/ДИПЕНТАЭРИТРИТ
Борукаев Т.А.,Саламов А.Х., Тохова Л.М. 58

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СКЭФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ТРИФТОРЭТИЛЕНА И ГЛИЦИНА
Ботвин В.В., Фетисова А.А., Сурменева М.А., Сурменев Р.А. 59

АЛГОРИТМ СОЗДАНИЯ СТОЙКИХ К ГОРЕНИЮ ДНПКМ С ЗАДАННЫМИ ТИПАМИ РЕШЕТОК И ДИСПЕРСНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ-АНТИПИРЕНОВ
Брехова К.А., Симонов-Емельянов И.Д. 60

ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛОКЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАК СТРОИТЕЛЬНЫЕ БЛОКИ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
Брылев К.А. 61

РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ СУПЕРКОНСТРУКЦИОННЫХ ПЛАСТИКОВ. СОЗДАНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ
Будеева А.В., Сунгатуллин И.А. 62

КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ АЛЮМИНИЯ С S,N-ЛИГАНДАМИ
Бузлаков А.С., Трубачев А.Д., Куприкова Е.М., Гузек-Новиков И.К., Зайцев К.В. 63

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ОСНОВ ДЛЯ ТОЛСТОСЛОЙНЫХ НЕГАТИВНЫХ РЕЗИСТОВ
Букреева К.С., Курбатов В.Г. 64

ПРИМЕНЕНИЕ ОЛИГОМЕРНОГО ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНА В КАЧЕСТВЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПЛАСТИФИКАТОРА
Булкатов Д.П., Сторожук И.П., Хина А.Г., Буряков В.С., Кулезнев А.С. 65

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЭФИРИМИДОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ В ЭКОЛОГИЧНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ГАММА-ВАЛЕРОЛАКТОНЕ
Бурко А.А., Рогожкина М.А., Брежнева Е.Ю., Алыкова Е.А., Савельев Е.Н., Новаков И.А. 66

ЭПОКСИДНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ С ПОВЫШЕННЫМИ ПРОЧНОСТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
Бурмицкий М.С., Гребенева Т.А, Панина Н.Н. 67

СИНТЕЗ СТАБИЛЬНЫХ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ И ОЦЕНКА ИХ ФУНГИЦИДНЫХ СВОЙСТВ
Бхану Д.М., Шарапова А.А., Буринская А.А. 68

НОВЫЕ СУЛЬФОСОДЕРЖАЩИЕ МОНОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ С ПРОТИВОВИРУСНОЙ АКТИВНОСТЬЮ НА ИХ ОСНОВЕ
Вагин А.А., Шилова М.П., Красова А.С., Тарабукина Е.Б., Власова Е.Н., Разгуляева Д.Н., Штро А.А., Панарин Е.Ф. 69

ВЛИЯНИЯ КАТИОНОВ Ca^{2+}, Mg^{2+} Zn^{2+} НА КОНФОРМАЦИОННОЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЕ СОСТОЯНИЕ ПЕКТИНА В РАСТВОРЕ
Вакулин И.В., Нигматзянова С.И., Кулиш Е.И., Зильберг Р.А. 70

НЕТОКСИЧНЫЙ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫЙ ПИГМЕНТ ИОНООБМЕННОГО ДЕЙСТВИЯ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
Варгасова С.В., Терешко А.Е. 71

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИЗОБОРНИЛФЕНОЛОВ И ИХ АМИНОМЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ В ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРАХ
Васенева И.Н., Белых А.Г., Ситников П.А., Кучин А.В., Чукичева И.Ю., Федорова И.В. 72

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОДУКТОВ ПОБОЧНЫХ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ 1,4-ДИАЗАБИЦИКЛО[2.2.2]ОКТАНА И ЭТИЛЕНОКСИДА
Вечкутова А.В., Тарасов А.Е., Грищук А.А., Бадамшина Э.Р. 73

ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С СУКЦИНИМИДИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ (ОБЗОР)
Виндижева А.С., Мурзаканова М.М., Мамхегов Р.М., Байказиев А.Э., Хаширова С.С., Хаширова С.Ю. 74

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ СПОСОБОВ ОРГАНОМОДИФИКАЦИИ БЕНТОНИТОВ И РАЗРАБОТКА ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ
Висханов С.С., Сапаев Х.Х. 75

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ВОДНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ДИСПЕРСИЙ В ПРИСУТСТВИИ ВНУТРЕННИХ ЭМУЛЬГАТОРОВ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ
Вихирева А.Д., Лёшина М.Н., Петровская Н.А. 76

ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОКСИДА МАГНИЯ В РЕЗИНАХ НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ
Власов В.В., Сдобнов К.С. 77

PET-RAFT ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ДИОКСИДА ТИТАНА И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВ
Власова А.О., Чичаров А.А., Зайцев С.Д. 78

ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНОЙ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА И АСФАЛЬТЕНОВ: ТЕОРИЯ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
Волгин И.В., Клушин Л.И., Люлин С.В. 79

МЕТОДЫ ТЕРМОАКТИВАЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ
Волгина Е.А., Темнов Д.Э. 80

ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ АЗОТА ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА
Волков А.В., Грушевенко Е.А., Борисов И.Л., Алентьев А.Ю., Шалыгин М.Г., Сафронов П.А., Волков В.В., Баженов С.Д., Емельянов П.Е., Кисленко Н.Н., Вагарин В.А. 81

ГИДРОФОБИЗИРУЮЩИЙ СОСТАВ С «ЭФФЕКТОМ ЛОТОСА» ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ ОТ УВЛАЖНЕНИЯ
Волчкова А.В., Матвеева Л.Ю. 82

КОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ХИТОЗАН/NI В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА
Воробьева В.В., Низамеева Г.Р., Лебедева Э.М., Низамеев И.Р. 83

СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ С ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТЬЮ
Воробьева Д.И., Гребенева Т.А., Кутергина И.Ю. 84

СИНТЕЗ ФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ МЕТОДОМ ONE-POT
Воронина Е.И., Кирьянова Ю.Д., Сиротин И.С. 85

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ PLA И PBAT ПРИ УФ И ТЕРМОСТАРЕНИИ
Воронина С.Ю., Еремин Н.В., Шалыгина Т.А., Власов В.В., Фесик С.А., Суханова А.А. 86

СИНТЕЗ СТАБИЛЬНЫХ ОЛИГОМЕТИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВ
Воронцов М.А., Канунникова А.В., Горелова П.В., Бредов Н.С., Киреев В.В. 87

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ИЗМЕЛЬЧЁННЫХ ОТХОДОВ ПРОРЕЗИНЕННЫХ ТКАНЕЙ
Гаврилюк Е.Ю., Азанова А.А., Валеева Л.М. 88

ВЛИЯНИЕ БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА И ДРЕВЕСНОЙ МУКИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ПОЛИКАРБОНАТ/ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ
Газдиева Л.Б., Арчакова Р.Д., Акталиева А.Г. 89

ВЛИЯНИЕ ВЕРМИКУЛИТА, ДИАТОМИТА И ПЕРЛИТА Н А ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ПОЛИКАРБОНАТ/ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ
Газдиева Л.Б., Арчакова Р.Д., Акталиева А.Г. 90

ВЛИЯНИЕ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ, ТАЛЬКА И КАОЛИНА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ПОЛИКАРБОНАТА И ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА
Газдиева Л.Б., Арчакова Р.Д., Акталиева А.Г. 91

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИИЗОПРЕНА, КАК ПУТЬ К ПОЛУЧЕНИЮ ПОЛИМЕРОВ С УЛУЧШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ
Гайнутдинов Р.Н., Ахметов И.Г., Минигалиев Т.Б., Васильев В.А. 92

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ КОРОННЫМ РАЗРЯДОМ И ПРОПИТКИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ СОСТАВОМ НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ
Гилязиева Э.А., Тимошина Ю.А. 93

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ, АРМИРОВАННЫХ НЕПРЕРЫВНЫМ УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ С ПРИМЕНЕНИЕМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
Глебова Е.М., Глебов А.В., Макаров Ф.В., Агафонов С.В., Булатов О.Н., Алешунин Д.М., Чапалда Е.Н., Майстренко Е.И. 94

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ГИАЛУРОНАТА НАТРИЯ И ХИТОЗАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНОМ
Глебская С.А., Грибиниченко Т.Н., Доронина А.Д., Фокина М.И., Чумак Е.А., Носова А.О. 95

ДЕМПФИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МНОГОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ
Глызин С.А., Воронина С.Ю., Донской Н.Д. 96

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ ЛИТЬЯ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА ПО КРИТЕРИЯМ ПРОЧНОСТИ И МОДУЛЯ УПРУГОСТИ
Говоров И.С. 97

АНАЛИЗ СЕЛЕКТИВНОГО ПОКРЫТИЯ НА ВЫСОКОПРОНИЦАЕМОЙ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНОЙ ПОДЛОЖКЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПЛАЗМОЙ
Голобоков Д.А., Кузнецов А.А. 98

ИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ: ВЫЯВЛЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗЕЙ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА, МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
Головачева А.А., Казарина О.В. 99

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА
Головин С.Н., Фурда Л.В., Лебедева О.Е. 100

ПОРИСТАЯ ПОЛИМЕРНАЯ МАТРИЦА НА ОСНОВЕ 4-ВИНИЛПИРИДИНА, КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ СОЗДАНИЯ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ИОННЫХ СИСТЕМ
Головкина А.И., Головачева А.А.,Казарина О.В. 101

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ PET-RAFT ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ
Головкина М.А., Власова А.О., Зайцев С.Д. 102

КОМПЬЮТЕРНЫЙ ИНЖИНИРИНГ И 3D ПЕЧАТЬ ПЕРСОНАЛИЗИРОВАННЫХ КУЛЬТЕПРИЕМНЫХ ГИЛЬЗ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ УПРУГИХ МОДУЛЕЙ РАСХОДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО СКОРОСТЯМ ВОЛН РЭЛЕЯ-ЛЭМБА
Голуб М.В., Арсенов М.А., Канищев К.К., Дорошенко О.В., Еремин А.А., Шилько С.В. Дзуцев Г.А., Октябрьская А.М., Кучумов А.Г. 103

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ФУРАН-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
Голышева А.Н., Колыхалов Д.А., Гуров Д.С., Николаева И.В., Карлинский Б.Я. 104

АНАЛИЗ СОСТАВА ОСТАТОЧНОГО НОНИЛФЕНОЛА
Горбуличев А.В., Шехавцова Т.Н. 105

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОЗЫ И УСЛОВИЙ γ-ОБЛУЧЕНИЯ НА СОСТАВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП ОВСЯНЫХ ОТРУБЕЙ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ
Горбунова М.А., Федулин С.С., Демидов С.В., Малков ГВ., Аллаяров С.Р. 106

ЛИНЕЙНЫЕ ОЛИГОМЕРНЫЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ АРИЛОКСИФОСФАЗЕНЫ
Горелова П.В., Бредов Н.С. 107

КОМПОЗИТНЫЕ МИКРОКАПСУЛЫ ДЛЯ ИНКАПСУЛЯЦИИ РАЗРУШИТЕЛЯ ГЕЛЯ ГРП
Графская К.Н., Соловьева В.А., Калгаонкар Р.А. 108

РАЗМЕРНЫЕ ПЕРКОЛЯЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В КОМПОЗИЦИОННЫХ СТРУКТУРАХ
Грехов А.М., Еремин Ю.С. 109

ПЕРСПЕКТИВА ПРИМЕНЕНИЯ ГЛУБОКО-ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ ВЫДЕЛЕНИЯ КОЛЛАГЕНА ИЗ ШКУРЫ ГИДРОБИОНТОВ
Грехнева Е.В., Гришаева К.Д., Ванина А.С. 110

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА КОНВЕРСИЮ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В УСЛОВИЯХ ATRP
Громов Д.П., Гришин И.Д. 111

СОЗДАНИЕ ФОТОАКТИВНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ, УСТРОЙСТВ И МАШИН
Громов С.П. 112

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ RAFT ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
Гудкин А.В., Крыгина Д.М., Гостева А.А., Окатова О.В., Сивцов Е.В. 113

ПОЛУЧЕНИЯ МОНОМЕРОВ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ БИОМАССЫ SOLVENT-FREE МЕТОДОМ
Гуров Д.С., Колыхалов Д.А., Голышева А.Н., Карлинский Б.Я. 114

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ И СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ НА ВОДОПОГЛОЩЕНИЕ И ДЕГИДРАТАЦИЮ КРИОГЕЛЕЙ ЖЕЛАТИН/ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА
Дабижа О.Н. 115

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ АРХИТЕКТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ИОНОМЕРОВ
Давлетбаева И.М., Сазонов О.О., Панов Н.М. 116

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВАХ
Давыдова Е.С., Курбатов В.Г., Тарасов А.Е. 117

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОЛИИЗОПРЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФОСФОЛИПИДНЫМ КОНЦЕНТРАТОМ НА СТАДИИ СУШКИ
Дауылбек А.А., Рахматуллина А.П., Накып А.М. 118

ПРИМЕНЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ КОНЦЕПЦИИ ПРОЧНОСТИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ИЗМЕНЕНИЯ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПКМ В РЕЗУЛЬТАТЕ КЛИМАТИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ
Двирная Е.В., Корниенко Г.В., Старцев О.В., Петров М.Г. 119

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН МЕТОДОМ НЕРАВНОВЕСНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ
Добровский А.Ю., Волгин И.В., Люлин С.В. 120

ДИФФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В НЕТКАНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА
Додина Е.П., Ольхов А.А., Маркин В.С., Косенко Р.Ю. 121

ЗАВИСИМОСТЬ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ НАНОКОМПОЗИТОВ ОТ ИЗВИЛИСТОСТИ ТРАЕКТОРИИ МОЛЕКУЛ ГАЗА-ПЕНЕТРАНТА
Магомедов Г.М., Долбин И.И., Долбин И.В. 122

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИБРИДНОГО ПКМ, ИЗГОТАВЛИВАЕМОГО СОВМЕСТНЫМ ФОРМОВАНИЕМ СЕМИПРЕГА И ПРЕПРЕГА С РАЗЛИЧНЫМИ ТЕРМОРЕАКТИВНЫМИ СВЯЗУЮЩИМИ
Донецкий К.И., Караваев Р.Ю., Мельников Д.А., Ткачук А.И., Бойчук А.С., Лонский С.Л. 123

НОВЫЕ БИОПОЛИМЕРНЫЕ ПЛАТФОРМЫ ДЛЯ ТАРГЕТНОЙ ДОСТАВКИ ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНЫХ АГЕНТОВ В ОТОЛОГИИ
Дубашинская Н.В., Журавский С.Г., Скорик Ю.А. 124

ВЫСОКОВЯЗКИЕ И ТЕРМОСТАБИЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ В ПОРОШКОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ
Дудка Д.В., Малкин А.Я. 125

МОДИФИКАЦИЯ ХИТОЗАНА НАНОЧАСТИЦАМИ TiO_2, Ag, Cu, ZnO ПРИ РАЗРАБОТКЕ БИОРАЗЛАГАЕМОЙ ПЛЕНКИ ДЛЯ УПАКОВКИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ
Думина И.С., Саломатина Е.В., Смирнова О.Н., Смирнова Л.А. 126

ВЫДАЮЩИЕСЯ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЁНОК ПЕРОВСКИТ-ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА
Дыкова А.В., Гец Д.С. 127

ВЛИЯНИЕ ИНИЦИАТОРОВ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПАН
Ершов А.А., Тарасов А.Е., Грищук А.А., Подвальная Ю.В., Черняев Д.А., Бадамшина Э.Р. 128

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ПУТЕМ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ПАРАХ HNO_3
Ершов В.А., Селивёрстов А.Ф., Синюков К.О., Головина В.А. 129

НОВЫЕ АМИНОСИЛСЕСКВИОКСАНЫ, КАК КОМПОНЕНТЫ ТЕРМОСТОЙКИХ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ
Ефремова М.А., Хорошавина Ю.В., Соколов Г.С., Шилова О.А. 130

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 1-ВИНИЛИМИДАЗОЛА
Жаркова А.А., Казарина О.В., Головачева А.А. 131

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЯ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА С ПОЛИЭТИЛЕНАМИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ
Жарылганова М.Б., Люсова Л.Р. 132

ИССЛЕДОВАНИЕ ШУНГИТА В СОСТАВЕ АДГЕЗИОННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА
Забуга Н.Н., Котова С.В., Мельникова М.А., Алимпиев С.В. 133

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН SIC ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ ПРЕКУРСОРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАРБОСИЛАНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОМЕТАЛЛАМИ
Захаров Р.Г., Глебов А.В., Макаров Ф.В., Глебова Е.М., Пономаренко А.П., Кузнецов Д.В., Осипов И.С., Жигалов Д.В., Воробьев А.А., Антиа А.В., Кожева Д.А., Гречухина Н.В. 134

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЙ КОМПЛЕКС ХИТОЗАНА И СУКЦИНАМИДА ХИТОЗАНА, КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ ХИРАЛЬНЫХ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ И МУЛЬТИСЕНСОРНЫХ СИСТЕМ
Зильберг Р.А., Булышева Е.О., Мухаметдинов Ч.Р., Степанова П.А., Вакулин И.В. 135

«ЭЛЕКТРОННЫЙ ЯЗЫК» НА ОСНОВЕ СЕНСОРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОЗИТАМИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО КОМПЛЕКСА С ЦЕОЛИТАМИ, ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ ТИМОЛОЛА ПО ПРОИЗВОДИТЕЛЮ
Булышева Е.О., Зильберг Р.А., Терес Ю.Б., Зекиева А.Ф. 136

ПОЛИОКСИАЛКАНОАТЫ – БИОСИНТЕЗ ИЗ ДОСТУПНОГО СЫРЬЯ
Зорин И.М., Шишлянников С.М., Козлов А.Ю., Люлин С.В. 137

НОВЫЕ ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСА ПОЛИ(3,4-ЭТИЛЕНДИОКИСТИОФЕНА) С ПОЛИНАФТАЛИНСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ
Зорохович Д.А., Грибкова О.Л., Родина Е.И., Кабанова В.А., Некрасов А.А. 138

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОРГАНОСИЛАНАМИ ВОЛОКНИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ
Зубова Н.Г., Левкина Н.Л., Устинова Т.П. 139

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ
Ивлева А.Д., Апрятина К.В, Качалова Е.А., Смирнова Л.А. 140

ВЛИЯНИЕ ПРОВОДИМОСТИ НА ЭФФЕКТИВНУЮ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ МАТРИЦЫ ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ
Зюзин А.М., Игонченкова К.Е. 141

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ЛКП АВИАЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ
Измалков Д.А., Ткачук А.И., Железняк В.Г. 142

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫХ ПРОЦЕССОВ В СОПОЛИМЕРАХ ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ФЛУОРЕНОВЫХ ГРУПП
Ильясов В.Х., Карамов Д.Д., Пономарев А.Ф., Шапошникова В.В., Чеботарева А.Б. 143

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ БИС(ФЕНИЛ)КАРБАМАТА 4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛМЕТАНА В СРЕДЕ ДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА
Исламов Д.Р., Самуилов А.Я., Самуилов Я.Д. 144

ИСКУССТВЕННЫЙ И СОВМЕСТНЫЙ ИНТЕЛЛЕКТ ПРИ РАЗРАБОТКЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
КабловВ.Ф., Рыбанов А.А., Кейбал Н.А., Соловьев М.Е., Маслова М.А. 145

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАГНИТНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ АВАРИЙНЫХ РАЗЛИВОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ
Каблов В.Ф., Хлобжева И.Н., Морозова С.Д., Дородникова А.С. 146

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА НА СВОЙСТВА ЕГО ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
Кавтрова В.Д., Ладилова Н.Ю., Репина Е.С., Корниенко П.В. 147

КОМПЛЕКСНАЯ ЗАЩИТА ТРУБОПРОВОДНЫХ СИСТЕМ НЕФТЕГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ РЕАГЕНТОВ
Казакова П.Ю., Павельев Р.С., Гнездилов Д.О., Сладь Н.А., Варфоломеев М.А. 148

ВЛИЯНИЕ СВЧ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПАУНДОВ
Рябова О.В., Калганова С.Г., Кадыкова Ю.А., Сивак Т.П., Горбачева Е.Ю., Васинкина Е.Ю., Сахаджи Г.В., Сивак А.С. 149

КОМПОЗИЦИОННОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ СОХРАНЕНИЯ ПЛОДОВ ИНЖИРА
Калмахелидзе М.В., Волик К.К., Муханова Е.А. 150

КОМПОЗИЦИОННЫЕ И МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА
Васильев А.П., Капитонова Ю.В., Лазарева Н.Н., Тарасова П.Н., Сидорова Д.Н., Охлопкова А.А., Коржова А.Г., Лапуть О.А., Курзина И.А. 151

НОВЫЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ГОМО- И СОПОЛИМЕРЫ ЦИКЛИЧЕСКИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ И КАРБОНАТОВ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ
Карлов С.С. 152

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОДИФИЦИРОВАННЫХ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РАСТВОРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ
Хлабыстов Е.Д., Седых В.А., Карманова О.В., Бердников В.В. 153

ВЛИЯНИЕ ЧАСТОТЫ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОВОДИМОСТЬ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ
Зюзин А.М., Карпеев А.А., Гостюшов С.С., Игонченкова К.Е., Янцен Н.В. 154

ВЫСОКОПРОЧНЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ И ПОРИСТЫЕ ТРЕХМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ХИТОЗАНА И КОЛЛАГЕНА
Качалова А.И., Апрятина К.В., Смирнова Л.А., Ковылин Р.С. 155

КАРБОНИЗИРОВАННЫЙ ПЭТ В КАЧЕСТВЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ СИНТЕЗА H_2O_2
Кашпарова В.П., Токарев Д.В., Ларина В.Д., Катария Я.В. 156

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕРНЫХ И СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКОМПОЗИТА «НАНОЧАСТИЦА СЕРЕБРА-ПОЛВИНИЛПИРРОЛИДОН-ЭРИТРОМИЦИН»
Киппер А.И., Плющенко А.В., Гаркушина И.С. 157

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ С МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИМИ НАНОНАПОЛНИТЕЛЯМИ
Кириллов В.Е., Юрков В.Г., Юрков Г.Ю. 158

ОСОБЕННОСТИ СЕРТИФИКАЦИИ ИЗДЕЛИЙ ИНТЕРЬЕРА ГРАЖДАНСКИХ ВОЗДУШНЫХ СУДОВ ИНОСТРАННОГО ПРОИЗВОДСТВА, ИЗГОТАВЛИВАЕМЫХ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
Кирьянова Е.В. 159

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКИСЛЕННОЙ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ СИСТЕМ КОНТРОЛИРУЕМОГО ВЫСВОБОЖДЕНИЯ
Кислюк М.В., Огородников В.Э., Пристромова Ю.И., Шевченко М.А., Кузич А.А., Юркштович Т.Л., Ивашкевич О.А., Бычковский П.М., Хрипунов А.К., Смыслов Р.Ю. 160

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ПОЛИМЕРОВ PLGA/PLGA-PEG НА КИНЕТИКУ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ 1,2-ДИКАРБОЛИДА КОБАЛЬТА ИЗ НАНОЧАСТИЦ
Клименко М.А., Сокол М.Б., Яббаров Н.Г., Моллаева М.Р., Чиркина М.В., Гуляев И.А., Камаева О.Е., Вершинин М.И., Прилуцкая Д.Л., Клейменова С.А., Друзина А.А., Сиваев И.Б., Никольская Е.Д. 161

СИНТЕЗ ДИМЕТАКРИЛОВОГО ЭФИРА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ НА ОСНОВЕ ПРИНЦИПОВ «ЗЕЛЕНОЙ ХИМИИ»
Кобякова Н.К. 162

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ КОЖ НА ОСНОВЕ РАСТВОРОВ И ДИСПЕРСИЙ ПОЛИУРЕТАНОВ
Коваленко Г.М., Бокова Е.С., Капустин И.А. 163

СИНТЕЗ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ СОПОЛИМЕРИЗУЕМЫХ ПАВ
Коваленко Я.О., Анисимова С.В. 164

РЕАКЦИЯ (ПОЛИ)ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ КАК МЕТОД СИНТЕЗА НОВЫХ ПИРРОЛСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ
Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Кожемова К.Р., Санакоева М.О., Байказиев А.Э., Алтуева А.М., Бесланеева З.Л. 165

АНИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ И НАНОГЕЛИ КАК КОМПОНЕНТЫ МЕДИЦИНСКИХ АДГЕЗИВОВ
Кожунова Е.Ю., Пантелеева К.М., Кузнецова Е.К., Вышиванная А.В., Плуталова А.В., Потемкин И.И., Ма.Ч., Черникова Е.В. 166

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПОЛИДИМЕТИЛДИАЛЛИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА С ИОНАМИ МЕДИ(II) И КОБАЛЬТА(II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
Кокоева А.А., Малкандуев Ю.А. 167

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ ДЛЯ ДОСТАВКИ ГИДРОФОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
Колесникова А.В., Апрятина К.В. 168

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ РАСТВОРОВ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТНО АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
Колосова А.Н., Терешко А.Е. 169

СИНТЕЗ СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИБЕНЗОКСАЗИНОВ НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ БИОМАССЫ И ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
Колыхалов Д.А., Голышева А.Н., Гуров Д.С., Николаева И.В., Карлинский Б.Я. 170

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ПИГМЕНТ/СВЯЗУЮЩЕЕ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КАТАФОРЕЗНЫХ ПОКРЫТИЙ
Кольцов И.Г., Ильин А.А. 171

ВЛИЯНИЕ УСКОРИТЕЛЕЙ НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ АНАЭРОБНОЙ КОМПОЗИЦИИ НА РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СУБСТРАТАХ
Кондин А.С. 172

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИАНИЛИНОМ
Константинова Д.А., Полунин С.В., Шутов В.В., Горбунова И.Ю., Нечаева А.М., Гривин А.В., Межуев Я.О. 173

ИЗМЕНЕНИЕ УПРУГО-ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ СТЕКЛО-УГЛЕПЛАСТИКОВ В УСЛОВИЯХ ХОЛОДНОГО КЛИМАТА
Копырин М.М., Кычкин А.К. 174

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ОСТЕОПЛАСТИКИ
Коржикова-Влах Е.Г., Соломаха О.А., Степанова М.А., Гофман И.В., Рабчинский М.К., Виноградова Т.И., Петухова В.В., Эсмедляева Д.С., Нащекина Ю.А., Сердобинцев М.С. 175

БИОСОВМЕСТИМЫЕ РН- И ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ГИДРОГЕЛИ ДЛЯ ЛОКАЛЬНОЙ ТЕРАПИИ ВНЕЛЕГОЧНОГО ТУБЕРКУЛЕЗА
Коржиков-Влах В.А., Багаева И.О., Синицына Е.С., Гуляева П.С., Шенцев М.А., Петухова В.В., Виноградова Т.И. 176

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЛАГОПОГЛОЩЕНИЯ И ПЛАСТИФИКАЦИИ ПКМ ПРИ УВЛАЖНЕНИИ ПОСЛЕ КЛИМАТИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ
Корниенко Г.В., Старцев О.В., Двирная Е.В. 177

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОСТАТИСТИЧНЫХ ПОЛИЛАКТОГЛИКОЛИДОВ НА ОСНОВЕ L-МЕТИЛГЛИКОЛИДА: ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ НА ГИДРОЛИТИЧЕСКУЮ ДЕГРАДАЦИЮ
Королёва Е.А., Шляхтин А.В., Рябова А.В., Нифантьев И.Э., Кретов Е.А., ... 178

МОДИФИКАЦИЯ БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ РЕЗИНОВОЙ КРОШКОЙ
Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Горбунова И.Ю. 179

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КАЛАНДРИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕТКАНЫХ ПОЛИИМИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СЕПАРАТОРОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ
Крафт В.Е., Ваганов Г.В., Красилина Д.А., Курындин И.С. 180

МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТИРОЛ-ЭТИЛЕН-БУТИЛЕН-СТИРОЛЬНОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРА ПЕРОКСИДНЫМ ИНИЦИАТОРОМ В ПРОЦЕССЕ РЕАКЦИОННОЙ ЭКСТРУЗИИ
Кривогуз Ю.М., Шевченко В.В., Макаренко О.А., Кузнецова Ю.С. 181

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОГНЕСТОЙКИХ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЗОТФОСФОРСОДЕРЖАЩИМ АНТИПИРЕНОМ
Кривогуз Ю.М., Давыдов А.А., Шевченко В.В., Макаренко О.А. 182

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА
Критченков А.С. 183

СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЧВЕННЫХ КОНДИЦИОНЕРОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ И БИОФУНГИЦИДА «ТРИХОДЕРМИН»
Крылач И.В., Олехнович Р.О., Успенская М.В. 184

СИНТЕЗ КОНЪЮГАТОВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ С ОКИСЛЕННЫМ КРАХМАЛОМ В ЖИДКОЙ И ТВЕРДОЙ ФАЗАХ
Крюк Т.В., Тюрина Т.Г., Шевчук Н.О. 185

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ АМИНИРОВАННОГО ПОЛИГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА
Кугрышева Т.Д., Тарасова Е.А., Винокуров В.А. 186

ВЛИЯНИЕ ПИГМЕНТА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ОТХОДА, НА СТЕПЕНЬ СШИВКИ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ
Кудрявцев Я.В., Терешко А.Е. 187

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ СО СЛУЧАЙНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ЧАСТИЦ НАПОЛНИТЕЛЯ
Кудрявцева Д.А., Комлев А.Е., Алтынников А.Г., Платонов Р.А. 188

НОВЫЕ ПОЛИИМИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВЫСОКИХ ТЕХНОЛОГИЙ
Кузнецов А.А. 189

ПОДХОДЫ В ОЦЕНКЕ ОСОБЕННОСТЕЙ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ
Кузнецов В.А., Люсова Л.Р., Котова С.В. 190

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА ПТАА НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРА И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
Кузнецов И.Е., Заморецков Д.С., Агапитова А.А., Живчикова А.Н., Теплякова М.М., Аккуратов А.В. 191

ДИАЛКИЛБОРИРОВАННЫЙ ПОЛИЛАКТИД – МАКРОИНЦИАТОР В СИНТЕЗЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ
Кузнецова Ю.Л., Хмелевский К.П., Федюшкин И.Л. 192

КОНТРОЛЬ ФАЗОВОГО ПОВЕДЕНИЯ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА P(NIPAM-g-PLA) ПРИ СОЗДАНИИ ИНЖЕКТИРУЕМЫХ КОМПОЗЦИЙ
Куканова В.С., Фролова А.А., Котова С.Л., Ефремов Ю.М., Тимашев П.С. 193

НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ. ТОНКАЯ ХИМИЯ ЖИЗНИ, ИЛИ КОГДА СЛАБОЕ СТАНОВИТСЯ СИЛЬНЫМ
Кукушкин В.Ю. 194

ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТЫ НА ОСНОВЕ СТИРОЛ-БУТАДИЕН-СТИРОЛА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ГЕРМЕТИЗАЦИИ
Кулешов Г.Е., Бадьин А.В., Ильин А.Е., Шатохина Д.А., Трофимов Е.А. 195

СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРОВ ПОЛИЭФИРКЕТОНКЕТОНА ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ
Куликов А.П., Салиев А.Н., Папета О.П., Миронов В.Г., Малахо А.П. 196

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИННОВАЦИОННОЙ ГЕОРЕШЁТКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА НА СТОЙКОСТЬ АСФАЛЬТОБЕТОНА К КОЛЕЕОБРАЗОВАНИЮ
Куликова К.А., Власов В.В. 197

ГАЗОФАЗНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ
Кулюхин С.А., Красавина Е.П., Селиверстов А.Ф., Гордеев А.В. 198

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НОРБОРНЕНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ
Куприкова Е.М., Бузлаков А.С., Трубачев А.Д., Алентьев Д.А., Бермешев М.В., Зайцев К.В. 199

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР В (МЕТ)АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРАХ
Бороздина А.А., Пугачёва Т.А., Курбатов В.Г. 200

ОСОБЕННОСТИ КОМПАУНДИРОВАНИЯ ПОЛИУРЕТАНА НАНОВОЛОКНАМИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
Куулар А.А., Симунин М.М., Воронин А.С. 201

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ
Кучин А.В., Ситников П.А., Васенева И.Н., Белых А.Г. 202

ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ АМФИФИЛЬНЫЕ ДЕНДРИМЕРЫ КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ
Кучкина Н.В., Краснова И.Ю., Чамкина Е.С., Антонов Д.Ю., Шифрина З.Б. 203

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО МОНТМОРИЛЛОНИТОМ
Лазарева Н.Н., Капитонова Ю.В., Тарасова П.Н., Охлопкова А.А. 204

КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ (II)
Лакомкина А.Р., Левина Е.Е., Сахапов И.Ф., Хаматгалимов А.Р., Загидуллин А.А. 205

ПОРИСТЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИЛАНОВЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ ВЫСВОБОЖДЕНИЕМ ОКТЕНИДИН
Ланцова Е.А., Колыхалов Д.А. 206

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕСЕЙ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА С ПОЛИСУЛЬФОНАМИ
Ларионов И.С., Балькаев Д.А., Зимин К.С., Амирова Л.М., Антипин И.С. 207

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ПЕКТИН/NI В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА
Лебедева Э.М., Низамеева Г.Р., Воробьева В.В., Низамеев И.Р. 208

СИНТЕЗ РАСТВОРИМЫХ ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ МОСТИКОВЫХ ДИАМИНОВ
Лесин С.А., Цегельская А.Ю., Кузнецов А.А. 209

СВОЙСТВА И СИНТЕЗ ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ 4,4’-ДИИЗОЦИАНАТДИФЕНИЛМЕТАНА ОДНОСТАДИЙНЫМ «ИЗОЦИАНАТНЫМ» МЕТОДОМ
Лисенков К.В., Солдатова А.Е., Кузнецов А.А. 210

ПОЛУЧЕНИЕ РАНЕВОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ PNIPAAM С ИНКАПСУЛИРОВАННЫМ ПАПАИНОМ И ЭКСТРАКТОМ ЛИСТЬЕВ БРУСНИКИ
Лобан Ю.И., Федотова Е.В., Мостовщикова Д.Н., Криворотов Д.В., Радилов А.С. 211

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНОЙ ДИСПЕРСИИ, СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ ЗА СЧЕТ СИСТЕМЫ ЭМУЛЬГАТОР И ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ
Лобанова К.С., Боброва И.Л., Федорова Е.Э., Вдовина О.С. 212

РАЗРАБОТКА ПВХ-ПЛАСТИЗОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ РАЗЛИЧНЫЕ ВТОРИЧНЫЕ ПЛАСТИФИКАТОРЫ, ДЛЯ ПОКРЫТИЙ ТЕНТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ
Лотоцкий Н.Р., Коваленко Г.М. 213

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ИНЪЕКЦИОННЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ ЖЕЛАТИН-ПОЛИ(N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИД)
Лунева О.В., Багрий И.В., Сивцов Е.В., Ибрагимова В.О., Нащекина Ю.А., Коржикова-Влах Е.Г. 214

ПРОБЛЕМА МИКРОПЛАСТИКА В ПРЕСНОВОДНЫХ СИСТЕМАХ РОССИИ
Львова Е.А., Поздняков А.С. 215

ПОЛУЧЕНИЕ И АПРОБАЦИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА
Любимова Н.А., Баматов И.М., Трешкин И.А. 216

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МИКРО- И НАНОПЛАСТИКА: АКУТАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ И НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ИХ РЕШЕНИЮ
Люлин С.В., Форер В.Д., Денисова Н.В., Добровский А.Ю., Kenny J.M., Волгин И.В. 217

НИЗКОВЯЗКИЕ РАСТВОРЫ ПАН В N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДЕ: МОРФОЛОГИЯ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
Коршунов А., Виноградов М., Макаров Г., Пальчикова Е. 218

ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК SiC ВОЛОКНА И ЕГО ПРЕКУРСОРОВ
Макаров Ф.В., Глебов А.В., Глебова Е.М., Захаров Р.Г., Пономаренко А.П., Шкуропатов А.В., Жигалов Д.В., Воробьев А.А., Осипов И.С., Шитова Е.С., Литовченко Н.А., Кузнецов Д.В., Антиа А.В., Кожева Д.А. ..219

ВЫБОР СОСТАВА ПРЕДВАРИТЕЛЬНО СШИТЫХ ГЕЛЕВЫХ ЧАСТИЦ ДЛЯ ВПП И ГЛУШЕНИЯ СКВАЖИН С УЧЁТОМ ТЕРМОБАРИЧЕСКИХ И ГИДРОХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ПЛАСТА
Макарова В.А., Мустафин А.З., Павельев Р.С. 220

ПРОЦЕССЫ ВОВЛЕЧЕНИЯ МОНОМЕРОВ И (СО)ПОЛИМЕРОВ В РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ
Малкандуев Ю.А., Джалилов А.Т. 221

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОБЛОКИРУЮЩЕГО ВОДОНАБУХАЮЩЕГО АДГЕЗИВА ДЛЯ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ
Малков В.Э., Ладилова Н.Ю., Корниенко П.В. 222

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИОПРОТЕКТОРНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА СВИНЦА
Мамин Э.А., Бурмистров И.Н., Ермоленко А.В., Шевелев А.А., Колесников Е.А., Хайдаров Б.Б. 223

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБРАБОТКИ УГЛЕРОДНОЙ ТКАНИ НА АДГЕЗИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ЭЛАСТОМЕРОМ
Марков А.Е., Дьяконов А.А., Кычкин А.К., Охлопкова А.А., Туисов А.Г. 224

КОНЦЕНТРАЦИЯ МАГНЕТИТА КАК ФАКТОР ИЗМЕНЕНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ И УПРАВЛЕНИЯ СВОЙСТВАМИ АЛЬГИНАТНЫХ ПЛЕНОК
Мартаков И.С., Михайлов В.И., Торлопов М.А., Вавринчук К.С., Марков П.А., Дрозд Н.Н., Ситников П.А. ..225

ПОЛУЧЕНИЕ СОВУЛКАНИЗАТОВ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА С ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНАМИ
Маслацова А.А., Каганова Е.В., Рюткянен Е.А., Французова Ю.В. 226

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РАСТВОРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ, НА СВОЙСТВА ПРОТЕКТОРНЫХ РЕЗИН, НАПОЛНЕННЫХ ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ
Масленников Н.А., Черепанов А.Н. 227

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ ДЛЯ УПАКОВКИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ
Масленникова М.С., Саломатина Е.В.,Смирнова О.Н.,Смирнова Л.А. 228

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕОДИМОВОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЦИГЛЕРА–НАТТА ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,3-БУТАДИЕНА
Маслий А.Н., Ахметов И.Г., Давлетбаева И.М., Фаляхов М.И., Кузнецов А.М. 229

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГРАДАЦИИ СИГАРЕТНЫХ ФИЛЬТРОВ ИЗ АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ БИОМА
Масталыгина Е.Е., Коробушкин Д.И., Додина Е.П. 230

ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ СОПОЛИМЕРЫ ПОЛИЛАКТИДОВ: ПЛАТФОРМА ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ БИОМЕДИЦИНСКИХ МАТЕРИАЛОВ
Матвиенко В.Д., Никифоров А.А., Коржикова-Влах Е.Г. 231

САМОСБОРКА ПИЛЛАР[N]АРЕНОВ С ТЕТРАЗОЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ: ПРИМЕНЕНИЕ В СИСТЕМАХ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРАХ
Махмутова Л.И., Шурпик Д.Н., Стойков И.И. 232

АНАЛИЗ ТРАНСФОРМАЦИИ МЕХАНИЗМА НЕЦЕПНОГО ИНГИБИРОВАНИЯ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ В РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ОБЛАСТЯХ
Машуков Н.И. 233

ЛОКАЛЬНАЯ ПЛАСТИЧНОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА
Машуков Н.И., Шетов Р.А., Шустов Г.Б., Хакяшева Э.В., Кяров А.А. 234

НЕКОТОРЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ УДАРНЫХ ИСПЫТАНИЙ ТЕРМОПЛАСТОВ
Машуков Н.И., Шетов Р.А., Шустов Г.Б., АлтуеваА.М., Хакяшева Э.В. 235

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ МУКОАДГЕЗИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ
Медведева Д.А., Полетаева А.Н., Бокова Е.С., Олтаржевская Н.Д. 236

РАЗРАБОТКА СТАТИСТИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ К АНАЛИЗУ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
Мещерякова Г.П., Цобкалло Е.С., Кольцова Т .Б 237

МЕТОД ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С РАСКРЫТИЕМ СИЛОКСАНОВОГО ЦИКЛА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ С КОНЦЕВЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ АЛКОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ
Безлепкина К.А., Беликова И.И., Аристова В.А., Ульянкин Р.В., Ардабьевская С.Н., Крылов Ф.Д., Франк И.В., Миняйло Е.О., Анисимов А.А., Зубова В.Ю., Музафаров А.М., Миленин С.А. 238

СУЛЬФИРОВАНИЕ ПОЛИЭФИРКЕТОНКЕТОНА КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ
Миронов В.Г., Куликов А.П., Папета О.П., Салиев А.Н., Малахо А.П. 239

TADF-СОПОЛИКАРБАЗОЛЫ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНЫХ OLED-УСТРОЙСТВ
Митрошин А.М., Мильцов С.А., Литвинова Л.С., Коршунов В.М., Лыпенко Д.А., Дмитриев А.В., Якиманский А.В. 240

БЕЗЭМУЛЬГАТОРНЫЙ СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ Н-БУТИЛАКРИЛАТА С ПОЛЯРНЫМИ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ СОМОНОМЕРАМИ
Мишунин С.В., Агибалова Л.В., Суханова Т.Е. 241

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ГОМОПОЛИМЕРОВ И НУКЛЕИРУЮЩИХ ДОБАВОК
Молоканов Г.О., Молоканова (Москалюк) О.А. 242

ВОЛОКОННЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ
Молоканова (Москалюк) О.А., Молоканов Г.О. 243

ЭКОЛОГИЧНЫЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЙ НАПОЛНИТЕЛЬ ДЛЯ ПЛАСТМАСС НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИПИРРОЛА
Мосолкин В.Ю., Соколова М.П., Власова Е.Н., Смирнов М.А. 244

ПОРТАТИВНОЕ УСТРОЙСТВО ЭЛЕКТРОСПИННИНГА ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ
Мохова Е.К., Меньшутина Н.В. 245

ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ: МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ (ОБЗОР)
Мурзаканова М.М., Виндижева А.С., Мамхегов Р.М., Байказиев А.Э., Хаширова С.С., Хаширова С.Ю. 246

ПЭТГ НА ОСНОВЕ НЕОПЕНТИЛГЛИКОЛЯ – СИНТЕЗ, СВОЙСТВА
Мурзаканова М.М., Мамхегов Р.М., Байказиев А.Э., Балагова М.З., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю. 247

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ В КОНСТРУКЦИИ КОСМИЧЕСКОЙ ОБСЕРВАТОРИИ «МИЛЛИМЕТРОН»
Мухаметов Р.Р., Голубев Е.С., Лаухин М.А. 248

НОВЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ 3Д ПЕЧАТИ ТЕРМОПЛАСТОМ, АРМИРОВАННЫМ НЕПРЕРЫВНЫМ УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ
Мыктыбеков Б., Луппов А.А., Шабанов Д.Ю., Козлов Н.Н. 249

КОМПАТИБИЛИЗАЦИЯ КАК ИНСТРУМЕНТ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ
Мясоедова В.В., Сутягинский М.А., Козлов В.А. 250

ОРБИТАЛЬНЫЕ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ ПВДФ/WS_2: ВЛИЯНИЕ WS_2 НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ И ТЕРМОСТОЙКОСТЬ
Набиев А.А., ИванковО.И., Алиев Н.Ш., Нуриев М.А. 251

ВОЗМОЖНОСТИ ЧАСТИЧНОЙ ЗАМЕНЫ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В СОСТАВЕ РЕЗИН МИНЕРАЛЬНЫМИ ОТХОДАМИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СЕКТОРА КАЗАХСТАНА
Накып А.М., Черезова Е.Н., Дауылбек А.А., Карасева Ю.С., Бекназаров К.И., Токпаев Р.Р., Наурызбаев М.К. 252

КОМПОЗИТ ОКСОФУМАРАТА ТИТАНА С ОКСИДОМ ГРАФЕНА КАК ПРЕКУРСОР АКТИВНОГО СЛОЯ ДЛЯ ГАЗОВЫХ ДАТЧИКОВ
Наумкина В.Н., Уфлянд И.Е. 253

ПРОИЗВОДСТВО N-МЕТИЛАНИЛИНА, ПОВЫШАЮЩЕЕ ОКТАНОВОЕ ЧИСЛО БЕНЗИНА ВО ВЬЕТНАМЕ
Нгуен Фыок Нят Хюи, Капустин В.М. 254

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ ПТФЭ-TiO_2-$CaTiO_3$ ДЛЯ СВЧ ПРИМЕНЕНИЙ
Неустроев И.Д., Комлев А.Е., Богданова Э.Д., Гацура Е.Д. 255

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПТФЭ-КОМПОЗИТОВ ДЛЯ СВЧ-ПРИМЕНЕНИЙ АРМИРОВАННЫМИ РАЗЛИЧНЫМИ ТКАНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ
Комлев А.Е., Неустроев И.Д., Платонов Р.А., Алтынников А.Г. 256

НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В СИНТЕЗЕ АМФИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛ-2-ПИРРОЛИДОНА ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ
Нечаева А.М., Белоусова В.А., Козявина Д.А., Покальчук В.С., Межуев Я.О. 257

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ ХИТОЗАНА И СЕТИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ВОЛОКОН НИКЕЛЯ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА
Низамеева Г.Р., Лебедева Э.М., Воробьева В.В., Соловьев Е.А., Низамеев И.Р. 258

КЛИМАТИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ 3D-ПЕЧАТНЫХ ОБРАЗЦОВ PETG-ПЛАСТИКА
Низин Д.Р., Низина Т.А., Спирин И.П., Чибулаев И.А., Пивкин Н.А. 259

ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДА ПРЯМОГО СКАНИРОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА ДОСТОВЕРНЫХ ДАННЫХ О ПРОЦЕССЕ НАТУРНОГО КЛИМАТИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ. II. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ
Низина Т.А., Низин Д.Р., Чибулаев И.А., Спирин И.П., Антоненко А.О. 260

НОВОЕ В СИНТЕЗЕ АКРИЛАТОВ
Низовцев А.В. 261

РОЛЬ ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ КАК МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ В ФОТООТВЕРЖДАЕМОЙ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЕ НА ОСНОВЕ ИТАКОНОВОЙ КИСЛОТЫ И 1,4-БУТАНДИОЛА
Никольский Я.В., Портнова С.В., Красных Е.Л. 262

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ FDM-ПЕЧАТИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
Новаева Е.П., Хныкин А.В., Невский Р.Е., Попова Е.И., Кондратьева Л.А. 263

ОСОБЕННОСТИ ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО ОБРАЗОВАНИЯ АКТИВНЫХ ФОРМ КИСЛОРОДА В ПОЛИМЕР-СТАБИЛИЗИРОВАННОМ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОМ ПОЛИТИТАНОКСИДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА
Носкова А.С., Саломатина Е.В., Смирнова Л.А. 264

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА ИЗ БИОПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ
Носова А.О., Грибиниченко Т.Н., Глебская С.А., Фокина М.И., Олехнович Р.О., Успенская М.В. 265

РЕЗИНЫ, НАПОЛНЕННЫЕ КОМБИНАЦИЕЙ ИЗ ОТХОДОВ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ И УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН, ОБРАБОТАННЫХ ПЛАЗМОЙ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЕМКОСТНОГО И ИНДУКЦИОННОГО РАЗРЯДОВ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ
НурмухаметоваА.Н., Зенитова Л.А. 266

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ БЛОЧНОГО ПОЛИ-(1-ВИНИЛ-3(5)-МЕТИЛПИРАЗОЛА)
Овчинников Н.А., Рыбян А.А., Биличенко Ю.В. 267

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАКРОМОНОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПАВ
Огаркова И.В., Тарасов А.Е., Курбатов В.Г., Бадамшина Э.Р., Пугачева Т.А. 268

ФОСФАТЫ ПУЛЛУЛАНА С УПРАВЛЯЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ, ПОЛУЧЕННЫЕ В МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЕ, ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ
Огородников В.Э., Кислюк М.В., Пристромова Ю.И., Шевченко М.А., Юркштович Т.Л., Ивашкевич О.А., Бычковский П.М. 269

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ НЕТКАНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ
Ольхов А.А., Бемов Д.Н., Додина Е.П., Косенко Р.Ю., Кучеренко Е.Л., Тюбаева П.М., Карпова С.Г., Иорданский А.Л. 270

ВЛИЯНИЕ АРХИТЕКТУРЫ (ТИО)УРЕТАНОВ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ФОТОПОЛИМЕРНОЙ 3D-ПЕЧАТИ
Омран Ф.Ш., Чапала П.П. 271

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БИОДЕРГАДИРУЕМЫХ ПРОТИВОСПАЕЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ «АНТИСПАЙ» В УСЛОВИЯХ IN VITRO, IN VIVO
Салохединова Р.Р., Орлова А.А., Цыганков Ю.М. 272

РАЗРАБОТКА ВОЛОКНИСТОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА С ВЫСОКИМИ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ
Бамборин М.Ю., Кузнецов А.В., Орос В.Г., Поляков А.А., Булкин Д.С. 273

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ИНКЛЮЗИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ γ-ЦИКЛОДЕКСТРИНА С НЕСТЕРОИДНЫМИ ПРОТИВОВОСПОЛИТЕЛЬНЫМИ ПРЕПАРАТАМИ
Грехнева Е.В., Чернышева К.Р., Павлова В.А. 274

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФОЗФАЗЕНОВЫМИ ЭПОКСИДНЫМИ ОЛИГОМЕРАМИ
Пан М., Клюенко М.А., Тихонов Д.А., Биличенко Ю.В., Сокольская И.Б. 275

СОПОЛИМЕР ЭТИЛЕНА С ОКТЕНОМ КАК ИДЕАЛЬНАЯ МТАРИЦА ДЛЯ СОЗДАНИЯ БИОКОМПОЗИТОВ
Пантюхов П.В., Зыкова А.К., Попов А.А. 276

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ВОЛОКНИСТОГО КОМПОЗИТА ПОЛИЭТИЛЕН/ФЕРРИТ
Паньков А.А. 277

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЕФОРМИРОВАНИЯ МАГНИТОУПРАВЛЯЕМОГО ВОЛОКНИСТОГО ЭЛАСТОМЕРА
Паньков А.А. 278

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭФИРКЕТОНКЕТОНА ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
Папета О.П., Салиев А.Н., Миронов В.Г., Куликов А.П., Малахо А.П. 279

ЦИФРОВИЗАЦИЯ РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА
Певнев А.Н., Андреев О.В., Хасанова Л.Н., Лоскутов Н.А 280

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА С НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ В БИФАЗНОЙ СИСТЕМЕ ВОДА/УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ
Перепелкин Е.И., Чащин И.С., Иванова Н.М., Колманович Д.Д., Попов А.Л. 281

КОМПОЗИЦИОННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ГАЗОДИФФУЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА
Петренко А.А., Катария Я.В., Кашпарова В.П. 282

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ АЛКИДНЫХ ЛАКОВ НА ОСНОВЕ 2,5-ФУРАНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ
Петренко Д.С., Петренко А.А, Юрьева Т.М., Клушин В.А. 283

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АРХИТЕКТУРЫ И МЕТОДОВ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНЫХ ПОЛИИМИДОВ
Пичугин А.М., Попов К.Р., Струкова М.Л. Алыкова Е.А., Савельев Е.Н., Новаков И.А. 284

АНАЛИЗ СУСПЕНЗИИ НА ОСНОВЕ ЦЕРИЯ ДЛЯ ПРОЦЕССА ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ПЛАНАРИЗАЦИИ ПЛАСТИН С МЕЛКОЩЕЛЕВОЙ ТРАНШЕЙНОЙ ИЗОЛЯЦИЕЙ
Плотников Д.С., Бокова Е.С, Евсюкова Н.В., Терашкевич Д.И., Зайчикова А.К. 285

ЭЛЕКТРОПРЯДЕНИЕ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА, ПОЛУЧЕННОГО АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ
Подвальная Ю.В., Тарасов А.Е., Грищук А.А., Черняев Д.А., Царева А.Д., Иванов Д.А., Вечкутова А.В., Бадамшина Э.Р. 286

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ДЕСТРУКЦИИ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРОВ
Подзорова М.В. 287

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
Веверис А.А., Беспалова Е.Е., Полибина Н.А., Шумаков А.А. 288

АРМИРОВАННЫЕ ПЛАСТИКИ С ПОВЫШЕННОЙ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬЮ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ
Полунин С.В., Горбунова И.Ю., Абдувахидова А.А., Алешина В.Х., Андреева Т.И. 289

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ ИЗОЛЯЦИИ РЭА ПОСЛЕ ДЛИТЕЛЬНЫХ СРОКОВ НАТУРНОГО СТАРЕНИЯ
Попова Е.И., Белова О.А., Лазарева О.Л., Карезин К.И., Невский Р.Е., Соковишин А.В. 290

ЛИНЕЙНЫЕ ИНВАРИАНТНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ДЛЯ КРИТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОДНООСНОГО РАСТЯЖЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ
Попок В.Н. 291

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ С КОНТРОЛИРУЕМОЙ ДЕСТРУКЦИЕЙ
Попцова Е.В., Подзорова М.В., Тертышная Ю.В. 292

ЭКСТРУЗИОННОЕ КОМПАУНДИРОВАНИЕ ПОЛИАМИДА 612, АРМИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ
Потапов А.А., Гусев Г.А., Осипов П.Н., Малахо А.П. 293

СРАВНЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АНТИПИРЕНОМ-МАСТРЕБАТЧЕМ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК В ПРИСУТСТВИИ ПРОЦЕССИНГОВОЙ ДОБАВКИ
Прокофьев И.Г., Коваленко Г.М., Миролюбова Т.В. 294

СИНТЕЗ ВИНИЛ И АЛЛИЛ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ УРЕТАНОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В УФ-ОТВЕРЖДАЕМЫХ МАТЕРИАЛАХ
Просянкин Е.Е., Тупиков А.С. 295

ФОРМИРОВАНИЕ СОПРЯЖЁННЫХ СТРУКТУР И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ TiO_2/СПАН
Прудников А.И., Козлов В.В. 296

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА, НАПОЛНЕННОГО ПЕРЕРАБОТАННЫМ УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ
Псянчин А.А., Захарова Е.М., Захаров В.П. 297

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ИЗ ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПЕРЕРАБОТАННОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА
Псянчин А.А., Захарова Е.М., Захаров В.П. 298

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕПРЕГОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОЙ ТКАНИ С ВВЕДЕНИЕМ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ
Псянчин А.А., Захарова Е.М., Захаров В.П. 299

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МЕЛАМИНОФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ - СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ОЧИЩАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ
Пугачёва Т.А., Пахомов К.С., Малков Г.В., Курбатов В.Г. 300

РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНА И ДОПИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЗАГРЯЗЁННЫХ ВОД
Рашитова К.И., Мельников М.В., Павлова О.В., Трусова М.М., Пулялина А.Ю., Осмоловская О.М. 301

ВОДОАКТИВИРУЕМАЯ КЛЕЕВАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ БУМАЖНОГО СКОТЧА
Репина Е.С., Кавтрова В.Д., Ладилова Н.Ю., Корниенко П.В. 302

ВЛИЯНИЕ ВОЛОКОН АМБРОЗИИ ПОЛЫННОЛИСТНОЙ НА СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ
Ржевская Е.В., Афаунов Ш.А., Тлупов А.Ф., Молова З.В., Хаширова С.Ю. 303

ПЕНООБРАЗУЮЩИЕ И ЭМУЛЬГИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА СОЛЕЙ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ
Рогатко М.И., Шелест В.С., Хилько С.Л. 304

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИЭФИРИМИДОВ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ
Рогожкина М.А., Бурко А.А., Савельев Е.Н., Алыкова Е.А., Адамович А.А. 305

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНОГО ЛЬДА С ПОЛИМЕРНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ
Родаев В.В., Жигачев А.О., Григорьев Г.В., Васильева А.С. 306

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА
Родионова У.М., Алексеева Е.В., Левин О.В. 307

ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРОВ И КАТИОННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРИНА
Романов Р.Р., Тюбаева П.М., Мартиросян Л.Ю., Попов А.А. 308

ПОВЕРХНОСТНОЕ ФТОРИРОВАНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ВЛАГОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ
Рудакова А.В., Назаров В.Г., Евдокимов А.Г. 309

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИХ ДИАМИНОВ, КАК МОНОМЕРОВ ДЛЯ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫХ ПОЛИИМИДОВ
Савельев Е.Н., Коновалов А.П., Сухарева Е.М., Бурко А.А., Пичугин А.М., Алыкова Е.А., Новаков И.А. 310

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И УСАДКИ ПОСЛЕ FDM-ПЕЧАТИ ДЛЯ ФИЛАМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИАМИДА
Савицкая Ю.А., Юркин А.А. 311

СУПЕРКОНСТРУКЦИОННЫЕ ТЕРМОПЛАСТЫ И ПКМ НА ИХ ОСНОВЕ
Сагомонова В.А., Чурсова Л.В. 312

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ФУЛЛЕРЕНОМ C_{60} В УСЛОВИЯХ ТЕРМИЧЕСКОГО И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСПАДА
Садыков Т.Т., Псянчин А.А., Ахметханов Р.М. 313

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ТАГУЧИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРКЕТОНКЕТОНА
Салиев А.Н., Папета О.П., Миронов В.Г., Куликов А.П., Малахо А.П. 314

СВЯЗЫВАНИЕ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИМЕРАМИ
Саликова Е.П., Некрасова Т.Н., Назарова О.В.,Буянов А.Л., Быкова Е.Н., Панарин Е.Ф. 315

ПОЛИМЕРНОЕ ИНКОРПОРИРОВАНИЕ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИНСЕКТОАКАРИЦИДНЫМИ И РЕПЕЛЛЕНТНЫМИ СВОЙСТВАМИ
Андреев С.В., Салимова А.Д., Зверев С.А. 316

УПРАВЛЕНИЕ РИСКАМИ ПРИ РАЗРАБОТКЕ И ПРИМЕНЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПРОТИВОСПАЕЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ
Салохединова Р.Р., Орлова А.А. 317

ВЛИЯНИЕ ОТВЕРДИТЕЛЯ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОТВЕРЖДЕННЫХ АЦЕТОН-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ
Самойлов Е.К., Ахмедов Н.А., Нечаев И.В., Красных Е.Л. 318

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛЗУЧЕСТИ В ДИСПЕРСНОНАПОЛНЕННЫХ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ КОМПОЗИТАХ
Сараневич Н.Е., Молоканова О.А. 319

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЭКСТРУЗИИ НА КАЧЕСТВО ФИЛАМЕНТА ИЗ СОПОЛИМЕРА ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНОМ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ
Селиванова Е.С., Больбасов Е.Н., Бузник В.М. 320

ПЕРЕРАБОТКА ПЛАСТИКОВЫХ ОТХОДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА В ЖИДКОЕ УГЛЕВОДОРОДНОЕ СЫРЬЕ
Фурда Л.В., Смальченко Д.Е., Тарасов И.А., Мигулина Е.Е., Головин С.Н., Тарасенко Е.А., Селиверстов Е.С., Кокошкина О.В., Лебедева О.Е. 321

СИНТЕЗ N, N′ - МЕТИЛЕНБИСАКРИЛАМИДА НА ОСНОВЕ ПРИНЦИПОВ «ЗЕЛЕНОЙ ХИМИИ»
Сенюгина Д.Г., Ладилова Н.Ю., Корниенко П.В. 322

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, НАПОЛНЕННОГО ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ
Сивцева-Гладкина Н.П., Спиридонов А.М., Охлопкова А.А. 323

ВЛИЯНИЕ ПАЛЫГОРСКИТА НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА
Лазарева Н.Н., Капитонова Ю.В., Тарасова П.Н., Васильев А.П., Сидорова Д.Н., Охлопкова А.А., Курзина И.А., Коржова А.Г. 324

НОВЫЕ ПУТИ К СОЗДАНИЮ СТРУКТУРЫ И ПРОГНОЗИРОВАНИЮ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ
Симонов-Емельянов И.Д. 325

БАКТЕРИЦИДНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ С НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА ЦИНКА
Синицына Т.М., Апрятина К.В. 326

ПОЖАРОБЕЗОПАСНЫЙ СТЕКЛОПЛАСТИК НА ОСНОВЕ НОВОГО РАСПЛАВНОГО ЭПОКСИФЕНОЛЬНОГО СВЯЗУЮЩЕГО
Скурихина Д.Н., Долгов Э.Ю., Курносов А.О., Сарычев И.А., Серкова Е.А., Боченков М.М. 327

СИНТЕЗ И ОЧИСТКА КАРКАСНОГО МЕТАКРИЛАТНОГО МОНОМЕРА НА ОСНОВЕ НОРБОРНАНКАРБОЛАКТОНА ДЛЯ ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЫ ФОТОРЕЗИСТА
Смирнов А.С., Сидельцев М.Е., Кузнецов И.Е., Аккуратов А.В. 328

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СШИТОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА Соколов И.Р., Шульпина А.Д., Ладилова Н.Ю., Корниенко П.В. 329

НОВЫЕ ЭПОКСИАКРИЛАТСИЛОКСАНЫ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ
Солодяжников А.С., Хорошавина Ю.В., Соколов Г.С., Ефремова М.А. 330

ИССЛЕДОВАНИЕ PET-RAFT ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОРФИРИНОВ
Сорокин А.Е., Власова А.О., Зайцев С.Д. 331

ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ RAFT-ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
Степанов К.Н., Власова А.О., Зайцев С.Д. 332

НОВЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА И АНАЛИЗ НАПРАВЛЕНИЙ ПОВЫШЕНИЯ СКОРОСТЕЙ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ КОМПОЗИТНОЙ ЧАСТИ РОТОРОВ ГАЗОВЫХ ЦЕНТРИФУГ
Степанов С.Г., Додонов О.А., Кабанова Ю.С. 333

МОДИФИКАЦИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН γ-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ЛИТИЯ ИЗ МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕЙ
Степанюк А.А., Плиско Т.В., Бурть Е.С., Бильдюкевич А.В. 334

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ ПРИ ЛУННОМ СТРОИТЕЛЬСТВЕ
Сторожук И.П., Булкатов Д.П., Хина А.Г., Третьяков И.В., Платонова Е.О., Резник С.В. 335

СОДЕРЖАНИЕ КРЕМНЕКИСЛОТНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ В СИЛИКОНАХ: ВЛИЯНИЕ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЭКСТРУЗИИ
Суворова Ю.П., Наумова Ю.А., Ковалева О.В. 336

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АКРИЛАТСИЛСЕСКВИОКСАНОВ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ
Сумский А.В., Хорошавина Ю.В., Соколов Г.С., Ефремова М.А. 337

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ПОЛИМЕРНЫХ БИОКОМПОЗИТОВ ПУТЕМ ВВЕДЕНИЯ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ: ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ
Суханов И.А., Подзорова М.В. 338

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ НА СВОЙСТВА ВЫСОКОТЕРМОСТОЙКИХ АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИХ ФТОРИРОВАННЫХ (СО)ПОЛИИМИДОВ
Сухарева Е.М., Мякишев Д.С., Пичугин А.М., Алыкова Е.А., Савельев Е.Н., Новаков И.А. 339

ПОЛИМЕРНО-ТЕКСТИЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СРЕДСТВ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ЗАЩИТЫ КОЖИ ВЫСШЕГО УРОВНЯ, СТОЙКИЕ К ВОЗДЕЙСТВИЮ ОТКРЫТОГО ПЛАМЕНИ
Сухова А.А. 340

АНИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА С МЕТИЛАКРИЛАТОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ 1,8-ДИАЗАБИЦИКЛО[5.4.0]УНДЕЦ-7-ЕНА
Тарасов А.Е., Подвальная Ю.В., Грищук А.А., Ершов А.А., Черняев Д.А., Комендант А.В., Вечкутова А.В., Бадамшина Э.Р. 341

ЗАВИСИМОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ИСХОДНЫХ МОНОМЕРОВ
Темираев К.Б., Худоян М.В., Мишенина И.В., Шустов Г.Б., Хакяшева Э.В. 342

ПОЛИКАРБОНАТЫ ТРИПТИЦЕНДИОЛА-2,5
Темираев К.Б., Худоян М.В., Мишенина И.В., Шустов Г.Б., Балаева С.М., Хакяшева Э.В. 343

ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА, МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК 1,4-ЦИС-ПОЛИИЗОПРЕНОВ РАЗНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА КОМПЛЕКС СВОЙСТВ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ И ВУЛКАНИЗАТОВ
Климов И.Г., Фаляхов М.И., Дорожкин В.П., Темникова Е.В. 344

СИНТЕЗ N,O-КАРБОКСИМЕТИЛХИТОЗАНА И ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ЕГО ОСНОВЕ
Темрюкова Л.Ю., Апрятина К.В. 345

ВЛИЯНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ НА АГРЕГАТИВНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРСИЙ Терешко А.Е., Романова А.А., Васильева С.С. 346

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЕ УВЕЛИЧЕНИЯ АЛКИЛЬНОГО РАДИКАЛИ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ ДИФФУЗИЮ НОВЫХ АЛКИЛ 3-(N-БУТИЛАЦЕТАМИДО) ПРОПИОНАТОВ ИЗ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
Терскова А.П., Аносова Е.И., Костенко Э.А., Смирнов Д.С., Моренова В.А., Зверев С.А., Кузовлев А.С., Андреев С.В. 347

ИЗУЧЕНИЕ АДГЕЗИОННЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА И ПОЛИЭТИЛЕНВИНИЛАЦЕТАТА
Ткачева Н.Н., Кузнецов В.А., Котова С.В. 348

ИЗУЧЕНИЕ ЦИТОТОКСИЧНОСТИ И БИОСОВМЕСТИМОСТИ IN VITRO МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА
Тлупов А.Ф., Егорихина М.Н., Мусов Х.В., Хаширов А.А., Афаунов Ш.А., Хаширова С.Ю. 349

БАЗАЛЬТОВОЕ ВОЛОКНО И ДРЕВЕСНАЯ МУКА В ПОЛИАМИДЕ-6: МЕЖФАЗНАЯ ХИМИЯ, ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
Точиев Дж.С., Висханов С.С., Долбин И.В.Сапаев Х.Х. 350

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ (КАРБОНАТ КАЛЬЦИЯ, ТАЛЬК, КАОЛИН) НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ПОЛИАМИДА-6
Точиев Дж.С., Висханов С.С., Долбин И.В., Сапаев Х.Х., ... 351

ВЛИЯНИЕ СТЕКЛОВОЛОКНА И КАОЛИНА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ПОЛИАМИДА-6
Точиев Дж.С., Ялхороева М.А., Цечоева Р.Х. 352

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОУПОРЯДОЧЕННЫХ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПРИМЕРЕ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННЫХ И ХВОЙНЫХ ПОРОД (НА УРОВНЯХ ОТ НАНО- ДО МАКРО-)
Тюрин А.И., Коренков В.В., Самодуров А.А., Тюрин В.А., Родаев В.В., Юнак М.А. 353

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПОЛИАМИДА 6, МОДИФИЦИРОВАННОГО ДОБАВКАМИ АЛИФАТИЧЕСКОГО ПОЛИКЕТОНА
Усова В.Н., Кривогуз Ю.М. 354

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ИНГРЕДИЕНТОВ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛОКСАНОВЫХ КАУЧУКОВ
Фазылова Д.И. 355

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИКО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИЛОКСАНОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
Фазылова Д.И. 356

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОЛИГОАРИЛОКСИФОСФАЗЕНОВ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ
Фальковский Ф.Д., Клюенко М.А., Тихонов Д.А., Филатов С.Н., Сокольская И.Б., Биличенко Ю.В. 357

СТИМУЛ-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МЕМБРАНЫ СО СВОЙСТВАМИ САМООЧИЩЕНИЯ
Федоренко А.А., Плиско Т.В., Костюк С.В., Бурть Е.С., Бильдюкевич А.В. 358

ВЛИЯНИЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ИОННОГО И УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ПЭТ
Федоров И.А., Темнов Д.Э., Волгина Е.А., ... 359

ОСОБЕННОСТИ КВАЛИФИКАЦИИ И ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ АВИАЦИОННЫХ ИНТЕРЬЕРОВ
Федотов А.А. 360

ИНКАПСУЛЯЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ДЕНДРИМЕРЫ РАМАМ 4-ГО ПОКОЛЕНИЯ
Федотова Е.В., Бадальшаева М.А., Лобан Ю.И., Криворотов Д.В., Радилов А.С. 361

УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИЕРАРХИЧЕСКИ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
Федотова О.В., Цыганков П.Ю., Кармышина Ю.А., Меньшутина Н.В. 362

ЦЕПНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ: ОДИН КАТАЛИЗАТОР, РАЗНЫЕ МЕХАНИЗМЫ
Федюшкин И.Л., Макаров В.М. 363

СМЕСИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ИЗОПРЕН-БУТАДИЕНОВОГО СОПОЛИМЕРОВ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
Фирсова А.В., Мельничук К.Н., Бердников В.В., Сапронова В.С., Булкина А.К. 364

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ МНОГОСЛОЙНОГО ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЗАДАННОГО КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ
Фомичева И.Н., Волгин В.М. 365

ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЦИКЛООКТЕНА, АКРИЛАМИДА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ
Формина К.П., Денисова Ю.И., Аджиева О.А., Литманович Е.А., Кудрявцев Я.В. 366

ТЕРМОСТОЙКИЕ АДГЕЗИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИЛОКСАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ СТРУКТУРЫ D_XT_Y
Французова Ю.В., Плешков А.В., Булкина А.К. 367

РОЛЬ АДГЕЗИИ ВНЕКЛЕТОЧНЫХ БЕЛКОВ НА КИНЕТИКУ РАСТВОРЕНИЯ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ ПОДЛОЖКИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ КЛЕТОЧНЫХ ПЛАСТОВ
Фролова А.А., Мелкоева Е.Э., Куканова В.С., Костюк С.В., Тимашев П.С., Котова С.Л. 368

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ СИНТЕЗА И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПРЕПОЛИМЕРОВ
Халина М.А., Королёв И.В. 369

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАНИЛИНОВОГО ПРЕКУРСОРА НА СТРУКТУРУ УГЛЕРОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА
Харисова К.А., Семененко Д.А., Алексеева Е.В., Левин О.В. 370

СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ УДАРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКОЙ ТЕПЛОСТОЙКОСТЬЮ
Ходева С.И., Гребенева Т.А. 371

ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ И ГРАФЕНОВЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ С ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ
Холхоев Б.Ч., Чучалов А.В., Бардакова К.Н., Денисенко Г.М., Сапожников Д.А., Федоров А.А., Кузнецов В.А., Тимашев П.С., Бурдуковский В.Ф. 372

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ β-ПИНЕНА В ПРИСУТСТВИИ БЕНЗОДИТИОАТНЫХ АГЕНТОВ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ
Хорецкий М.С., Клачёк М.А., Иванова Т.А., Вайтусёнок А.А. 373

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИГРОСКОПИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОХЛАЖДАЮЩЕГО ТЕКСТИЛЯ, ОБРАБОТАННОГО РАСТВОРОМ КСИЛИТА
Хуснутдинова Г.Н., Хамадиев А.Э., Азанова А.А. 374

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
Цыганков П.Ю., Меньшутина Н.В. 375

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИЦИЯХ НА ГОРЮЧЕСТЬ
Давыдова Н.А., Челноков Е.А., Осокина Д.О. 376

ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ И МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО ДЛЯ АНТИМИКРОБНОЙ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ
Черкасова А.В., Копылов А.С., Шершнев И.В., Акованцева А.А., Бекешев В.Г., Соловьева А.Б. 377

ИЗУЧЕНИЕ МАСШТАБИРУЕМОСТИ СИНТЕЗА МЕТАКРИЛАТСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ
Черников А.Е., Головко Д.С., Тупиков А.С. 378

ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫЕ ПОЛИКАРБОНАТЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ
Черникова Е.В., Асаченко А.Ф., Трофимчук Е.С., Белецкая И.П. 379

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ НАНОСИСТЕМ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОМ
Чернова Л.М., Валуева С.В. 380

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ СЛИЗИСТОЙ ОБОЛОЧКИ ПОЛОСТИ РТА
Чернова У.В., Больбасов Е.Н., Тран Т.Х. 381

СИНТЕЗ ОКСОМАЛЕАТА ЦИРКОНИЯ И КОМПОЗИТА НА ЕГО ОСНОВЕ С ОКСИДОМ ГРАФЕНА КАК ПРЕКУРСОРА ДЛЯ ДАТЧИКА ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВ
Черноморова М.А., Уфлянд И.Е., Жинжило В.А. 382

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАЛЕИНИЗИРОВАННОГО ПОЛИТИЭТИЛЕНА В КАЧЕСТВЕ КОМПАТИБИЛИЗАТОРА В ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ, СОДЕРЖАЩИХ КРЕМНЕКИСЛОТНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ
Чернышов С.В., Мясоедова В.В., Люсова Л.Р. 383

«ГАДОЛИНИЕВЫЙ» ЦИС-1,4-ПОЛИИЗОПРЕН – ПЕРСПЕКТИВНАЯ ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОСНОВА «ЗЕЛЕНЫХ» ШИН НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ
Чернявский Г.Г., Левковская Е.И., Цыпкина И.М., Отвалко Ж.А., Новикова Е.С., Белорукова Т.С. 384

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА С МЕТИЛАКРИЛАТОМ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ АНИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
Черняев Д.А., Подвальная Ю.В., Тарасов А.Е., Грищук А.А., Ершов А.А., Бадамшина Э.Р. 385

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ РАДИОПРОЗРАЧНОГО ПКМ
Чечин Д.Е., Атрощенко И.Г., Степанов П.А., Степаненко А.А., Сибагатуллина Л.С. 386

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ НОРБОРНАНДИАНГИДРИДА
Чистякова Д.А., Садовников К.С., Цегельская А.Ю., Солдатова А.Е., Кузнецов А.А., Бермешев М.В. 387

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА ВЛИЯНИЯ ОЛИГОФОСФОНАТОВ НА СТЕПЕНЬ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ
Шаов А.Х., Борукаев Т.А., Сенова А.Б., Кишева М.А. 388

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ГИБРИДНОЙ ЧЕРЕПИЦЫ НА ОСНОВЕ ГЛИНЫ ВАХИДЛИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ АЗЕРБАЙДЖАНА И РЕЗИНОВОЙ КРОШКИ
Шарифова М.Т., Гаджиева Э.М., Ибрагимов К.Е., Гасанов С.Л. 389

АДДИТИВНЫЙ ПОЛИНОРБОРНЕН С ЦИКЛИЧЕСКИМИ КАРБОНАТНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ
Шеклачева Н.А., Возняк А.И., Бермешев М.В. 390

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АМФИФИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТОЗАНА
Шеломенцев И.В., Хавпачев М.А. 391

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИБУТАДИЕНА В РАСТВОРЕ
Шехавцова Т.Н., Шаталов Г.В. 392

КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ МОНО-, ДИ- И ТРИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНОВ
Шиман Д.И., Богдан Н.С., Костюк С.В. 393

СРАВНЕНИЕ КОМПЛЕКСА МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА И ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ТЕРМОПЛАСТОВ
Ширин К.Н., Ботвин В.В., Буслович Д.Г., Панин С.В. 394

САМОСШИВАЮЩАЯ СИСТЕМА ДЛЯ АКРИЛОВЫХ ДИСПЕРСИЙ
Шмелева И.А., Ладилова Н.Ю., Малышева А.А., Корниенко П.В. 395

ЦИАНАТЭФИРНЫЕ ПКМ ДЛЯ АВИАКОСМИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ
Шмойлов Е.Е., Чурсова Л.В., Кордюкова А.П., Панина Н.Н. 396

АНАЛИЗ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПЛЁНОК ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА КРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ В ПОЛЕ КОРОННОГО РАЗРЯДА
Шнайдштейн Г.И., Солнышкин А.В. 397

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА «ПЭТ -ТЕХНОЛОГИЯ»
Беева Д.А., Борисов В.А., Беев А.А.,Хаширова С.Ю., Мукожева Р.А., Шокумова М.У., Гемуева С.М. 398

МЕТОДИКА ФОРМИРОВАНИЯ КОЛЛАГЕНОВОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ СЕТЧАТЫХ ЭНДОПРОТЕЗАХ
Цобкалло Е.С., Шрайнер А.А., Нащекина Ю.А. 399

КОМБИНИРОВАННАЯ ПЬЕЗО- И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОВОЛОКОННОЙ МЕМБРАНЫ ПВДФ ДОПИРОВАННОЙ НИТРАТОМ ЦИНКА
Шуайбов А.О., Селимов Д.А., Абдулкеримов М.С., Дадагишиев Д.А., Оруджев Ф.Ф. 400

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТОЙКОСТИ ДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ МЕТОДОМ ДСК
Шульга М.Л., Темникова Е.В. 401

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
Шульпина А.Д., Соколов И.Р., Ладилова Н.Ю., Корниенко П.В. 402

ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ С ПОВЫШЕННОЙ ОГНЕСТОЙКОСТЬЮ НА ОСНОВЕ ОЛИГОЭФИРОВ
Шустов Г.Б., Машуков Н.И., Шетов Р.А., Балаева С.М., Хакяшева Э.В. 403

ПОЛИМЕРНЫЕ БИОМАТЕРИАЛЫ МИКРОИГЛ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ТРАНСДЕРМАЛЬНОЙ ДОСТАВКЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ
Юнусов Х.Э., Бурхонова Х.И., Сарымсаков А.А., Атаханов А.А., Цзян Г., Бычковский П.М. 404

СОПОЛИМЕРЫ ФЛУОРЕНА С ПОЛИМЕТИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ: СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЯ В ОПТОСЕНСОРИКЕ
Якиманский А.В., Жукова Е.В., Митрошин А.М., Мильцов С.А., Чулкова Т.Г. 405

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСОДОБАВОК IN SITU
Янов В.В., Гатауллина Л.И., Зенитова Л.А. 406

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С МОДИФИКАЦИЕЙ ПИРОЛИЗНОЙ ЖИДКОСТЬЮ ИЗ ОТХОДОВ ДРЕВЕСИНЫ
Яруллин Р.Р., Слобожанинова М.В., Бойченко Н.В. 407

СОДЕРЖАНИЕ 408

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ 434

Алфавитный указатель авторов

Абдувахидова А.А. 289
Абдулкеримов М.С. 3
Абдулкеримов М.С. 400
Абрамов А.А. 4
Абрамова К.С. 5
Абушахманова З.Р. 6
Авдеев Н.Д. 7
Агапитова А.А. 191
Агапитова М.М. 12
Агафонов С.В. 94
Агибалова Л.В. 241
Агоева Э.А. 8
Агоева Э.А. 9
Адамович А.А. 305
Аджиева О.А. 10
Аджиева О.А. 366
Адонин Н.Ю. 11
Азанова А.А. 88
Азанова А.А. 374
Аккуратов А.В. 12
Аккуратов А.В. 191
Аккуратов А.В. 328
Акованцева А.А. 377
Аксенов А.С. 13
Аксенов А.С. 14
Акталиева А.Г. 89
Акталиева А.Г. 90
Акталиева А.Г. 91
Алакаева Д.А. 15
Алакаева З.А. 15
Алексеева Е.В. 16
Алексеева Е.В. 307
Алексеева Е.В. 370
Алентьев А.Ю. 17
Алентьев А.Ю. 81
Алентьев Д.А. 199
Алёшина А.М. 18
Алешина В.Х. 31
Алешина В.Х. 289
Алешунин Д.М. 94
Алиев Н.Ш. 251
Алимпиев С.В. 133
Аллаяров С.Р. 106
Алтуева А.М. 165
АлтуеваА.М. 235
Алтынников А.Г. 188
Алтынников А.Г. 256
Алыкова Е.А. 66
Алыкова Е.А. 284
Алыкова Е.А. 305
Алыкова Е.А. 310
Алыкова Е.А. 339
Амиров Р.Р. 38
Амирова Л.М. 38
Амирова Л.М. 207
Андреев О.В. 280
Андреев С.В. 20
Андреев С.В. 316
Андреев С.В. 347
Андреева Т.И. 289
Андропова У.С. 45
Анисимов А.А. 238
Анисимова С.В. 164
Аниськевич А.С. 19
Аносова Е.И. 20
Аносова Е.И. 347
Анохина Т.С. 46
Анохина Т.С. 54
Анохина Т.С. 55
Анпилова А.Ю. 21
Антиа А.В. 134
Антиа А.В. 219
Антипин И.С. 22
Антипин И.С. 38
Антипин И.С. 54
Антипин И.С. 207
Антман Е.И. 23
Антоненко А.О. 260
Антонов Д.Ю. 203
Антонов П.А. 24
Антонов С.В. 46
Антонова П.Е. 50
Ануфриева Г.Б. 25
Аншин В.С. 26
Апрятина К.В 140
Апрятина К.В. 155
Апрятина К.В. 168
Апрятина К.В. 326
Апрятина К.В. 345
Аргунова А.Г. 27
Аргунова А.Г. 28
Ардабьевская С.Н. 29
Ардабьевская С.Н. 45
Ардабьевская С.Н. 238
Аристова В.А. 45
Аристова В.А. 238
Арсанов М.М. 30
Арсенов М.А. 103
Архипцев И.С. 28
Арчакова Р.Д. 89
Арчакова Р.Д. 90
Арчакова Р.Д. 91
Асаченко А.Ф. 50
Асаченко А.Ф. 379
Атамас К.А. 31
Атаханов А.А. 404
Атрощенко И.Г. 386
Афаунов Ш.А. 303
Афаунов Ш.А. 349
Ахмадуллин Р.М. 22
Ахмадуллин Р.М. 54
Ахмедов Н.А. 318
Ахметов И.Г. 92
Ахметов И.Г. 229
Ахметова Д.И. 38
Ахметханов Р.М. 313
Бабанова Т.А. 32
Багаева И.О. 176
Багрий И.В. 214
Бадальшаева М.А. 361
Бадамшина Э.Р. 73
Бадамшина Э.Р. 128
Бадамшина Э.Р. 268
Бадамшина Э.Р. 286
Бадамшина Э.Р. 341
Бадамшина Э.Р. 385
Бадьин А.В. 195
Бажева Р.Ч. 15
Баженов С.Д. 81
Базлов Н.А. 33
Байказиев А.Э. 35
Байказиев А.Э. 74
Байказиев А.Э. 165
Байказиев А.Э. 246
Байказиев А.Э. 247
Бакиров А.В. 29
Бакирова И.Н. 37
Бакунин Д.О. 34
Балагова М.З. 35
Балагова М.З. 247
Балаева С.М. 36
Балаева С.М. 343
Балаева С.М. 403
Балтачева С.А. 37
Балькаев Д.А. 22
Балькаев Д.А. 38
Балькаев Д.А. 54
Балькаев Д.А. 207
Баматов И.М. 39
Баматов И.М. 216
Бамборин М.Ю. 273
Бардакова К.Н. 372
Барышева А.В. 40
Беев А.А. 41
Беев А.А. 42
Беев А.А. 43
Беев А.А. 44
Беев А.А. 398
Беева Д.А. 36
Беева Д.А. 41
Беева Д.А. 42
Беева Д.А. 43
Беева Д.А. 44
Беева Д.А. 398
Безлепкина К.А. 45
Безлепкина К.А. 238
Безруков Н.П. 46
Бекешев В.Г. 377
Бекназаров К.И. 47
Бекназаров К.И. 252
Белецкая И.П. 379
Беликова И.И. 45
Беликова И.И. 238
Белова О.А. 290

Белорукова Т.С. 384
Белоусова В.А. 257
Белых А.Г. 72
Белых А.Г. 202
Бельский А.С. 48
Бемов Д.Н. 270
Бердников В.В. 153
Бердников В.В. 364
Бермешев М.В. 49
Бермешев М.В. 199
Бермешев М.В. 387
Бермешев М.В. 390
Бермешева Е.В. 50
Бесланеева З.Л. 165
Беспалова Е.Е. 288
Биличенко Ю.В. 18
Биличенко Ю.В. 267
Биличенко Ю.В. 275
Биличенко Ю.В. 357
Бильдюкевич А.В. 334
Бильдюкевич А.В. 358
Боброва И.Л. 212
Богдан Н.С. 393
Богданова Э.Д. 255
Боголепова О.В. 51
Боев В.В. 52
Бойченко Н.В. 407
Бойчук А.С. 123
Бокова Е.С. 163
Бокова Е.С. 236
Бокова Е.С. 285
Болотников И.С. 53
Больбасов Е.Н. 320
Больбасов Е.Н. 381
Борисов В.А. 41
Борисов В.А. 42
Борисов В.А. 43
Борисов В.А. 44
Борисов В.А. 398
Борисов И.Л. 46
Борисов И.Л. 49
Борисов И.Л. 54
Борисов И.Л. 55
Борисов И.Л. 81
БОРОВИКОВА Л.Н. 56
Бороздина А.А. 200
Борукаев Т.А. 57
Борукаев Т.А. 58
Борукаев Т.А. 388
Ботвин В.В. 59
Ботвин В.В. 394
Ботвин Г.В. 28
Боченков М.М. 327
Бредов Н.С. 87
Бредов Н.С. 107
Брежнева Е.Ю. 66
Брехова К.А. 60
Брылев К.А. 61
Будеева А.В. 62
Бузлаков А.С. 63
Бузлаков А.С. 199
Бузник В.М. 320
Букреева К.С. 64
Булатов О.Н. 94
Булкатов Д.П. 65
Булкатов Д.П. 335
Булкин Д.С. 273
Булкина А.К. 364
Булкина А.К. 367
Булышева Е.О. 135
Булышева Е.О. 136
Бурдуковский В.Ф. 372
Буринская А.А. 19
Буринская А.А. 68
Бурко А.А. 66
Бурко А.А. 305
Бурко А.А. 310
Бурмистров И.Н. 223
Бурмицкий М.С. 67
Бурть Е.С. 334
Бурть Е.С. 358
Бурхонова Х.И. 404
Буряков В.С. 65
Буслович Д.Г. 394
Буянов А.Л. 315
Бхану Д.М. 68
Быкова Е.Н. 315
Бычковский П.М. 160
Бычковский П.М. 269
Бычковский П.М. 404
Вавринчук К.С. 225
Ваганов Г.В. 180
Вагарин В.А. 81
Вагин А.А. 69
Вайтусёнок А.А. 373
Вакулин И.В. 70
Вакулин И.В. 135
Валеева Л.М. 88
ВАЛУЕВА С.В. 56
Валуева С.В. 380
Ванина А.С. 110
Варгасова С.В. 71
Варфоломеев М.А. 148
Васенева И.Н. 72
Васенева И.Н. 202
Василевский В.П. 46
Васильев А.П. 151
Васильев А.П. 324
Васильев В.А. 92
Васильев И.Ю. 21
Васильева А.С. 306
Васильева С.С. 346
Васинкина Е.Ю. 149
Вдовина О.С. 212
Веверис А.А. 288
Вершинин М.И. 161
Вечкутова А.В. 73
Вечкутова А.В. 286
Вечкутова А.В. 341
Виндижева А.С. 8
Виндижева А.С. 74
Виндижева А.С. 246
Виноградов М. 218
Виноградова Т.И. 175
Виноградова Т.И. 176
Винокуров В.А. 186
Висханов С.С. 75
Висханов С.С. 350
Висханов С.С. 351
Вихирева А.Д. 76
Власов В.В. 77
Власов В.В. 86
Власов В.В. 197
Власова А.В. 46
Власова А.О. 78
Власова А.О. 102
Власова А.О. 331
Власова А.О. 332
Власова Е.Н. 69
Власова Е.Н. 244
Возняк А.И. 390
Волгин В.М. 365
Волгин И.В. 79
Волгин И.В. 120
Волгин И.В. 217
Волгина Е.А. 80
Волгина Е.А. 359
Волик К.К. 150
Волков А.В. 49
Волков А.В. 54
Волков А.В. 81
Волков В.В. 54
Волков В.В. 81
Волчкова А.В. 82
Воробьев А.А. 134
Воробьев А.А. 219
Воробьева В.В. 83
Воробьева В.В. 208
Воробьева В.В. 258
Воробьева Д.И. 84
Воронин А.С. 201
Воронина Е.И. 85
Воронина С.Ю. 86
Воронина С.Ю. 96
Воронцов М.А. 18
Воронцов М.А. 87
Воротынцев А.В. 40
Вышиванная А.В. 166
Гаврилюк Е.Ю. 88
Гаджиева Э.М. 389
Газдиева Л.Б. 89
Газдиева Л.Б. 90
Газдиева Л.Б. 91
Гайнутдинов Р.Н. 92
Гаркушина И.С. 157
Гасанов С.Л. 389
Гатауллина Л.И. 406
Гацура Е.Д. 255
Гемуева С.М. 398
Гец Д.С. 127

Гилязиева Э.А. 93
Глебов А.В. 94
Глебов А.В. 134
Глебов А.В. 219
Глебова Е.М. 94
Глебова Е.М. 134
Глебова Е.М. 219
Глебская С.А. 95
Глебская С.А. 265
Глызин С.А. 96
Гнездилов Д.О. 148
Говоров И.С. 97
Голобоков Д.А. 98
Головачева А.А. 99
Головачева А.А. 101
Головачева А.А. 131
Головин С.Н. 100
Головин С.Н. 321
Головина В.А. 129
Головкина А.И. 101
Головкина М.А. 102
Головко Д.С. 378
Голуб М.В. 103
Голубев Е.С. 248
Голышева А.Н. 104
Голышева А.Н. 114
Голышева А.Н. 170
Горбачева Е.Ю. 149
Горбуличев А.В. 105
Горбунова И.Ю. 31
Горбунова И.Ю. 173
Горбунова И.Ю. 179
Горбунова И.Ю. 289
Горбунова М.А. 106
Гордеев А.В. 198
Горелова П.В. 87
Горелова П.В. 107
Гостева А.А. 113
Гостюшов С.С. 154
Гофман И.В. 175
Графская К.Н. 108
Гребенева Т.А 67
Гребенева Т.А. 84
Гребенева Т.А. 371
Грехнева Е.В. 110
Грехнева Е.В. 274
Грехов А.М. 109
Гречухина Н.В. 134
Грибиниченко Т.Н. 95
Грибиниченко Т.Н. 265
Грибкова О.Л. 138
Гривин А.В. 173
Григорьев Г.В. 306
Гринфельд Е.А. 51
Гришаева К.Д. 110
Гришин И.Д. 111
Грищук А.А. 73
Грищук А.А. 128
Грищук А.А. 286
Грищук А.А. 341
Грищук А.А. 385
Громов Д.П. 111
Громов С.П. 112
Грушевенко Е.А. 81
Гудкин А.В. 113
Гузек-Новиков И.К. 63
Гульник М.И. 32
Гуляев И.А. 161
Гуляева П.С. 176
Гуров Д.С. 104
Гуров Д.С. 114
Гуров Д.С. 170
Гусев Г.А. 293
Гучинов В.А. 43
Дабижа О.Н. 115
Давлетбаева И.М. 116
Давлетбаева И.М. 229
Давыдов А.А. 182
Давыдова Е.С. 117
Давыдова Н.А. 376
Дадагишиев Д.А. 3
Дадагишиев Д.А. 400
Дауылбек А.А. 118
Дауылбек А.А. 252
Двирная Е.В. 119
Двирная Е.В. 177
Дементьев К.И. 21
Демидов С.В. 106
Денисенко Г.М. 372
Денисова Н.В. 217
Денисова Ю.И. 10
Денисова Ю.И. 366
Джалилов А.Т. 221
Дзуцев Г.А. 103
Дмитриев А.В. 240
Добровский А.Ю. 120
Добровский А.Ю. 217
Додина Е.П. 121
Додина Е.П. 230
Додина Е.П. 270
Додонов О.А. 333
Долбин И.В. 122
Долбин И.В. 350
Долбин И.В. 351
Долбин И.И. 122
Долгов Э.Ю. 327
Донецкий К.И. 123
Донской Н.Д. 96
Дородникова А.С. 146
Дорожкин В.П. 344
Доронина А.Д. 95
Дорошенко О.В. 103
Дрозд Н.Н. 225
Дроздов Ф.В. 45
Друзина А.А. 161
Дубашинская Н.В. 124
Дудка Д.В. 125
Думина И.С. 126
Дыкова А.В. 127
Дьяконов А.А. 224
Дьяконов В.А. 26
Евдокимов А.Г. 309
Евсюкова Н.В. 285
Егорихина М.Н. 349
Емельянов П.Е. 81
Еремин А.А. 103
Еремин Н.В. 86
Еремин Ю.С. 109
Ермоленко А.В. 223
Ершов А.А. 128
Ершов А.А. 341
Ершов А.А. 385
Ершов В.А. 129
Ефремов Ю.М. 193
Ефремова М.А. 130
Ефремова М.А. 330
Ефремова М.А. 337
Жанситов А.А. 35
Жанситов А.А. 55
Жанситов А.А. 247
Жаркова А.А. 131
Жарылганова М.Б. 132
Железняк В.Г. 142
Живчикова А.Н. 191
Жигалов Д.В. 134
Жигалов Д.В. 219
Жигачев А.О. 306
Жинжило В.А. 382
Жуков И.А. 12
Жукова Е.В. 405
Журавский С.Г. 124
Забуга Н.Н. 133
Загидуллин А.А. 205
Зайцев К.В. 63
Зайцев К.В. 199
Зайцев С.Д. 78
Зайцев С.Д. 102
Зайцев С.Д. 331
Зайцев С.Д. 332
Зайчикова А.К. 285
Заморецков Д.С. 191
Захаров В.П. 297
Захаров В.П. 298
Захаров В.П. 299
Захаров Р.Г. 134
Захаров Р.Г. 219
Захарова Е.М. 297
Захарова Е.М. 298
Захарова Е.М. 299
Захарова Ю.А. 20
Зверев С.А. 316
Зверев С.А. 347
Зекиева А.Ф. 136
Зенитова Л.А. 266
Зенитова Л.А. 406
Зильберг Р.А. 70
Зильберг Р.А. 135
Зильберг Р.А. 136
Зимин К.С. 207
Зорин И.М. 137

Зорохович Д.А. 138
Зубова В.Ю. 238
Зубова Н.Г. 139
Зыкова А.К. 276
Зюзин А.М. 141
Зюзин А.М. 154
Ибрагимов К.Е. 389
Ибрагимова В.О. 214
Иванков О.И. 251
Иванов Д.А. 286
Иванова Н.М. 281
Иванова Т.А. 373
Ивашкевич О.А. 160
Ивашкевич О.А. 269
Ивлева А.Д. 140
Игонченкова К.Е. 141
Игонченкова К.Е. 154
Измалков Д.А. 142
Ильин А.А. 34
Ильин А.А. 171
Ильин А.Е. 195
Ильясов В.Х. 143
Иорданский А.Л. 270
Исламов Д.Р. 144
Кабанова В.А. 138
Кабанова Ю.С. 333
Каблов В.Ф. 145
Каблов В.Ф. 146
Кавтрова В.Д. 147
Кавтрова В.Д. 302
Каганова Е.В. 226
Кадыкова Ю.А. 149
Казакова П.Ю. 148
Казарина О.В. 99
Казарина О.В. 101
Казарина О.В. 131
Калганова С.Г. 149
Калгаонкар Р.А. 108
Калмахелидзе М.В. 150
Камаева О.Е. 161
Канищев К.К. 103
Канунникова А.В. 87
Капитонова Ю.В. 151
Капитонова Ю.В. 204
Капитонова Ю.В. 324
Капустин В.М. 254
Капустин И.А. 163
Караваев Р.Ю. 123
Карамов Д.Д. 143
Карасева Ю.С. 47
Карасева Ю.С. 252
Карданова Р.А. 41
Карезин К.И. 290
Карлинский Б.Я. 104
Карлинский Б.Я. 114
Карлинский Б.Я. 170
Карлов С.С. 152
Карманова О.В. 153
Кармышина Ю.А. 362
Карпеев А.А. 154
Карпова С.Г. 270
Катария Я.В. 156
Катария Я.В. 282
Катичев А.В. 5
Качалова А.И. 155
Качалова Е.А. 140
Кашпарова В.П. 156
Кашпарова В.П. 282
Кейбал Н.А. 145
Киппер А.И. 157
Киреев В.В. 87
Кириллов В.Е. 158
Кирьянова Е.В. 159
Кирьянова Ю.Д. 85
Кисленко Н.Н. 81
Кислюк М.В. 160
Кислюк М.В. 269
Китиева Л.И. 57
Кишева М.А. 388
Клачёк М.А. 373
Клейменова С.А. 161
Клименко М.А. 161
Климов И.Г. 344
Клокова К.С. 45
Клушин В.А. 283
Клушин Л.И. 79
Клюенко М.А. 275
Клюенко М.А. 357
Кобякова Н.К. 162
Ковалева О.В. 336
Коваленко Г.М. 48
Коваленко Г.М. 163
Коваленко Г.М. 213
Коваленко Г.М. 294
Коваленко Я.О. 164
Ковылин Р.С. 155
Кодзокова М.Х. 41
Кодзокова М.Х. 42
Кодзокова М.Х. 44
Кожева Д.А. 134
Кожева Д.А. 219
Кожемова К.Р. 165
Кожунова Е.Ю. 166
Козлов А.Ю. 137
Козлов В.А. 250
Козлов В.В. 296
Козлов Н.Н. 249
Козявина Д.А. 257
Кокоева А.А. 167
Кокошкина О.В. 321
Колесников Е.А. 223
Колесникова А.В. 168
Колманович Д.Д. 281
Колосова А.Н. 169
Колыхалов Д.А. 104
Колыхалов Д.А. 114
Колыхалов Д.А. 170
Колыхалов Д.А. 206
Кольцов И.Г. 171
Кольцова Т.Б. 237
Комендант А.В. 341
Комлев А.Е. 188
Комлев А.Е. 255
Комлев А.Е. 256
Кондин А.С. 172
Кондратьева Л.А. 263
Коновалов А.П. 310
Константинова Д.А. 173
Копылов А.С. 377
Копырин М.М. 174
Кордюкова А.П. 396
Коренков В.В. 353
Коржикова-Влах Е.Г. 175
Коржикова-Влах Е.Г. 214
Коржикова-Влах Е.Г. 231
Коржиков-Влах В.А. 176
Коржова А.Г. 151
Коржова А.Г. 324
Корниенко Г.В. 119
Корниенко Г.В. 177
Корниенко П.В. 5
Корниенко П.В. 33
Корниенко П.В. 147
Корниенко П.В. 222
Корниенко П.В. 302
Корниенко П.В. 322
Корниенко П.В. 329
Корниенко П.В. 395
Корниенко П.В. 402
Коробушкин Д.И. 230
Королёв И.В. 369
Королёва Е.А. 178
Корсакова А.В. 25
Коршунов А. 218
Коршунов В.М. 240
Косенко Е.А. 53
Косенко Р.Ю. 121
Косенко Р.Ю. 270
Костенко Э.А. 347
Костромина Н.В. 179
Костюк С.В. 32
Костюк С.В. 358
Костюк С.В. 368
Костюк С.В. 393
Котова С.В. 133
Котова С.В. 190
Котова С.В. 348
Котова С.Л. 193
Котова С.Л. 368
Красавина Е.П. 198
Красилина Д.А. 180
Краснова И.Ю. 29
Краснова И.Ю. 203
Красных Е.Л. 262
Красных Е.Л. 318
Красова А.С. 69
Крафт В.Е. 180
Кретов Е.А. 178
Кривогуз Ю.М. 181
Кривогуз Ю.М. 182

Кривогуз Ю.М. 354
Криворотов Д.В. 211
Криворотов Д.В. 361
Критченков А.С. 183
Крыгина Д.М. 113
Крылач И.В. 184
Крылов Ф.Д. 238
Крюк Т.В. 185
Кугрышева Т.Д. 186
Кудрявцев Я.В. 10
Кудрявцев Я.В. 187
Кудрявцев Я.В. 366
Кудрявцева Д.А. 188
Кузич А.А. 160
Кузнецов А.А. 98
Кузнецов А.А. 189
Кузнецов А.А. 209
Кузнецов А.А. 210
Кузнецов А.А. 387
Кузнецов А.В. 273
Кузнецов А.М. 229
Кузнецов В.А. 190
Кузнецов В.А. 348
Кузнецов В.А. 372
Кузнецов Д.В. 134
Кузнецов Д.В. 219
Кузнецов И.Е. 191
Кузнецов И.Е. 328
Кузнецова Е.К. 166
Кузнецова Ю.Л. 192
Кузнецова Ю.С. 181
Кузовлев А.С. 347
Куканова В.С. 193
Куканова В.С. 368
Кукушкин В.Ю. 194
Кулезнев А.С. 65
Кулешов Г.Е. 195
Куликов А.П. 196
Куликов А.П. 239
Куликов А.П. 279
Куликов А.П. 314
Куликова К.А. 197
Кулиш Е.И. 70
Кулюхин С.А. 198
Куприкова Е.М. 63
Куприкова Е.М. 199
Курбатов В.Г. 64
Курбатов В.Г. 117
Курбатов В.Г. 200
Курбатов В.Г. 268
Курбатов В.Г. 300
Курданова Ж.И. 35
Курзина И.А. 151
Курзина И.А. 324
Курносов А.О. 327
Курындин И.С. 180
Кутергина И.Ю. 84
Куулар А.А. 201
Кучеренко Е.Л. 270
Кучин А.В. 72
Кучин А.В. 202
Кучкина Н.В. 203
Кучумов А.Г. 103
Кычкин А.К. 174
Кычкин А.К. 224
Кяров А.А. 234
Ладилова Н.Ю. 5
Ладилова Н.Ю. 33
Ладилова Н.Ю. 147
Ладилова Н.Ю. 222
Ладилова Н.Ю. 302
Ладилова Н.Ю. 322
Ладилова Н.Ю. 329
Ладилова Н.Ю. 395
Ладилова Н.Ю. 402
Лазарева Н.Н. 151
Лазарева Н.Н. 204
Лазарева Н.Н. 324
Лазарева О.Л. 290
Лакомкина А.Р. 205
Ламашвили Л.С. 8
Ланцова Е.А. 206
Лапуть О.А. 151
Ларина В.Д. 156
Ларионов И.С. 22
Ларионов И.С. 38
Ларионов И.С. 207
Лаухин М.А. 248
Лебедева О.Е. 100
Лебедева О.Е. 321
Лебедева Э.М. 83
Лебедева Э.М. 208
Лебедева Э.М. 258
Левин О.В. 16
Левин О.В. 307
Левин О.В. 370
Левина Е.Е. 205
Левкина Н.Л. 139
Левковская Е.И. 384
Лежнин П.П. 49
Лесин С.А. 209
Лёшина М.Н. 76
Лисенков К.В. 210
Литвинова Л.С. 240
Литманович Е.А. 10
Литманович Е.А. 366
Литовченко Н.А. 219
Лобан Ю.И. 211
Лобан Ю.И. 361
Лобанова К.С. 212
Лонский С.Л. 123
Лоскутов Н.А. 280
Лотоцкий Н.Р. 213
Лукьянов Д.А. 16
Лунева О.В. 214
Луппов А.А. 249
Лыпенко Д.А. 240
Львова Е.А. 215
Любимова Н.А. 216
Люлин С.В. 79
Люлин С.В. 120
Люлин С.В. 137
Люлин С.В. 217
Люсова Л.Р. 7
Люсова Л.Р. 132
Люсова Л.Р. 190
Люсова Л.Р. 383
Ма.Ч. 166
Магомедов Г.М. 122
Майстренко Е.И. 94
Макаренко О.А. 181
Макаренко О.А. 182
Макаров В.М. 363
Макаров Г. 218
Макаров Ф.В. 94
Макаров Ф.В. 134
Макаров Ф.В. 219
Макарова В.А. 220
Макоева М.В. 44
Малахо А.П. 196
Малахо А.П. 239
Малахо А.П. 279
Малахо А.П. 293
Малахо А.П. 314
Малкандуев Ю.А. 167
Малкандуев Ю.А. 221
Малкин А.Я. 125
Малков В.Э. 222
Малков Г.В. 300
Малков ГВ. 106
Малышева А.А. 395
Мамин Э.А. 223
Мамхегов Р.М. 35
Мамхегов Р.М. 74
Мамхегов Р.М. 246
Мамхегов Р.М. 247
Маркин В.С. 121
Марков А.Е. 224
Марков П.А. 225
Мартаков И.С. 225
Мартиросян Л.Ю. 308
Маслацова А.А. 226
Масленников Н.А. 227
Масленникова М.С. 228
Маслий А.Н. 229
Маслова М.А. 145
Масталыгина Е.Е. 6
Масталыгина Е.Е. 21
Масталыгина Е.Е. 230
Матвеев Д.Н. 46
Матвеев Д.Н. 54
Матвеев Д.Н. 55
Матвеева Л.Ю. 82
Матвеева Ю.И. 46
Матвиенко В.Д. 231
Махмутова Л.И. 232
Машуков Н.И. 233
Машуков Н.И. 234
Машуков Н.И. 235
Машуков Н.И. 403

Медведева Д.А. 236
Межуев Я.О. 173
Межуев Я.О. 257
Мелкоева Е.Э. 368
Мельников Д.А. 123
Мельников М.В. 301
Мельникова М.А. 133
Мельничук К.Н. 364
Меньшутина Н.В. 245
Меньшутина Н.В. 362
Меньшутина Н.В. 375
Мещерякова Г.П. 237
Мигулина Е.Е. 321
Миленин С.А. 29
Миленин С.А. 45
Миленин С.А. 238
Мильцов С.А. 240
Мильцов С.А. 405
Минигалиев Т.Б. 92
Миняйло Е.О. 238
Миролюбова Т.В. 294
Миронов В.Г. 196
Миронов В.Г. 239
Миронов В.Г. 279
Миронов В.Г. 314
Митрошин А.М. 240
Митрошин А.М. 405
Михайлов В.И. 225
Мишенина И.В. 342
Мишенина И.В. 343
Мишунин С.В. 241
Моллаева М.Р. 161
Молова З.В. 303
Молоканов Г.О. 242
Молоканов Г.О. 243
Молоканова (Москалюк) О.А. 242
Молоканова (Москалюк) О.А. 243
Молоканова (Москалюк) О.А. 319
Моренова В.А. 347
Морозова С.Д. 146
Мосолкин В.Ю. 244
Мостовщикова Д.Н. 211
Мохова Е.К. 245
Музафаров А.М. 29
Музафаров А.М. 238
Мукожева Р.А. 41
Мукожева Р.А. 43
Мукожева Р.А. 44
Мукожева Р.А. 398
Мурзаканова М.М. 35
Мурзаканова М.М. 74
Мурзаканова М.М. 246
Мурзаканова М.М. 247
Мусаев Ю.И. 165
Мусаева Э.Б. 165
Мусатов С.Н. 7
Мусов Х.В. 349
Мустафин А.З. 220
Мухаметдинов Ч.Р. 135
Мухаметов Р.Р. 248
Муханова Е.А. 150
Мыктыбеков Б. 249
Мякишев Д.С. 339
Мясоедова В.В. 13
Мясоедова В.В. 14
Мясоедова В.В. 250
Мясоедова В.В. 383
Набиев А.А. 251
Назаров В.Г. 309
Назарова О.В. 315
Накып А.М. 47
Накып А.М. 118
Накып А.М. 252
Наумкина В.Н. 253
Наумова Ю.А. 7
Наумова Ю.А. 336
Наурызбаев М.К. 47
Наурызбаев М.К. 252
Нащекина Ю.А. 175
Нащекина Ю.А. 214
Нащекина Ю.А. 399
Нгуен Фыок Нят Хюи 254
Невский Р.Е. 263
Невский Р.Е. 290
Некрасов А.А. 138
Некрасова Т.Н. 315
Неустроев И.Д. 255
Неустроев И.Д. 256
Нечаев И.В. 318
Нечаева А.М. 173
Нечаева А.М. 257
Нигматзянова С.И. 70
Низамеев И.Р. 83
Низамеев И.Р. 208
Низамеев И.Р. 258
Низамеева Г.Р. 83
Низамеева Г.Р. 208
Низамеева Г.Р. 258
Низин Д.Р. 259
Низин Д.Р. 260
Низина Т.А. 259
Низина Т.А. 260
Низовцев А.В. 261
Никифоров А.А. 231
Николаева И.В. 104
Николаева И.В. 170
Никольская Е.Д. 161
Никольский Я.В. 262
Нифантьев И.Э. 178
Новаева Е.П. 263
Новак О.С. 24
Новаков И.А. 66
Новаков И.А. 284
Новаков И.А. 310
Новаков И.А. 339
Новиков В.А. 20
Новикова Е.С. 384
Носкова А.С. 264
Носова А.О. 95
Носова А.О. 265
Нуриев М.А. 251
Нурмухаметова А.Н. 266
Овчинников Н.А. 267
Огаркова И.В. 268
Огородников В.Э. 160
Огородников В.Э. 269
Окатова О.В. 113
Октябрьская А.М. 103
Олехнович Р.О. 184
Олехнович Р.О. 265
Олихова Ю.В. 179
Олтаржевская Н.Д. 236
Ольхов А.А. 121
Ольхов А.А. 270
Омран Ф.Ш. 271
Орлова А.А. 272
Орлова А.А. 317
Орос В.Г. 273
Оруджев Ф.Ф. 3
Оруджев Ф.Ф. 400
Осадчий Д.П. 51
Осипов И.С. 134
Осипов И.С. 219
Осипов П.Н. 293
Осмоловская О.М. 301
Осокина Д.О. 376
Отвалко Ж.А. 384
Охлопкова А.А. 151
Охлопкова А.А. 204
Охлопкова А.А. 224
Охлопкова А.А. 323
Охлопкова А.А. 324
Павельев Р.С. 148
Павельев Р.С. 220
Павлова В.А. 274
Павлова О.В. 301
Пальчикова Е. 218
Пан М. 275
Панарин Е.Ф. 69
Панарин Е.Ф. 315
Панин С.В. 394
Панина Н.Н. 67
Панина Н.Н. 396
Панов Н.М. 116
Пантелеева К.М. 166
Пантюхов П.В. 6
Пантюхов П.В. 276
Панченко В.Н. 11
Паньков А.А. 277
Паньков А.А. 278
Папета О.П. 196
Папета О.П. 239
Папета О.П. 279
Папета О.П. 314
Пахомов К.С. 300
Певнев А.Н. 280
Перепелкин Е.И. 281
Пестерева Ю.Н. 16
Петренко А.А. 282
Петренко А.А. 283

Петренко Д.С. 283
Петров В.В. 28
Петров М.Г. 119
Петровская Н.А. 76
Петухова В.В. 175
Петухова В.В. 176
Петухова Е.С. 27
Петухова Е.С. 28
Пивкин Н.А. 259
Пичугин А.М. 284
Пичугин А.М. 310
Пичугин А.М. 339
Платонов Р.А. 188
Платонов Р.А. 256
Платонова Е.О. 335
Плешков А.В. 367
Плиско Т.В. 334
Плиско Т.В. 358
Плотников Д.С. 285
Плуталова А.В. 166
Плющенко А.В. 157
Подвальная Ю.В. 128
Подвальная Ю.В. 286
Подвальная Ю.В. 341
Подвальная Ю.В. 385
Подзорова М.В. 287
Подзорова М.В. 292
Подзорова М.В. 338
Подрезов Г.А. 12
Поздняков А.С. 215
Покальчук В.С. 257
Полетаева А.Н. 236
Полибина Н.А. 288
Политико А.А. 26
Полунин С.В. 31
Полунин С.В. 173
Полунин С.В. 289
Полунина К.С. 46
Полухин Е.Л. 23
Поляков А.А. 273
Пономарев А.Ф. 143
Пономаренко А.П. 134
Пономаренко А.П. 219
Попов А.А. 6
Попов А.А. 276
Попов А.А. 308
Попов А.Л. 281
Попов К.Р. 284
Попова В.О. 7
Попова Е.И. 263
Попова Е.И. 290
Попок В.Н. 291
Попцова Е.В. 292
Портнова С.В. 262
Потапенков В.В. 16
Потапов А.А. 293
Потемкин И.И. 166
Прилуцкая Д.Л. 161
Пристромова Ю.И. 160
Пристромова Ю.И. 269
Прокофьев И.Г. 294
Просянкин Е.Е. 295
Прудников А.И. 296
Псянчин А.А. 297
Псянчин А.А. 298
Псянчин А.А. 299
Псянчин А.А. 313
Пугачева Т.А. 268
Пугачёва Т.А. 200
Пугачёва Т.А. 300
Пузанов А.В. 26
Пулялина А.Ю. 301
Рабчинский М.К. 175
Радилов А.С. 211
Радилов А.С. 361
Раева А.Ю. 55
Разгуляева Д.Н. 69
Рахматуллина А.П. 118
Рашитова К.И. 301
Резник С.В. 335
Репина Е.С. 5
Репина Е.С. 147
Репина Е.С. 302
Ржевская Е.В. 303
Рогатко М.И. 304
Рогожкина М.А. 66
Рогожкина М.А. 305
Родаев В.В. 306
Родаев В.В. 353
Родина Е.И. 138
Родионова У.М. 307
Романов Р.Р. 308
Романова А.А. 346
Рудакова А.В. 309
Рыбанов А.А. 145
Рыбян А.А. 267
Рюткянен Е.А. 226
Рябова А.В. 178
Рябова О.В. 149
Савельев Е.Н. 66
Савельев Е.Н. 284
Савельев Е.Н. 305
Савельев Е.Н. 310
Савельев Е.Н. 339
Савицкая Ю.А. 311
Сагомонова В.А. 312
Садовников К.С. 387
Садыков Т.Т. 313
Сазонов О.О. 116
Саламов А.Х. 58
Салиев А.Н. 196
Салиев А.Н. 239
Салиев А.Н. 279
Салиев А.Н. 314
Саликова Е.П. 315
Салимова А.Д. 316
Саломатина Е.В. 126
Саломатина Е.В. 228
Саломатина Е.В. 264
Салохединова Р.Р. 272
Салохединова Р.Р. 317
Самодуров А.А. 353
Самойлов Е.К. 318
Самуилов А.Я. 144
Самуилов Я.Д. 144
Санакоева М.О. 165
Сапаев Х.Х. 75
Сапаев Х.Х. 350
Сапаев Х.Х. 351
Сапожников Д.А. 372
Сапронова В.С. 364
Сараневич Н.Е. 319
Сарымсаков А.А. 404
Сарычев И.А. 327
Сафронов П.А. 81
Сахаджи Г.В. 149
Сахапов И.Ф. 205
Сдобнов К.С. 77
Седых В.А. 153
Селиванова Е.С. 320
Селиверстов А.Ф. 13
Селиверстов А.Ф. 198
Селивёрстов А.Ф. 129
Селиверстов Е.С. 321
Селимов Д.А. 3
Селимов Д.А. 400
Семененко Д.А. 370
Сенова А.Б. 388
Сенюгина Д.Г. 322
Сердобинцев М.С. 175
Серенко О.А. 29
Серкова Е.А. 327
Сибагатуллина Л.С. 386
Сиваев И.Б. 161
Сивак А.С. 149
Сивак Т.П. 149
Сивцева-Гладкина Н.П. 323
Сивцов Е.В. 24
Сивцов Е.В. 113
Сивцов Е.В. 214
Сидельцев М.Е. 328
Сидорова Д.Н. 151
Сидорова Д.Н. 324
Симонов-Емельянов И.Д. 60
Симонов-Емельянов И.Д. 325
Симунин М.М. 201
Синицына Е.С. 176
Синицына Т.М. 326
Синюков К.О. 129
Сиротин И.С. 85
Ситников П.А. 72
Ситников П.А. 202
Ситников П.А. 225
Скорик Ю.А. 124
Скурихина Д.Н. 327
Сладь Н.А. 148
Слобожанинова М.В. 407
Смальченко Д.Е. 321
Смирнов А.С. 328
Смирнов Д.С. 347

Смирнов М.А. 244
Смирнова Л.А. 126
Смирнова Л.А. 140
Смирнова Л.А. 155
Смирнова Л.А. 228
Смирнова Л.А. 264
Смирнова М.П. 19
Смирнова О.Н. 126
Смирнова О.Н. 228
Смыслов Р.Ю. 160
Соковишин А.В. 290
Сокол М.Б. 161
Соколов Г.С. 130
Соколов Г.С. 330
Соколов Г.С. 337
Соколов И.Р. 329
Соколов И.Р. 402
Соколова М.П. 244
Сокольская И.Б. 18
Сокольская И.Б. 275
Сокольская И.Б. 357
Солдатова А.Е. 210
Солдатова А.Е. 387
Солнышкин А.В. 397
Соловьев Е.А. 258
Соловьев М.Е. 145
Соловьева А.Б. 377
Соловьева В.А. 108
Солодяжников А.С. 330
Соломаха О.А. 175
Сорокин А.Е. 331
Спиридонов А.М. 323
Спирин И.П. 259
Спирин И.П. 260
Старцев О.В. 119
Старцев О.В. 177
Степаненко А.А. 386
Степанов К.Н. 332
Степанов П.А. 386
Степанов С.Г. 333
Степанова М.А. 175
Степанова П.А. 135
Степанюк А.А. 334
Стойков И.И. 232
Сторожук И.П. 65
Сторожук И.П. 335
Струкова М.Л. 284
Суворов С.С. 40
Суворова Ю.П. 336
Сулханов Я.Д. 4
Сумский А.В. 337
Сунгатуллин И.А. 62
Сурменев Р.А. 59
Сурменева М.А. 59
Сутягинский М.А. 13
Сутягинский М.А. 14
Сутягинский М.А. 250
Суханов И.А. 338
Суханова А.А. 86
Суханова Т.Е. 241
Сухарева Е.М. 310
Сухарева Е.М. 339
Сухова А.А. 340
Сухова Е.А. 29
Тарабукина Е.Б. 69
Тарасенко Е.А. 321
Тарасов А.Е. 73
Тарасов А.Е. 117
Тарасов А.Е. 128
Тарасов А.Е. 268
Тарасов А.Е. 286
Тарасов А.Е. 341
Тарасов А.Е. 385
Тарасов И.А. 321
Тарасова Е.А. 186
Тарасова П.Н. 151
Тарасова П.Н. 204
Тарасова П.Н. 324
Темираев К.Б. 36
Темираев К.Б. 342
Темираев К.Б. 343
Темникова Е.В. 344
Темникова Е.В. 401
Темнов Д.Э. 80
Темнов Д.Э. 359
Темрюкова Л.Ю. 345
Теплякова М.М. 12
Теплякова М.М. 191
Терашкевич Д.И. 285
Терес Ю.Б. 136
Терешко А.Е. 25
Терешко А.Е. 71
Терешко А.Е. 169
Терешко А.Е. 187
Терешко А.Е. 346
Терскова А.П. 347
Тертышная Ю.В. 292
Тимашев П.С. 193
Тимашев П.С. 368
Тимашев П.С. 372
Тимошина Ю.А. 93
Титова Е.М. 40
Тихонов Д.А. 275
Тихонов Д.А. 357
Ткачева Н.Н. 348
Ткачук А.И. 123
Ткачук А.И. 142
Тлупов А.Ф. 303
Тлупов А.Ф. 349
Токарев Д.В. 156
Токпаев Р.Р. 47
Токпаев Р.Р. 252
Топчий М.А. 50
Торлопов М.А. 225
Тохова Л.М. 58
Точиев Дж.С. 350
Точиев Дж.С. 351
Точиев Дж.С. 352
Тран Т.Х. 381
Третьяков И.В. 335
Трешкин И.А. 216
Трофимов Е.А. 195
Трофимчук Е.С. 379
Трубачев А.Д. 63
Трубачев А.Д. 199
Трусова М.М. 301
Туисов А.Г. 224
Тупиков А.С. 295
Тупиков А.С. 378
Тюбаева П.М. 270
Тюбаева П.М. 308
Тюрин А.И. 353
Тюрин В.А. 353
Тюрина Т.Г. 185
Ульянкин Р.В. 238
Усова В.Н. 354
Успенская М.В. 184
Успенская М.В. 265
Устинова Т.П. 139
Уфлянд И.Е. 253
Уфлянд И.Е. 382
Фазылова Д.И. 355
Фазылова Д.И. 356
Фальковский Ф.Д. 357
Фаляхов М.И. 229
Фаляхов М.И. 344
Федоренко А.А. 358
Федоров А.А. 372
Федоров А.Л. 27
Федоров И.А. 359
Федорова Е.Э. 212
Федорова И.В. 72
Федотов А.А. 360
Федотова Е.В. 211
Федотова Е.В. 361
Федотова О.В. 362
Федулин С.С. 106
Федюшкин И.Л. 192
Федюшкин И.Л. 363
Фесик С.А. 86
Фетисова А.А. 59
Филатов С.Н. 18
Филатов С.Н. 357
Фирсова А.В. 23
Фирсова А.В. 364
Фокина М.И. 95
Фокина М.И. 265
Фомичева И.Н. 365
Форер В.Д. 217
Формина К.П. 10
Формина К.П. 366
Франк И.В. 45
Франк И.В. 238
Французова Ю.В. 226
Французова Ю.В. 367
Фролова А.А. 193
Фролова А.А. 368
Фурда Л.В. 100
Фурда Л.В. 321
Фурсов Е.А. 11

Хавпачев М.А. 391
Хайдаров Б.Б. 223
Хакяшева Э.В. 234
Хакяшева Э.В. 235
Хакяшева Э.В. 342
Хакяшева Э.В. 343
Хакяшева Э.В. 403
Халина М.А. 369
Хамадиев А.Э. 374
Хаматгалимов А.Р. 205
Ханин Д.А. 29
Хараев А.М. 15
Харисова К.А. 370
Харитонов А.Г. 23
Хасанова Л.Н. 280
Хаширов А.А. 349
Хаширова С.С. 74
Хаширова С.С. 246
Хаширова С.Ю. 35
Хаширова С.Ю. 41
Хаширова С.Ю. 42
Хаширова С.Ю. 43
Хаширова С.Ю. 44
Хаширова С.Ю. 55
Хаширова С.Ю. 74
Хаширова С.Ю. 246
Хаширова С.Ю. 247
Хаширова С.Ю. 303
Хаширова С.Ю. 349
Хаширова С.Ю. 398
Хилько С.Л. 304
Хина А.Г. 65
Хина А.Г. 335
Хлабыстов Е.Д. 153
Хлобжева И.Н. 146
Хмелевский К.П. 192
Хныкин А.В. 263
Ходева С.И. 371
Холхоев Б.Ч. 372
Хорецкий М.С. 373
Хорошавина Ю.В. 130
Хорошавина Ю.В. 330
Хорошавина Ю.В. 337
Хрипунов А.К. 160
Хрычикова А.П. 50
Худоян М.В. 342
Худоян М.В. 343
Хуснутдинова Г.Н. 374
Царева А.Д. 286
Цегельская А.Ю. 209
Цегельская А.Ю. 387
Цечоева Р.Х. 352
Цзян Г. 404
Цобкалло Е.С. 237
Цобкалло Е.С. 399
Цой А.В. 54
Цыганков П.Ю. 362
Цыганков П.Ю. 375
Цыганков Ю.М. 272
Цыпкина И.М. 384
Чамкина Е.С. 29
Чамкина Е.С. 203
Чапала П.П. 271
Чапалда Е.Н. 94
Чащин И.С. 281
Чвалун С.Н. 29
Чеботарева А.Б. 143
Челноков Е.А. 376
Черезова Е.Н. 47
Черезова Е.Н. 252
Черепанов А.Н. 227
Черкасова А.В. 377
Черников А.Е. 378
Черникова Е.В. 166
Черникова Е.В. 379
Чернова Л.М. 380
Чернова У.В. 381
Черноморова М.А. 382
Чернышева К.Р. 274
Чернышов С.В. 383
Чернявский Г.Г. 384
Черняев Д.А. 128
Черняев Д.А. 286
Черняев Д.А. 341
Черняев Д.А. 385
Чечин Д.Е. 386
Чибулаев И.А. 259
Чибулаев И.А. 260
Чиркина М.В. 161
Чистякова Д.А. 387
Чичаров А.А. 78
Чукичева И.Ю. 72
Чулкова Т.Г. 405
Чумак Е.А. 95
Чурсова Л.В. 312
Чурсова Л.В. 396
Чучалов А.В. 372
Шабанов Д.Ю. 249
Шалыгин М.Г. 81
Шалыгина Т.А. 86
Шаов А.Х. 57
Шаов А.Х. 388
Шапошникова В.В. 31
Шапошникова В.В. 143
Шарапова А.А. 68
Шарифова М.Т. 389
Шаталов Г.В. 392
Шатохина Д.А. 195
Шахмурзова К.Т. 35
Шевелев А.А. 223
Шевченко В.В. 181
Шевченко В.В. 182
Шевченко М.А. 160
Шевченко М.А. 269
Шевчук Н.О. 185
Шеклачева Н.А. 390
Шелест В.С. 304
Шеломенцев И.В. 391
Шенцев М.А. 176
Шершнев И.В. 377
Шетов Р.А. 36
Шетов Р.А. 234
Шетов Р.А. 235
Шетов Р.А. 403
Шехавцова Т.Н. 23
Шехавцова Т.Н. 105
Шехавцова Т.Н. 392
Шилова М.П. 69
Шилова О.А. 130
Шилько С.В. 103
Шиман Д.И. 393
Ширин К.Н. 394
Шитова Е.С. 219
Шифрина З.Б. 29
Шифрина З.Б. 203
Шишлянников С.М. 137
Шкинев П.Д. 45
Шкуропатов А.В. 219
Шляхтин А.В. 178
Шмелева И.А. 395
Шмойлов Е.Е. 396
Шнайдштейн Г.И. 397
Шокумова М.У. 42
Шокумова М.У. 43
Шокумова М.У. 398
Шрайнер А.А. 399
Штро А.А. 69
Шуайбов А.О. 3
Шуайбов А.О. 400
Шульга М.Л. 401
Шульпина А.Д. 329
Шульпина А.Д. 402
Шумаков А.А. 288
Шурпик Д.Н. 232
Шустов Г.Б. 36
Шустов Г.Б. 234
Шустов Г.Б. 235
Шустов Г.Б. 342
Шустов Г.Б. 343
Шустов Г.Б. 403
Шутов В.В. 31
Шутов В.В. 173
Эсмедляева Д.С. 175
Юнак М.А. 353
Юнусов Х.Э. 404
Юркин А.А. 311
Юрков В.Г. 158
Юрков Г.Ю. 158
Юркштович Т.Л. 160
Юркштович Т.Л. 269
Юрьева Т.М. 283
Яббаров Н.Г. 161
Якиманский А.В. 240
Якиманский А.В. 405
Ялхороева М.А. 352
Янов В.В. 406
Янцен Н.В. 154
Яруллин Р.Р. 407
Kenny J.M. 217

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения

Материалы XXII Международной научно-практической конференции

Ответственный редактор Молоканов Георгий Олегович

ISBN 978-5-908128-50-6

В печать 15.09.2026 г. Формат 60×94/8. Печать цифровая.
Бумага офсетная. 56,75 печатных листов. Тираж 250 экз. Заказ № 121
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.

https://npcm-conference.ru