

Министерство науки и высшего образования РФ
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
Российский Фонд Фундаментальных Исследований
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Поволжский государственный технологический университет
Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН
Казанский национальный исследовательский технологический университет

XXVI Всероссийская конференция
СТРУКТУРА И ДИНАМИКА МОЛЕКУЛЯРНЫХ
СИСТЕМ

17-я Школа молодых ученых
Синтез, структура и динамика молекулярных систем

Сборник тезисов докладов
17 – 21 августа 2020 года

Москва – Казань – Уфа – Йошкар-Ола
2020

УДК 541.183:539.19

ББК 22.36я43

Ш51

Ш51 Структура и динамика молекулярных систем : сб. тезисов докладов и сообщений на XXVI Всерос. конф. – М.: Издательство «Перо», 2020. – 255 с.

ISBN 978-5-00171-275-6

Данный сборник является рабочим документом XXVI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» и 17-й Школы молодых ученых «Синтез, структура и динамика молекулярных систем». Содержание сборника отражает тематику докладов участников, представленных на различных секциях конференции, и охватывает широкий круг фундаментальных и прикладных проблем связанных с изучением структуры, свойств, динамики молекулярных систем в конденсированных средах и газовой фазе. Издание адресовано специалистам, работающим в области физики, физической химии и химии молекул и молекулярных систем.

This is the Conference Proceedings Book of the XXVI Russian conference «Structure and dynamics of molecular systems» and the 17th School of young scientists «Synthesis, structure, and dynamics of molecular systems». The content of the Book covers a wide range of fundamental and applied scientific problems related to the study of the structure, properties, and dynamics of molecular systems in condensed media and gas phase. The Book contains abstracts of presented talks and addressed to the specialists working in the field of physics, physical chemistry, and chemistry of molecules and molecular systems.

Конференция проводится при финансовой поддержке РФФИ,
проект № 20-03-20039

Рецензионная комиссия:

Чалых А.Е., Герасимов В.К., Щербина А.А., Райтман О.А.

Ответственный редактор:

Щербина А.А.

Редакционная коллегия:

Райтман О.А., Хасбиуллин Р.Р.

Материалы конференции и школы представлены в авторской редакции

УДК 541.183:539.19

ББК 22.36я43

ISBN 978-5-00171-275-6

© Авторы, 2020

УДК 543.42

ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ТОНКОЙ ПЛЕНКЕ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ CDSE/CDS/ZNS И
НАНОКОМПОЗИТЕ НА ОСНОВЕ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

Аржанов А.И.^{1,2}, Каримуллин К.Р.^{1,2}, Суровцев Н.В.³, Наумов А.В.^{1,2}

¹*Институт спектроскопии Российской академии наук*

108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, 5

²*Московский педагогический государственный университет*

119435, г. Москва, ул. Малая Пироговская, 29/7

³*Институт автоматики и электрометрии СО РАН*

630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Коптюга, 1

arzhanov.artiom@gmail.com

Квантовые точки (КТ) широко применяются в разработках новых композитных материалов для приложений фотоники, например, как основа фотовольтаических элементов солнечных батарей [1] и светоизлучающих устройств [2]. Настоящая работа посвящена исследованию внутренней динамики композитов с КТ с излучающим ядром CdSe методами селективной лазерной спектроскопии и комбинационного рассеяния света (КР).

Объекты исследования – двухоболочечные КТ CdSe/CdS/ZnS размером 3 – 7 нм. КТ из коллоидного раствора были высажены на поверхность стеклянной подложки и внедрены в тонкую пленку из полиизобутилена (ПИБ). Спектры экситонной люминесценции образцов возбуждали непрерывным лазером с длиной волны 532 нм при различных температурах в диапазоне от 4,5 до 300 К. Для каждого образца спектры люминесценции были аппроксимированы функцией Гаусса, и построены температурные зависимости положения пика люминесценции, т.е. энергии экситона (рис. 1).

Анализ результатов позволяет оценить силу электрон-фононного взаимодействия и исследовать влияние матрицы. Значения E_{LO} для двух образцов близки по величине. Величина фактора Хуанга-Риса отличается, по-видимому, за счет наличия окружающей матрицы ПИБ, термическое расширение которой может влиять на электронно-колебательный спектр [4].

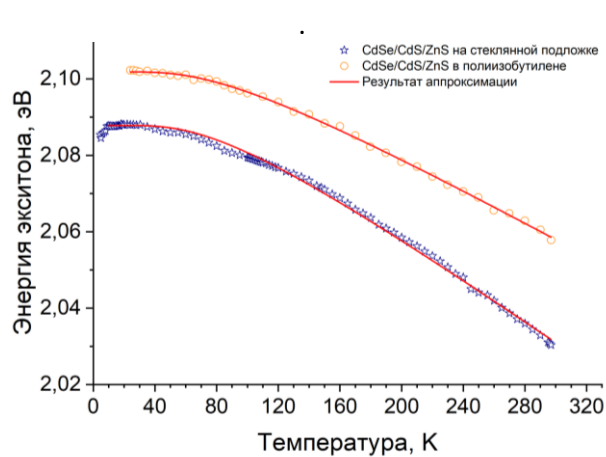


Рис. 1. Температурные зависимости положения пика люминесценции (энергии экситона) для КТ на стеклянной подложке (синие звезды) и внедренных в ПИБ (желтые кружки).

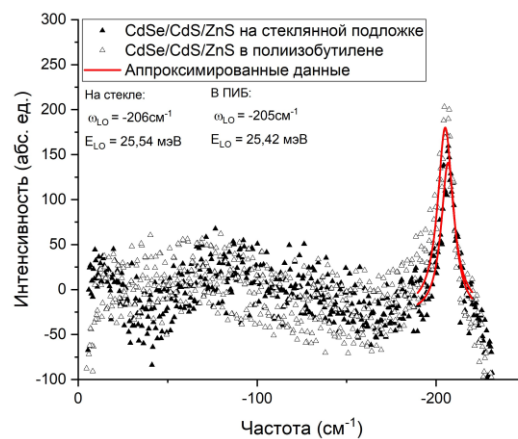


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния для КТ на стеклянной подложке (черные треугольники) и внедренных в ПИБ (белые треугольники).

Температурные зависимости энергии экситона были аппроксимированы формулой [3]: $E_g(T) = E_g(0) - \frac{2SE_{LO}}{\exp(\frac{E_{LO}}{kT}) - 1}$, где $E_g(0)$ – энергия запрещенной зоны при 0 К, S – фактор Хуанга-Риса, E_{LO} – средняя энергия локальных оптических фононов, связанных с релаксацией электронного возбуждения.

Параметры электрон-фононного взаимодействия для двух образцов:

Образец	$E_g(0)$, эВ	S	E_{LO} , мэВ	Линия КР, см^{-1}	Линия КР, мэВ
КТ на стекле	$2,09 \pm 0,02$	$1,67 \pm 0,02$	$172,4 \pm 4,0$	$205,5 \pm 0,2$	$25,4 \pm 0,2$
КТ/ПИБ	$2,10 \pm 0,01$	$1,31 \pm 0,02$	$170,0 \pm 4,0$	$206,1 \pm 0,2$	$25,5 \pm 0,2$

Информация о частотах локализованных фононов была получена методом КР. Низкочастотные спектры КР в диапазоне от 6 до 230 см^{-1} (рис. 2) измеряли на спектрометре TriVista 777 с использованием твердотельного лазера Millenia (532 нм) в ИАЭ СО РАН. Обнаружен пик в области 200 см^{-1} , что хорошо соответствует ранее измеренным значениям E_{LO} . Дополнительное исследование влияния окружающей матрицы на колебательные спектры связано с необходимостью измерения энергии не только продольных (LO), но и поперечных ТО-фононных мод [5]. Для оболочек из широкозонного полупроводника CdS и ZnS, органических лигандов и окружающей полимерной матрицы эти компоненты находятся в другом частотном диапазоне. Кроме того, может происходить гибридизация фононных мод [6].

Для коллоидных КТ CdSe/CdS/ZnS и нанокомпозита на основе ПИБ в широком диапазоне температур были получены температурные зависимости ширины запрещенной зоны. В рамках модели электрон-фононного взаимо-

действия определены значения энергии локализованных фононов и фактора Хуанга-Риса. Результаты, полученные методами люминесцентной спектроскопии, хорошо коррелируют с данными по низкочастотному комбинационному рассеянию света в тех же материалах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-02-01121а).

Список литературы

1. W.U. Huynh, X. Peng, A.P. Alivisatos, Adv. Mater. V. 11. P. 923 (1999).
2. H. Mattoussi et al., J. Appl. Phys. V. 83. P. 7965 (1998).
3. K.P. O'Donnell, X. Chen, Appl. Phys. Lett. V. 58. P. 2924 (1991).
4. I.A. Vainshtein, A.F. Zatsepin, V. S. Kortov, Phys. Sol. St. V. 41. P. 905 (1999).
5. R.M. Abozaid et al., Opt. Mater. V. 92. P. 405 (2019).
6. A.J. Mork et al., J. Phys. Chem. Lett. V. 7 P. 4213 (2016).

ГИДРОФИЛЬНО-ЛИПОФИЛЬНЫЙ БАЛАНС И РАЗМЕРЫ МИЦЕЛЛ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕОНОЛОВАрхипов В.П., Архипов Р.В.**Казанский национальный исследовательский технологический университет,***Казанский (Приволжский) федеральный университет**г.Казань, ул.К.Маркса, 68, email vikarch@mail.ru*

Для описания амфифильных свойств молекул ПАВ используются гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ), температура инверсии фаз, индекс относительной растворимости, температура помутнения. ГЛБ неионогенных ПАВ зависит от соотношения алкильной и оксиэтиленовой частей молекул, и определяет объемные и поверхностные свойства растворов НПАВ и, в том числе, размеры образуемых мицелл. ГЛБ ПАВ зависит от температуры, а также от присутствия в растворе электролитов, неорганических веществ.

Объекты исследования - неололы $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_nH$ – представители класса оксиэтилированных алкилфенолов АФ9-п, эффективные НПАВ промышленного назначения. ГЛБ молекул неололов, N , можно определить согласно [1]:

$$N = \frac{1}{5} c_e, \quad (1)$$

где c_e - доля оксиэтиленовых групп в молекуле НПАВ, вес %.

В смесях НПАВ результирующий гидрофильно-липофильный баланс может в широких пределах изменяться в зависимости от соотношения компонентов. В бинарных смесях неололов результирующий ГЛБ можно рассчитать, в предположении аддитивности свойств неололов, имеющих сходную молекулярную структуру, по соотношению [2]:

$$N = x_1 N_1 + x_2 N_2, \quad (2)$$

где x_1, x_2 и N_1, N_2 – относительные концентрации и числа ГЛБ неололов, соответственно; $x_1 + x_2 = 1$.

Исследовались водные (D_2O) растворы индивидуальных неололов АФ9-6, АФ9-8, АФ9-9, АФ9-10, АФ9-12, а также бинарные смеси неололов АФ9-9, АФ9-10, АФ9-12 с неололом АФ9-6 в зависимости от соотношения неололов в смеси при постоянной суммарной концентрации $C=1$ вес%, при постоянной температуре $t=25^\circ C$. Использовались неололы производства ПАО «Нижнекамскнефтехим» без дополнительной очистки, D_2O (99,9%)

Эффективные гидродинамические радиусы мицелл, R , рассчитывались по соотношению Стокса-Эйнштейна,

$$R = \frac{kT}{6\pi\eta D}, \quad (3)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, η – коэффициент динамической вязкости среды, D – коэффициент диффузии мицелл. В расчетах учитывался эффект гидродинамического взаимодействия мицелл друг с другом.

Коэффициенты диффузии мицелл измерялись на ЯМР спектрометре «Bruker-Avance» (^1H – 400 МГц) методом стимулированного спинного эха. Диффузионные затухания сигнала спинного эха были одно- экспоненциальными, как в растворах индивидуальных неолов, так и в их бинарных смесях. что свидетельствует о быстром в масштабах ЯМР обмене молекул неолов между мономерным и мицеллярным состояниями. Коэффициент диффузии мицелл вычислялся в рамках модели двух состояний.

На рис. 1. представлена зависимость вычисленных эффективных гидродинамических радиусов мицелл индивидуальных неолов и смешанных мицелл неолов АФ9-9, АФ9-10, АФ9-12 с неолом АФ9-6 в водных (D_2O) растворах.

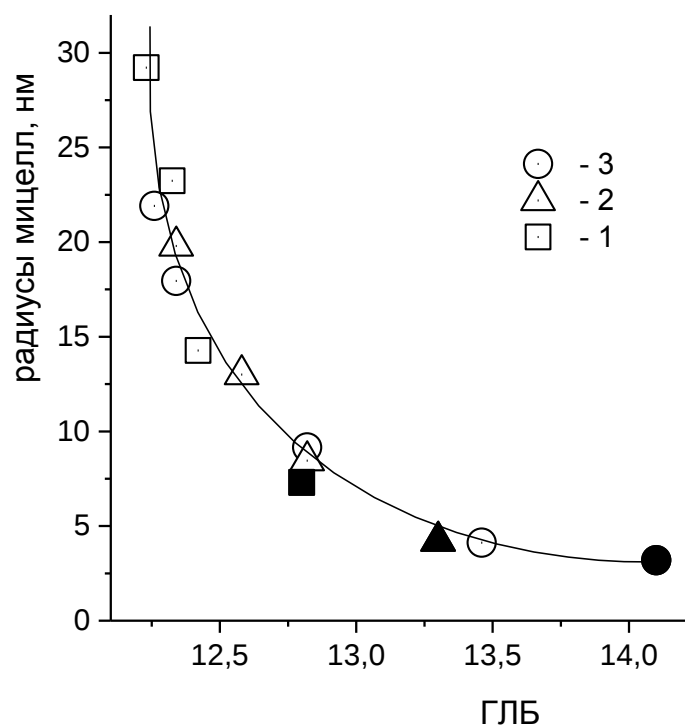


Рис.1. Гидродинамические радиусы мицелл в водных (D_2O) растворах неолов: 1 –АФ9-9, 2 – АФ9-10, 3 –АФ9-12 с неолом АФ9-6 в зависимости от результирующего ГЛБ смеси неолов. Сплошные символы соответствуют индивидуальным неололам.

1. W. C. Griffin. Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants. J. Soc. Cosmetic Chem. 1954, 5, 249–256.
2. H. Kunieda, K. Shinoda. Evaluation of the Hydrophile-Lipophile Balance (HLB) of Nonionic Surfactants. I. Multisurfactant Systems. J. Coll. and Interface Sci. 1985, 107, 107-121.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ
– ВОДА

Артюхов А.А.¹, Штильман М.И.¹, Чалых А.Е.², Щербина А.А.^{1,2}

¹ *Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,*

г. Москва, Миусская пл., д.9; e-mail: asherbina@muctr.ru

² *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, г. Москва, Ленинский просп., д. 31, к. 4*

Поливиниловый спирт – синтетический полимер, который широко используется в промышленности для коммерческих, медицинских и пищевых целей. Сшитый ПВС может использоваться в качестве гидрогелей, имеющих высокую пористость, благодаря структуре сетки из сшитых полимерных цепей, что обуславливает молекулярную диффузию. Небольшие молекулы (например, пептиды, белки) могут диффундировать внутрь и наружу матрицы, тогда как более крупные молекулы (например, плазмидная ДНК) часто попадают в поры и задерживаются внутри сетки. Это свойство делает потенциально возможным использование сшитого ПВС в качестве пористых гидрогелевых фильтрующих систем.

В связи с этим, перед нами стоит задача получения композитных пористых фильтрационных систем, позволяющих обеспечить многократный контакт с формируемой в этих системах биоцидной поверхностью воздушной массы, предназначенной для обеззараживания.

На данном этапе был исследован ПВС, используемый в работе для создания композиционных фильтрующих материалов, в виде пленок и порошка ($M_w = 165$ кДа, степень омыления 99%).

Пленки готовили из 5%-ных водных растворов. Сушку проводили при комнатной температуре до постоянной массы. Затем при 80-85°C образцы вакуумировали при остаточном давлении 10^{-3} мм рт. ст. Предварительными исследованиями методом ТГА было показано, что при таких условиях сушки остаточное содержание воды достигает 3–4 мас. %, что соответствует содержанию в сорбенте прочно связанной воды. Десорбцию воды проводили в интервале 130–135°C при скорости нагревания 5–10 град/мин. Приготовленные таким образом образцы содержали 0,5 мас. % воды.

Сорбционные измерения ПВС проводили в изобарно-изотермических условиях (20 ± 1 °С) эксикаторным методом при разной активности паров воды (0,2–0,98), создаваемой растворами серной кислоты. Набухание пленок в воде проводили при соотношении компонентов полимер/вода, равном 1/200. Изменение массы образцов фиксировали гравиметрически. Растворимость ПВС в воде определяли рефрактометрически.

Рентгеновские исследования осуществляли на дифрактометре ДРОН-3 с CuK_α -излучением. Съемку проводили в диапазоне углов 2θ 5°–50°. Для измерений использовали высушенные, обводненные при разных p/p_s и набухшие в воде порошки и пленки ПВС. Для определения степени кристалличности полимера, полученные дифрактограммы обрабатывали по методу Германса и Вейдингера. Температуру стеклования и плавления увлажненных образцов ПВС находили методом ДСК на приборе DSC 204 F1 Phoenix («Netzsch», ФРГ) при скорости нагрева 50 град/мин.

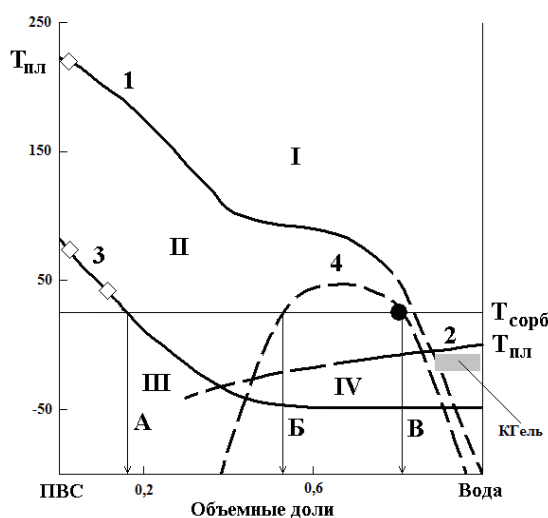


Рисунок 1 – Диаграмма фазового состояния системы вода – ПВС: 1 - линия ликвидуса ПВС, 2 - линия ликвидуса воды, 3 – концентрационная зависимость температуры стеклования растворов, 4 – кривая равновесного набухания. I – область истинных растворов, II – область кристаллизации ПВС, III – стеклообразное состояние, IV – область кристаллизации воды. $T_{\text{сорб}}$ – траектория движения фигуративной точки системы в процессе сорбции. Темная точка – равновесное набухание ПВС в воде. «КГель» – область формирования криогелей ПВС в рамках разрабатываемого подхода.

Диаграмма фазового состояния системы ПВС – вода представлена на рисунке 1. Видно, что система характеризуется сложным аморфно-кристаллическим равновесием, в состав которого входят линии ликвидуса ПВС (1), Воды (2), псевдо бинодаль – пограничная кривая набухания ПВС (4), расположенная в области метастабильного состояния (II) и пересекает две пограничные кривые, одна из которых характеризует концентрационную

зависимость температуры стеклования, а другая – линию равновесного набухания частично кристаллического полимера (соответственно точки А и Б на рисунок 1).

Установлено, что для формирования пористых гидрофильных сорбентов с преимущественно сообщающейся и стабильной системой пор в условиях длительной эксплуатации во влажных средах необходимо – (1) процесс структурообразования проводить в области растворов ПВС в Воды, соответствующих расположению линии ликвидуса Воды на диаграмме фазовых состояний; (2) в дисперсной фазе сорбента следует создать сетку химических связей, которую в дальнейшем использовать для регулирования и стабилизации гидрофильных свойств сорбента в процессе его эксплуатации и регенерации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-29-18039.

УДК 539.217

СИНТЕЗ НОВЫХ ПОРИСТЫХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ДЛЯ ФИЛЬТРАЦИИ ВОЗДУХА

Артюхов А.А., Кусков А.Н., Лусс А.Л.,

Брюханов Л.А., Штильман М.И.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева,**г. Москва, Миусская пл., д.9; e-mail: artyukhov@muctr.ru*

Использование полимерных криогелей на основе ПВС для создания композитных фильтрующих систем для обеззараживания газовой среды ограниченных пространств представляет большой интерес в связи с появившейся информацией о малой эффективности устройства «Поток», используемого на МКС для очистки воздуха [1].

Известно, что проведение процесса в условиях криоструктурирования позволяет получить криогели ПВС с направленными порами, что делает возможным использование образцов как фильтрующих систем.

На сегодняшний день известен целый ряд методов получения физически и химически сшитых гелей ПВС. Однако гели, полученные описанными в литературе методами, обладают сравнительно малой пористостью. Один из путей преодоления данной проблемы является предложенный нами ранее оригинальный подход, заключающийся в сшивании в воднозамороженных системах акриловых производных поливинилового спирта (рис. 1) [2].

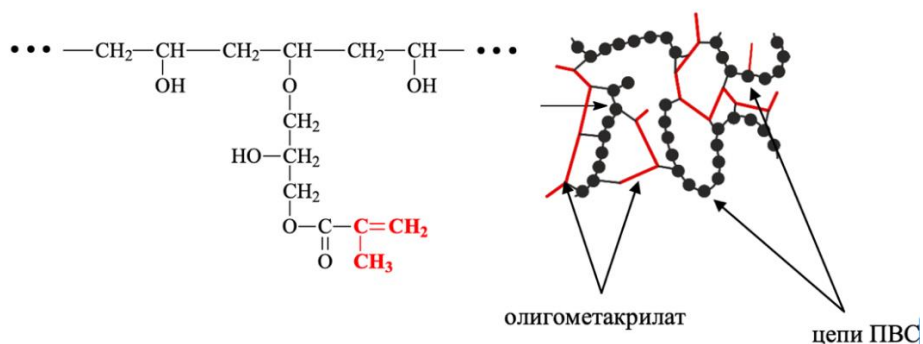


Рисунок 1 – Принципиальная схема сшивки акриловых производных ПВС

В этом случае удавалось получать термически стабильные гидрогели с приемлемыми для практического применения механическими свойствами в

растворах полимера с концентрацией порядка 4%. Пористость таких систем достигала 85-86%.

Однако с целью получения матриц с еще большей пористостью нами была изучена возможность использования нового комбинированного подхода, заключающегося на первой стадии в замораживании растворов поливинилового спирта с последующей лиофильной сушкой для формирования трехмерной пористой структуры, а на второй – сшивании при нагревании до 100°C, для чего перед замораживанием в исходный раствор вводился персульфат аммония. В этом случае фиксация структуры происходит за счет образования межмолекулярных сшивок в силу отрыва протона от CH_2 -группы ПВС и образования свободных радикалов.

Надо отметить, что использование пероксидисульфата аммония для термической сшивки ПВС было описано ранее, однако при получении «обычных» непористых систем их характеристики уступали аналогичным системам для фиксации структуры которых использовались бифункциональные сшивающие агенты, например, глутаровый альдегид. Совмещение же методов позволило получить качественно иные продукты.

На первом этапе производился поиск оптимальных условий, позволяющих получать целевые продукты с максимальным выходом при минимально возможном количестве используемого инициатора, минимальной температуре и времени нагрева образцов. Интервалы изменяемых параметров для полученных образцов составляли: концентрация ПВС 0,5÷10 мас.%, концентрация персульфата 5÷15 % от массы полимера, температура 70÷100°C, время выдержки в термощкафу от 15 минут до 1 часа.

В результате удалось получить сшитые системы даже при концентрации раствора всего 1%. Однако, такие системы не удовлетворяли искомым физико-механическим характеристикам. На следующем этапе проводилась оценка равновесного набухания полученных образцов. Полученные данные выборочно представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние условий получения

Концентрация раствора, %	Концентрация инициатора, %	Температура, °C	Время выдержки, мин	Равновесное набухание, мл/г
10	10	100	45	8,5 ± 0,6
7,5	10	100	45	12,4 ± 0,7
5	10	100	45	18,7 ± 1,4
2,5	10	100	45	25,1 ± 2,8
2,5	10	100	90	22,2 ± 3,1
2,5	15	100	45	24,8 ± 2,5
1	10	100	45	32,7 ± 4,1

При продолжительном тепловом воздействии наблюдалось снижение равновесной набухаемости, данный факт может быть связан как с изменением гидрофильности цепей сшитого полимера из-за окисления гидроксильных групп под воздействием избытка персульфата, так и изменением пористости системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-29-18039.

[1]. Castro V.A., Thrasher A.N., Healy M., Ott C.M., Pierson D.L. // *Microbial Ecology*. 2004; 47: 119-126. DOI: 10.1007/s00248-003-1030-y.

[2] M.G. Drozdova, R.A. Akasov, A.S. Golunova, A.A. Artyukhov, O.O. Udartseva, D.E. Lisovyy, M.I. Shtilman, E.A. Markvicheva // *Materials Science and Engineering: C*. — 2017. — Vol. 75. — 1075-1082 p.

УДК 66.081

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ УДАЛЕНИЯ
КИСЛЫХ ГАЗОВ ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА И БИОГАЗА МЕТОДОМ
МЕМБРАННО-АБСОРБЦИОННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В КАЧЕСТВЕ
АБСОРБЕНТА

Атласкин А.А., Атласкина М.Е., Крючков С.С.,

Воротынцев А.В., Воротынцев И.В.

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е.

Алексеева

г. Нижний Новгород, ул. Минина, д.24, email atlaskin@gmail.com

Очистка природного газа от сопутствующих примесей, в частности CO_2 и H_2S , является одной из основных задач, решаемых в большинстве технологических процессов подготовки природного газа. Эти примесные компоненты негативно влияют на качество добываемого газа и, как следствие, его рыночную стоимость. Присутствие CO_2 и H_2S в газовом потоке отрицательно влияет на теплотворную способность и создает ряд эксплуатационных проблем, таких как коррозия трубопровода, образование газовых гидратов и потери давления.

Ряд традиционных методов, таких как физическая и химическая сорбция, адсорбционные установки, показали свою эффективность в задачах удаления CO_2 и H_2S из природного газа. Хорошо известно, что каждый из этих процессов характеризуется уникальным набором преимуществ и недостатков с точки зрения их капитальных и эксплуатационных затрат, эффективности очистки, надежности, простоты эксплуатации и обслуживания, габаритности установки, воздействия на окружающую среду, устойчивости к загрязнителям и т.д. Из всех вышеупомянутых подходов удаление кислых газов с помощью аминов является доминирующей в этой промышленной отрасли. Помимо их неоспоримых технических возможностей, предпочтение химической абсорбции также обосновано тем, что этот процесс стал традиционным и успешно применяется в течение последних нескольких десятилетий в газовой промышленности. В целом, метод сорбции с использованием аминов имеет ряд недостатков, включая коррозию трубопроводов и оборудования, высокие инвестиционные затраты, потерю сорбирующего раствора из-за его деградации, а также потенциальные экологической угрозы.

В настоящем исследовании предложен гибридный метод – мембранно-абсорбционное газоразделение для удаления кислых газов из природного газа и биогаза. Этот метод разделения представляет собой комбинацию абсорбции газа жидким абсорбентом, размещенным на мембране, с дальнейшим переносом компонентов через мембрану. Кроме того, этот процесс обеспечивает разделение в объеме одного массообменного аппарата, а наличие системы мембрана-абсорбент позволяет достичь высоких показателей селективности благодаря высокой растворимости CO_2 и H_2S . При этом такой аппарат не требует подачи и/или отвода тепла, характеризуется масштабируемой конструкцией и может применяться как индивидуально, так и в качестве конечной стадии технологического маршрута.

Целью этой работы было определение влияния присутствия различных ионных жидкостей (как фтор-содержащих коммерчески-доступных ИЖ: $[\text{bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$, $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$, так и новой синтезированной ИЖ с апротонным гетероциклическим анионом без содержания фтора – $[\text{P}_{66614}][\text{Inda}]$) в составе сорбента на основе метилдиэтанолamina на эффективность процесса удаления кислых газов из метан-содержащих газовых смесей CH_4/CO_2 и $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{S}$ с содержанием метана 80 и 95 об.%, соответственно. В качестве газоразделительной мембрана была использована мембрана ПВТМС.

В ходе исследования была разработана и создана экспериментальная установка для оценки эффективности предложенного метода. При использовании имидазолиевых ионных жидкостей максимально достигнутая чистота метана в потоке ретентата составила 99.87 и 90.2 об.% (в случае $[\text{bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$) при удалении сероводорода (начальное содержание в смеси 5 об.%) и диоксида углерода (начальное содержание в смеси 20 об.%) соответственно. При использовании синтезированной ионной жидкости – $[\text{P}_{66614}][\text{Inda}]$ было достигнуто увеличение эффективности разделения. Таким образом была достигнута чистота метана 99.998 и 93.34 об.% при удалении сероводорода и диоксида углерода соответственно.

Представленные результаты получены в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (тема № FSWE-2020-0008, проект 0728-2020-0008).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ
РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ В МЕМБРАННОМ КАСКАДЕ ТИПА
«НЕПРЕРЫВНАЯ МЕМБРАННАЯ КОЛОННА» В СТАЦИОНАРНЫХ И
НЕСТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ РАБОТЫ

Атласкин А.А.¹, Трубянов М.М.¹,

Кириллов С.Ю.¹, Кириллов Ю.П.¹, Воротынцев И.В.^{1,2}

¹*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е.*

Алексеева

г. Нижний Новгород, ул. Минина, д.24, email atlaskin@gmail.com

²*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*

г. Москва, Миусская пл., д. 9

Постоянно растущие требования к характеристикам веществ, такие как качество, чистота и экологичность, непосредственно формируют тенденцию к разработке и созданию новых энергоэффективных методов и технологий очистки. Одним из таких подходов к очистке газов мембранным методом является концепция мембранного каскада типа «непрерывная мембранная колонна», которая повторяет традиционные ректификационные колонны в принципах разделения, где разделение газовой смеси осуществляется непрерывно, путем создания двух противоточных контуров, один из которых постоянно обогащается легкопроникающим компонентом через высокопроницаемую мембрану. Настоящее исследование посвящено детальной экспериментальной оценке различных конфигураций мембранного каскада (двухмодульный (ДМК) и трехмодульный (ТМК) каскад) в процессе газоразделения в стационарных и нестационарных условиях.

В работе экспериментальное исследование проводилось с использованием различных газовых смесей (сильно разбавленная смесь (N_2/C_2H_2) с содержанием C_2H_2 в качестве легкопроникающей примеси 1 об.% и смеси, близкой по составу к топочным газам ТЭЦ ($N_2/O_2/CO_2$ в соотношении 84/9,6/6,4 об.%)), состоящих из труднопроникающего основного компонента и легкопроникающих примесей. Разделение газовых смесей выполнялось с использованием кремнийорганических мембран МДК-3. Принципиальные схемы двух конфигураций экспериментальной установки, разработанной для оценки эффективности разделения газовых

смесей в различных режимах (стационарные и нестационарные условия работы), изучения поведения аппарата и сравнения двух конфигураций мембранных каскадов, схематически показаны на рис. 1.

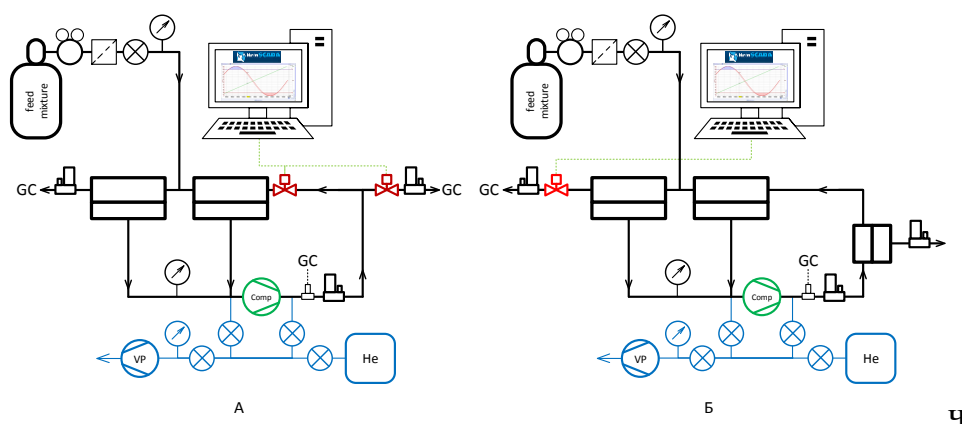


Рисунок 1 - Принципиальная схема экспериментальной установки для оценки эффективности разделения газовых смесей в двухмодульной (А) и трехмодульной (Б) конфигурациях мембранного каскада типа «непрерывная мембранная колонна» в процессе чередования безотборного режима с импульсными отборами.

В рамках исследования было показано, что для систем с невысокой селективностью и при малом отношении давлений в полостях мембранных модулей проведение процесса газоразделения в двухмодульной конфигурации каскада в стационарном и нестационарном режиме обеспечивает близкие по эффективности разделения результаты при условии одинаковой производительности обоих режимов. Важным лимитирующим фактором наряду с селективностью мембраны при работе колонны в нестационарном режиме является отношение давлений над и под мембраной, высокое значение которого должен обеспечивать вакуум-компрессор. Тем не менее, полученные результаты показывают, что динамика установления стационарного профиля концентрации в потоке, циркулирующем внутри аппарата, во время пускового периода или в процессе «релаксации» системы после импульсного отбора разделяемых компонентов позволяет кратковременно достигать более высоких степеней концентрирования в аппарате за счет «возмущения» стационарного состояния и временного увеличения движущей силы процесса. В данном случае увеличение предельного разделительного эффекта можно обеспечить с учетом снижения производительности процесса.

Для систем с высокой селективностью (на примере смеси азот/ацетилен) показана возможность значительного увеличения разделительного эффекта (более эффективного удаления легкопроникающего компонента) в трехмодульной конфигурации мембранного каскада,

работающего в режиме импульсного отбора из секции извлечения, по сравнению со стационарным режимом при сохранении производительности процесса. Эффект увеличения степени разделения в нестационарном режиме возрастает в области малых производительностей, что в особенности применимо для процессов глубокой очистки газов, где важна высокая степень разделения и минимальные потери очищаемого вещества, при этом производительность не является лимитирующим фактором. Важное значение для достижения более высокого прироста фактора разделения в секции извлечения колонны в нестационарном режиме по сравнению со стационарным также имеет величина отношения давлений над и под мембраной.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-38-20163

УДК 66.081

КОМПЛЕКСНАЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА
ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТОДА МЕМБРАННО-АБСОРБЦИОННОГО
ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ В ЗАДАЧАХ ВЫДЕЛЕНИЯ АММИАКА ПОСЛЕ
ПРОЦЕССА ГАБЕРА

Атласкин А.А., Крючков С.С., Атласкина М.Е., Смородин К.А., Зарубин
Д.М., Петухов А.Н., Воротынцев И.В.

Нижегородский государственный технический университет

им. Р.Е. Алексеева

г. Нижний Новгород, ул. Минина, д.24, email atlaskin@gmail.com

Одним из наиболее важных и широко производимых неорганических веществ является аммиак, объемы годового производства которого составляют более 200 миллионов тонн. Технология синтеза аммиака остается неизменной в своих основных принципах с момента ее изобретения в 1909 году, а традиционный способ получения аммиака - процесс Габера-Боша, в технологическом маршруте которого, полученный аммиак выделяется из реакционной смеси путем конденсации. Такой подход не обеспечивают достаточного разделения и требуют значительного охлаждения, более того, это выгодно только для крупномасштабного производства.

В настоящем исследовании предложен гибридный метод – мембранно-абсорбционное газоразделение (МАГ) для выделения аммиака из газовых смесей, содержащих такие примеси как азот и водород (сопутствующие примеси в процессе Габера). Этот метод разделения представляет собой комбинацию абсорбции газа жидкостью, размещенной на мембране, с дальнейшим переносом компонентов через мембрану. Кроме того, этот процесс обеспечивает разделение в объеме одного массообменного аппарата, а наличие системы мембрана-абсорбент позволяет достичь высоких показателей селективности благодаря высокой растворимости аммиака в сорбенте. При этом такой аппарат не требует подачи и/или отвода тепла, характеризуется масштабируемой конструкцией и может применяться как индивидуально, так и в качестве конечной стадии технологического маршрута.

По результатам настоящего исследования был выполнен подбор наиболее эффективных абсорбентов для задач выделения аммиака (характеризующихся наибольшей сорбционной емкостью по аммиаку). Среди 36 рассмотренных абсорбентов были выбраны три наиболее перспективных глубоких эвтектических растворителя (DES) на основе тиоцианата аммония: $\text{NH}_4\text{SCN}:\text{G}$, $\text{NH}_4\text{SCN}:\text{EG}$, $\text{NH}_4\text{SCN}:\text{U}$ с сорбционными емкостями по аммиаку 176.4, 168.4, 146.3 г кг⁻¹ соответственно. Кроме этих

материалов был также выбран DES, ранее рассмотренный нашей группой, на основе ионной жидкости [bmim][MeSO₃]:U с сорбционной емкостью по аммиаку 9.35 г кг⁻¹.

Также был выполнен скрининг полимерных газоразделительных мембран с целью выбора мембраны, способной сохранять свои газотранспортные свойства в присутствии аммиака в течении долго времени. Среди коммерчески-доступных материалов наиболее перспективной газоразделительной мембранной оказалась мембрана из поливинилтриметилсилана.

Для оценки эффективности предложенного метода для выделения аммиака – мембранно-абсорбционное газоразделение была спроектирована и создана экспериментальная установка и мембранно-абсорбционный модуль. Для оценки эффективности разделения газовой смеси установка была сопряжена с аналитической системой на базе газового хроматографа с гелий-разрядным импульсным детектором и двумя детекторами по теплопроводности. Для задачи анализа аммиак-содержащей системы была использована специально-разработанная схема с обратной продувкой гелием для удаления аммиака во время первичного анализа.

В ходе экспериментальной оценки предложенного метода (в зависимости от величины потока рецикла) было установлено, что предельный разделительный эффект достигается при использовании сорбента с наибольшей сорбционной емкостью по аммиаку - NH₄SCN:G (содержание майка в потоке пермеата составляет 98.96 об.%) при этом с ростом рециркулируемого потока происходит резкое снижение эффективности разделения. С учетом такого поведения системы, наиболее перспективными сорбентами являются NH₄SCN:U и NH₄SCN:EG. Первый продемонстрировал наиболее стабильную эффективность разделения. При его использовании разброс значений содержания аммиака в потоке пермеата не превышает 1.1 об.%, а при наибольшем значении потока рецикла (200 см³ мин⁻¹) содержание аммиака в пермеата составило 98.42 об.%. Второй продемонстрировал наиболее эффективное выделение аммиака при максимальном значении потока рецикла – 98.7 об.%. Исходя из результатов экспериментальной оценки эффективности мембранного-абсорбционного газоразделения можно сделать вывод о перспективности этого метода для задач выделения аммиака. Важно отметить, что разделение смеси в этом случае происходит в одну стадию в объеме одного разделительного аппарата.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 17-79-20286.

УДК 66.08

КИНЕТИКА НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ПОЛИПРОПИЛЕНА С НОВЫМ НУКЛЕАТОРОМБалькаев Д.А.^{1,2}, Ларионов И.С.¹, Амирова Л.М.¹¹ *Казанский национальный исследовательский технический университет**– КАИ им. А.Н. Туполева, г. Казань, ул. К.Маркса, д.10*² *Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, ул.**Кремлевская, д.18**e-mail: dinar.balkaev@yandex.ru*

Полипропилен применяется в различных областях промышленности (упаковка 41%, автомобилестроение 25%, строительство 10%, электротехника 8% и другие предметы повседневного пользования 16%); для дальнейшего увеличения объемов производства нефтехимической промышленности необходимо создание новых марок полипропилена со специальными свойствами. Одним из способов модификации базовых полимеров является введение функциональных добавок. Важнейшая добавка для улучшения ряда эксплуатационных свойств полипропилена – нуклеатор.

Нуклеирующий агент способный конкурировать с представленными на рынке аналогами должен обладать в первую очередь высокой эффективностью при низкой стоимости. В рамках данного исследования использован в качестве нуклеатора кальциевый комплекс 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты. Установление влияния нуклеаторов на процессы неизотермической кристаллизации полипропилена позволит выработать рекомендации для выбора оптимальных условий переработки базового полипропилена в материалы с заданными физико-механическими свойствами для дальнейшего производства изделий.

Применение кинетических моделей неизотермической кристаллизации полипропилена в присутствии нуклеаторов позволяет выработать критерии оценки эффективности нуклеирующих добавок разного состава.

Термограммы плавления и кристаллизации для образцов полипропилена были получены с применением метода дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе NETZCH DSC 214 Polyma. Кривые зависимости теплового потока от температуры зарегистрированы в атмосфере азота в интервале температур от 25 до 250 °С при скорости нагрева 10 К/мин и потоке защитного газа (азота) 60 мл/мин, для измерения использовались алюминиевые тигли объемом 25 мкл. Термограммы кристаллизации полипропилена в отсутствие и в присутствии нуклеаторов были зарегистрированы при различных скоростях охлаждения (1, 5, 10, 15, 20, 40 К/мин) в интервале температур от 200 до 50°С, в атмосфере азота.

По результатам проведенных измерений изучено влияния кальциевых солей ОЭДФ на процессы кристаллизации полипропилена и проведено моделирование неизотермической кристаллизации полипропилена по математическим моделям Аврами, Жозерни, Озавы и Накамуры.

Все из представленных в работе нуклеаторов смещают процесс кристаллизации полипропилена в область более высоких температур и ускоряют процесс кристаллизации. Наилучшим образом процессы неизотермической кристаллизации во всех изученных системах удалось описать с помощью модели Накамуры, однако, выработанный в работе подход аппроксимации зависимостей кинетических параметров, входящих в уравнение Аврами, от скорости охлаждения представляется вполне перспективным, при лучшем подборе аппроксимирующих функций.

Результаты моделирования позволяют оценить нуклеирующую способность разрабатываемых добавок. Установленные закономерности влияния кальциевых комплексов 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты (ОЭДФ) на теплофизические свойства полипропилена позволят выработать рекомендации для технологии получения новых нуклеирующих добавок. Систематизация совокупности полученных данных в результате исследования позволяет сформулировать перспективы дальнейшего развития в разработках нуклеаторов и внедрения их в промышленность.

Благодарность: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90116

РАЗРАБОТКА ДАТЧИКА ЦИЛИНДРИЧЕСКОГО ТИПА ДЛЯ
ПРИЕМА ЯМР СИГНАЛА В НИЗКОПОЛЕВОМ МАЛОГАБАРИТНОМ
ТРАВМАТОЛОГИЧЕСКОМ ТОМОГРАФЕ С ПОЛЕМ 0.4 ТЛ

Баязитов А.А.¹, Фаттахов Я.В.¹, Фахрутдинов А.Р.¹, Шагалов В.А.¹,
Абдулганиева Д.И.², Шакиров И.К.³, Даутов О.Ш.³

¹ *Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ
Казанский научный центр РАН
Россия, 420029, Казань, Сибирский тракт, 10/7
e-mail: bayazitov.alfis@kfti.knc.ru*

² *Казанский государственный медицинский университет
420012, ПФО, г.Казань, ул. Бутлерова, 49*

³ *Казанский национальный исследовательский технический университет –
КАИ им. А. Н. Туполева
420111, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 10*

Работа посвящена разработке приемно-передающего датчика для специализированных малогабаритных магнитно-резонансных низкочастотных томографов. При разработке датчика для данных типов томографов учитывались особенности малого размера зазора между полюсами магнита, размер датчика не превышает 206 мм, рабочая область датчика – сфера диаметром 150 мм. В состав датчика входит приемный контур, передающий контур, внешний экран. Элементы датчика располагаются на малых расстояниях друг от друга из-за малости зазора магнита, что в свою очередь приводит к влиянию одного элемента на другой. При разработке и настройке учитывалось их расположение относительно друг друга. Также в работе приводится анализ однородности поля и добротности приемного контура и возможности их улучшения. Так как добротность приемного контура оказывает существенное влияние на качество получаемых изображений, важно сохранить её на высоком уровне при помещении датчика в магнит. Рассмотрена роль экрана на уменьшение влияния полюсов магнита. В работе приведены результаты измерения распределения магнитного поля приемного датчика и настройки его однородности. Получены изображения кисти руки и колена, отвечающие диагностическим требованиям.

УДК 544.03

ПОЛУЧЕНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ
ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ В
МИКРОФЛЮИДНЫХ УСТРОЙСТВАХ

Безруков А.Н., Васильев М.А., Литвинова Е., Тонкушина Т.Н.

Казанский национальный исследовательский технологический

университет

г. Казань, ул. К. Маркса, 68, email artem_bezrukov@kstu.ru

Микрофлюидика – междисциплинарная область исследований, изучающая потоки жидкостей в микроканалах шириной от нескольких микрон до 1 мм. Микрофлюидные устройства позволяют синтезировать высокоорганизованные системы, находящие все большее применение в различных областях, таких как получение компонентов для адресной доставки лекарственных средств.

В работе рассматривается получение супрамолекулярных систем на основе природных и синтетических полимеров (гидроксиэтилцеллюлозы, полиакриловой кислоты, полидиаллилдиметиламмоний хлорида) и поверхностно-активных веществ (додецилсульфата натрия, цетилтриметиламмоний бромида) в микрофлюидных устройствах с характерным размером каналов 100-300 мкм (рис. 1).

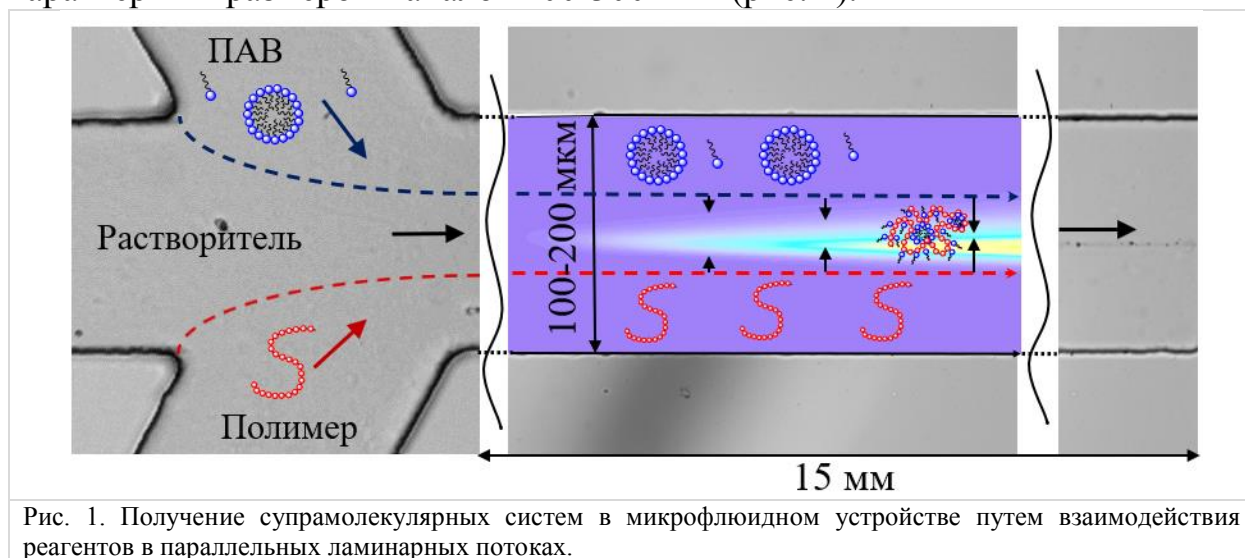


Рис. 1. Получение супрамолекулярных систем в микрофлюидном устройстве путем взаимодействия реагентов в параллельных ламинарных потоках.

Методом фокусировки потока получены комплексы полиакриловой кислоты и цетилтриметиламмоний бромида с гидродинамическим радиусом 100-300 нм. Получены частицы гидроксиэтилцеллюлозы с гидродинамическим радиусом 300-400 нм путем взаимодействия со сшивающим агентом – хлоридом кальция. Анализ размеров и полидисперсности образцов комплексов показал, что синтез частиц полимеров и ПАВ в микрофлюидных устройствах позволяет получать частицы с более узким распределением по размерам по сравнению с макроскопическими методами.

УДК 66.081.6:678.5-9

ПРЯМОЕ ФТОРИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Белов Н.А.^{1,2}, Алентьев А.Ю.^{1,2}, Пашкевич Д.А.^{2,3}, Иванов А.А.²,
Дурбаева С.К.², Зайцева А.С.², Богданова Ю.Г.⁴, Кантаев А.А.²

¹ *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,*
г. Москва, Ленинский проспект, д. 29 email belov@ips.ac.ru

² *Томский политехнический университет,*
г. Томск, проспект Ленина, д. 30

³ *Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,*
г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29

⁴ *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,*
г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Фтор-содержащие полимеры и олигомеры представляют интерес как для научных, так и для прикладных исследований благодаря комбинации уникальных свойств: термическая стабильность и химическая резистентность, антифрикционные свойства, индифферентность к природным тканям и жидкостям. Внедрение атомов фтора в структуру полимера можно осуществить на стадии синтеза мономеров с последующей их полимеризацией, химической модификацией полимеров по функциональным группам и плазмохимической обработкой в присутствии фторсодержащих низкомолекулярных веществ. Среди этих методов прямое фторирование можно рассматривать как относительно простой способ поверхностной и объемной модификации.

Элементный фтор может реагировать из газовой фазы в смеси с инертным газом (гелий, азот, аргон) и из жидкой фазы (трифторхлорметан, перфтордекалин). Прямое фторирование может проводиться при пониженной и комнатной температурах, не требует инициаторов и катализаторов, позволяет модифицировать изделия в различных формах. Реагенты и продукты реакции могут быть переведены в твердую фазу и нейтрализованы. Основными реакциями взаимодействия элементарного фтора с макромолекулами полимеров является замещение водорода на фтор в алифатических и ароматических группах, насыщение непредельных связей, разрыв связей C-Si, C-N, >C=O. Напротив, связи C-O, C-C в умеренных режимах фторирования можно считать устойчивыми к воздействию элементарного фтора. Такой набор реакций позволяет кардинальным образом изменить химический состав, структуру поверхности и поверхностного слоя полимерного материала и, в свою очередь, их физико-химические свойства.

Добавление атомов фтора уменьшает поверхностную энергию, что положительно сказывается на трибологических (полиграфическая резина) и антибактериальных (текстильные материалы) свойствах. Наличие C-F связей в структуре фторированного слоя полимера улучшает диэлектрические характеристики (изоляция электрических кабелей), устойчивость к агрессивным средам (полиграфическая резина, мембранные материалы). Немаловажным результатом фторирования зачастую является компактизация фторированного поверхностного слоя, что отражается в резком снижении проницаемости низкомолекулярных веществ (газов, паров и жидкостей) через полимерные изделия, что может быть использовано для улучшения свойств полимерных упаковочных материалов (кислородопроницаемость), тары для хранения топлива (топливопроницаемость), полиграфической резины (уменьшение ее набухания и скорости вымывания пластификаторов). Снижение проницаемости газов для полимерных мембран после прямого фторирования, однако, сопровождается повышением селективности разделения, что делает их привлекательными для разделения пар газов He-CH_4 , He-H_2 , $\text{N}_2\text{-CH}_4$, $\text{CO}_2\text{-CH}_4$. Также интерес представляют протон-проводящие полимерные материалы, которые зачастую являются перфторированными полимерами (Nafion, Aquivion). Одним из способов их получения может быть глубокое прямое фторирование промышленных полимеров с кислотными группами.

Исчерпывающее прямое фторирование представляет интерес в первую очередь для синтеза низкомолекулярных веществ, однако, может быть эффективно применено и для получения глубоко фторированных олигомеров и полимеров. Такой способ востребован для синтеза фторсодержащих продуктов с низкой температурой замерзания, высокой термостойкостью в сочетании с повышенными трибологическими свойствами, представляющих собой перфторированные простые полиэферы на основе полиэтиленгликоля, полипропиленгликоля, полиметиленгликоля и их сополимеров.

В обзорном докладе планируется осветить эти и другие аспекты прямого фторирования, особое внимание уделив полимерам мембранного назначения.

Работа поддержана Российским научным фондом (грант 18-19-00258) и Министерством науки и высшего образования (грант FSWW-2020-0020).

УДК 544.773.42

ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ СУСПЕНЗИЙ
НАНОАЛМАЗОВ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА В
ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНЕ.

Белоусов С.И.¹, Кузнецов Н.М.¹, Вдовиченко А.В.^{1,2}, Чвалун С.Н.^{1,2},
Вуль А.Я.³

¹НИЦ «Курчатовский институт»,

²ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН,

³ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН

Москва, 123182, пл. Академика Курчатова, д. 1, email: [ser-](mailto:serbell@gmail.com)

[bell@gmail.com](mailto:serbell@gmail.com)

Наноалмазы детонационного синтеза (ДНА) - углеродные материалы, используются в биомедицине, покрытиях, композитах, мембранах и др. за счет уникальной комбинации физико-химических свойств. ДНА обладают высокой твердостью, наноразмерностью, теплопроводностью, химической стабильностью, низкой токсичностью, биосовместимостью и др. В зависимости от метода очистки и модификации, возможно получение частиц с различным химическим составом поверхностных групп. Одно из наиболее ярких потенциальных применений ДНА, использование их в качестве дисперсионной фазы в электрореологических жидкостях (ЭРЖ). ЭРЖ - суспензии, состоят из жидкой диэлектрической среды и легко поляризуемых частиц наполнителя. ЭРЖ обратимо изменяют реологическое поведение в электрическом поле - возрастает упругая составляющая, появляется предел текучести. Эффект обусловлен поляризацией частиц дисперсной фазы, с образованием колончатых структур.

В докладе представлены результаты, обнаруженного нами электрореологического эффекта для суспензий ДНА в низкомолекулярном полидиметилсилоксане (ПДМС). Обсуждаются вопросы природы эффекта, в зависимости от химического состава поверхностных групп, влияния размера частиц ДНА, концентрации наполнителя, их электрофизических характеристик и структурной организации. Показана перспективность практического применения ДНА в качестве наполнителя для ЭРЖ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-19117 мк.

ИЗУЧЕНИЕ ПРИНЦИПОВ СТРУКТУРИРОВАНИЯ СЛОИСТЫХ
АЛЮМОСИЛИКАТОВ В ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНЕ ПОД
ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Белоусов С.И.,¹ Кузнецов Н.М.,¹ Бакиров А.В.^{1,2}, Чвалун С.Н.^{1,2}

¹ НИЦ «Курчатовский институт»,

² ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН

Москва, 123182, пл. Академика Курчатова, д.1, serbell@gmail.com

Электрореологические жидкости (ЭРЖ) способны быстро и обратимо изменять свои реологические свойства под действием электрического поля и представляют собой суспензии легкополяризуемых частиц в диэлектрической среде. Механизм такого поведения заключается в формировании колончатых структур из частиц дисперсной фазы под действием электрического поля. Частицы с высоким характеристическим отношением представляют интерес в качестве наполнителей для ЭРЖ. За счет большой длины при малой толщине такие частицы формируют перколяционную сетку при концентрации частиц составляющей единицы масс.%. Прочность формируемой сетки зависит от различных факторов, в частности электрофизических характеристик среды и частиц, размеров, формы, природы и концентрации дисперсной фазы, но также и от структурной организации наполнителя как вне, так и под действием электрического поля. В случае индивидуальных частиц с высоким характеристическим отношением ориентация особенно важна, и находит свое отражение и в электрореологическом поведении суспензий.

Исследование кинетики процессов структурирования и упорядоченности течения суспензий в электрическом поле при сдвиговых нагрузках, превышающих предел текучести материалов, является важной научной задачей и позволит получить более полное представление о реологическом поведении ЭРЖ. В работе исследованы суспензии слоистых алюмосиликатов - модифицированные монтмориллониты, галлуазит, в полидиметилсилоксане при концентрации <8 масс.%. Разработаны подходы к изучению процессов структурной организации частиц в жидкой дисперсионной среде под действием электрического поля методом рассеяния рентгеновских лучей. Оценена возможность изучения процессов кинетики структурирования частиц и динамики сдвигового течения в зависимости от концентрации и напряженности электрического поля.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 18-03-00078 А.

УДК 547.514.72 + 542.952.6

ПОРИСТЫЕ И МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НОРБОРНЕНОВ

Бермешев М.В., Алентьев Д.А., Старанникова Л.Э.,

Ямпольский Ю.П., Финкельштейн Е.Ш.

*Институт нефтехимического синтеза им.**А.В.Топчиева РАН, Москва**г. Москва, Ленинский проспект, д 29, email: bmv@ips.ac.ru*

В настоящее время разработка и синтез новых пористых и мембранных материалов становится все более актуальной задачей ввиду быстрого развития технологий и ужесточения экологических требований. Очевидными и основными требованиями к мономерам для создания таких материалов являются: синтетическая доступность, возможность синтеза широкого набора структур и высокая полимеризационная активность. Одним из перспективных классов мономеров для этих целей являются бициклические мономеры норборненового типа. Этот класс мономеров является уникальным по нескольким причинам. Во-первых, норборнены обладают необычной способностью полимеризоваться по разным механизмам, приводящим к полимерам с различной структурой основных цепей и, как следствие, с различными свойствами. Во-вторых, химия замещённых норборненов богата и разнообразна, что позволяет вводить в мономерное звено до четырех заместителей и существенно варьировать их природу. Все это открывает широкие возможности для направленного дизайна полимеров с заданными свойствами.

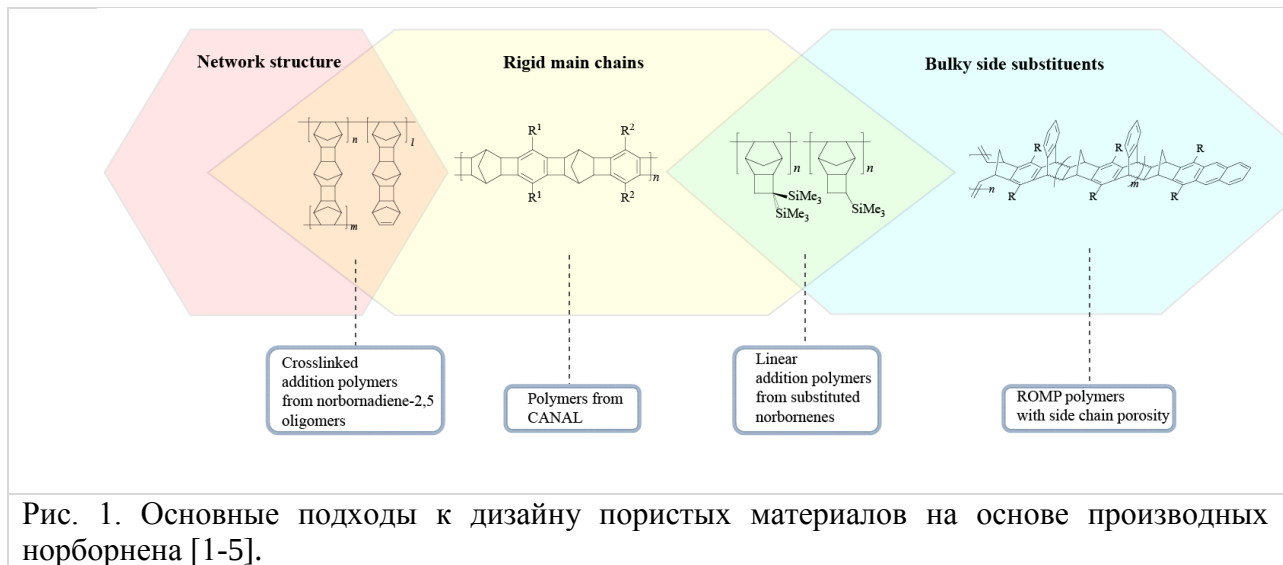


Рис. 1. Основные подходы к дизайну пористых материалов на основе производных норборнена [1-5].

В докладе будет рассмотрены последние достижения в направленном синтезе мембранных материалов и пористых материалов на основе производных норборнена (рис. 1).

Работа выполнена при частичной поддержке: Российского научного фонда (грант РФФ №20-13-00428, часть по синтезу и полимеризации замещенных норборнендикарбоксиимидов), гранта Президента РФ №МД-1818.2020.3 (аддитивная полимеризация норборнена на Pd(0)-катализаторах), гранта РФФИ №19-08-00362 (аддитивная полимеризация 5-алкил-2-норборненов).

1. M.V. Bermeshev, P.P. Chapala, Addition polymerization of functionalized norbornenes as a powerful tool for assembling molecular moieties of new polymers with versatile properties, *Prog. Polym. Sci.* 84 (2018) 1-46.
2. D.A. Alentiev, D.M. Dzhabaridze, N.N. Gavrilova, V.P. Shantarovich, E.V. Kiseleva, M.A. Topchiy, A.F. Asachenko, P.S. Griбанov, M.S. Nechaev, S.A. Legkov, G.N. Bondarenko, M.V. Bermeshev, Microporous Materials Based on Norbornadiene-Based Cross-Linked Polymers, *Polymers* 10(12) (2018) 1382.
3. H.W.H. Lai, F.M. Benedetti, Z. Jin, Y.C. Teo, A.X. Wu, M.G. De Angelis, Z.P. Smith, Y. Xia, Tuning the Molecular Weights, Chain Packing, and Gas-Transport Properties of CANAL Ladder Polymers by Short Alkyl Substitutions, *Macromolecules* 52(16) (2019) 6294-6302.
4. Y. He, F.M. Benedetti, S. Lin, C. Liu, Y. Zhao, H.-Z. Ye, T. Van Voorhis, M.G. De Angelis, T.M. Swager, Z.P. Smith, Polymers with Side Chain Porosity for Ultrapervious and Plasticization Resistant Materials for Gas Separations, *Adv. Mater.* 31 (2019), 1807871.
5. E. Finkelshtein, M. Gringolts, M. Bermeshev, P. Chapala, Y. Rogan, Polynorbornenes, in: Y. Yampolskii, E. Finkelshtein (Eds.), *Membrane Materials for Gas and Vapor Separation*, John Wiley & Sons, Ltd 2017, pp. 143-221. doi:10.1002/9781119112747.ch6

УДК 544.7

МЕТОД СМАЧИВАНИЯ В ИССЛЕДОВАНИЯХ ПОВЕРХНОСТНЫХ
СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕБогданова Ю.Г., Должикова В.Д.*МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет**119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3, email: yulibogd@yandex.ru*

Смачивание является чувствительным и информативным методом исследования поверхностных свойств твердых тел. Теоретический анализ экспериментальных данных по смачиванию полимеров даёт возможность определить энергетические характеристики поверхности полимерных плёнок, контактирующих с воздухом (удельная свободная поверхностная энергия) и жидкими средами (межфазная энергия полимер/жидкость).

В докладе представлены разработанные нами новые подходы, с помощью которых на основании этих характеристик можно оптимизировать выбор полимера при решении конкретных практических задач, и обозначены проблемы, связанные с прогнозом перспектив использования полимеров:

(1) обсуждаются результаты сопоставления прогноза гемосовместимости полимеров на основании величин удельной свободной поверхностной энергии и межфазной энергии полимер/вода с данными биомедицинских тестов;

(2) представлен подход к прогнозу адгезионных свойств полимерных пленок к полярным и неполярным твёрдым субстратам с использованием величин межфазной энергии полимер/модельная жидкость;

(3) продемонстрирована возможность прогноза проницаемости полимерных мембран по отношению к газам и жидкостям на основании величин дисперсионной составляющей удельной свободной поверхностной энергии пленок высокопроницаемых полимеров и изотерм напряжения смачивания.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы АААА-А16-116030250108-3.

СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ ЭПОКСИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ

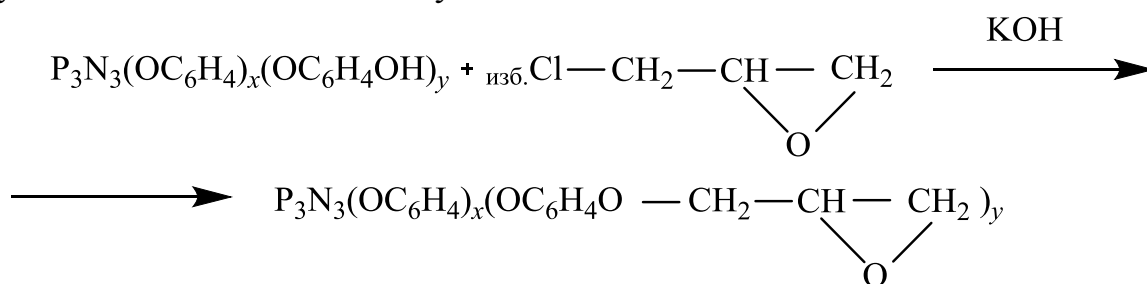
Борносуз Н.В., Биличенко Ю.В., Олихова Ю.В.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И.**Менделеева**г. Москва, Миусская пл., д. 9, email natashabornosuz@gmail.com*

Эпоксидные олигомеры являются основой для создания широкого спектра материалов различного функционального назначения. Их применение обусловлено возможностью получения безусадочных материалов с высокой прочностью и химической стойкостью. Вместе с тем, для некоторых применений необходимо повышение теплостойкости отвержденных эпоксидных материалов.

Известно применение для этих целей элементоорганических, в частности кремнийорганических, соединений [1]. Перспективным классом модификаторов следует считать циклофосфазены, содержащие функциональные группы, способные вступать в химическое взаимодействие с компонентами эпоксидной композиции [2].

В данной работе для придания эпоксидной композиции на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 и ароматического аминного отвердителя (АО) повышенной теплостойкости применяли эпоксисодержащий циаллофосфазен (ЭФ) – продукт эпоксидирования гидрокси-м-феноксифеноксциклотрифосфазенов [3] в избытке эпихлоргидрина в присутствии КОН за 1 ч по следующей схеме:



где $x = 2 \div 4$, $x + y = 6$.

ЭФ характеризуется синглетом на ЯМР ^{31}P -спектре при 9,8 м. д., который соответствует гексаарилоксициклотрифосфазенам. MALDI-TOF масс-спектр олигоэпоксифосфазена содержит сигналы трех основных олигомеров: пики при $m/z = 909$ и $m/z = 838$ относятся к гекса-замещенным производным циклотрифосфазенам содержащим соответственно три и две эпоксидные группы, а также незначительные по интенсивности пики при $m/z = 1598$ относят к олигомерам, состоящим из соединенных диоксифениленовыми радикалами двух тримерных эпоксифосфазенов.

Проведено отверждение ЭФ выбранным отвердителем. Компоненты совмещали при температуре 55-60 °С и механическом перемешивании. Отверждение проводили по ступенчатому температурно-временному режиму: 4 ч при 100 °С и 8 ч при 140 °С. Исходную эпоксидную композицию (ЭД-20 + АО), а также композиции, модифицированные 10-30 мас. % ЭФ, получали аналогичным образом.

Для определения температур стеклования, характеризующих теплостойкость отвержденных композиций, были проведены исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследования осуществляли на анализаторе DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH) в сканирующем режиме при скорости нагрева 10 °С/мин, в атмосфере азота (20 мл/мин).

Было установлено, что температура стеклования ЭФ, отвержденного АО, составляет 62,4 °С; у исходной композиции этот параметр равен 56,8 °С, а у эпоксидной композиции, содержащей 20 мас. % ЭФ, – 76,1 °С, т.е. наблюдается синергический эффект при введении эпоксициклофосфазена.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена возможность повышения теплостойкости эпоксидных материалов путем их модификации циклофосфазеном, содержащим эпоксидную группу и способным встраиваться в сетчатую структуру при отверждении.

Список литературы:

1. Акопова Т.А., Олихова Ю.В., Осипчик В.С. Изучение процесса отверждения модифицированных эпоксисодержащим силсесквиоксаном эпоксиаминных связующих термоаналитическими методами // Клеи. Герметики. Технологии. 2014. № 11. С. 22-26.
2. Онучин Д.В., Сиротин И.С., Павлова Г.А., Филатов С.Н., Киреев В.В., Кербер М.Л., Горбунова И.Ю. Особенности отверждения дианового эпоксидного олигомера, модифицированного эпоксифосфазеном // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2018. Т. 60. № 2. С. 134-139.
3. Bilichenko Y.V. Oligomeric Hydroxyaryloxycyclotriphosphazenes with Decreased Functionality Based on Resorcinol / Y.V. Bilichenko, Duong Thien Nguyena, V. V. Kireeva et al. // Polymer Science, Series B. 2020. V.62. № 4. P. 343-349.

СУБМИКРОКАПСУЛЫ ИЗ БИОСОВМЕСТИМЫХ
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ДОЦЕТАКСЕЛА

Букреева Т.В.^{1,2}, Ванцян М.А.¹, Посыпанова Г.А.¹, Бородина Т.Н.²,
Трушина Д.Б.^{2,3}

¹НИИ «Курчатовский институт» г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1, email
Bukreeva_TV@nrcki.ru

²ФНИИ «Кристаллография и фотоника» РАН г. Москва, Ленинский просп., д. 59

³Первый МГМУ имени И.М. Сеченова, г. Москва, ул. Трубецкая, д. 8, стр. 2

Для повышения эффективности противораковых препаратов, селективности их действия и снижения побочных эффектов необходима разработка новых систем направленной доставки противоопухолевых агентов. Перспективным подходом является инкапсулирование препарата и модификация поверхности капсул векторной молекулой, селективно связывающейся с рецепторами раковых клеток.

В настоящей работе для создания капсул использовали методику послойной адсорбции полиэлектролитов (“layer-by-layer”) с последующей термоусадкой многослойной оболочки. На субмикрочастицах карбоната кальция последовательно адсорбировали поли-L-аргинин и сульфат декстрана из водных растворов. После растворения ядер с помощью ЭДТА капсулы инкубировали 1 ч при температуре 90°C. В результате средний диаметр капсул снизился с ≈ 500 до ≈ 300 нм.

Доцетаксел практически не растворим в воде, его включали в капсулы адсорбцией из раствора в ДМСО. Варьировали длительность выдержки капсул в растворе и массу добавляемого вещества. Различий в результатах для интактных и предварительно термоусаживаемых капсул не наблюдалось. Для обоих типов капсул увеличение длительности инкубирования в растворе доцетаксела от 3 до 17 ч приводит к повышению загрузки на 14-20 %. Увеличение длительности до 23 ч приводит к увеличению загрузки на 25-32 %, и становится заметна разница между интактными капсулами и термоусаживаемыми: эффективность загрузки термоусаживаемых капсул ниже, что может быть связано с уплотнением оболочки под воздействием температуры. При сравнении результатов определения загрузки методами спектрофотометрии и ВЭЖХ существенного расхождения не наблюдалось.

Для обеспечения адресной доставки капсул на их поверхности адсорбировали конъюгат плюроника F127 с фолиевой кислотой, который синтезировали этерификацией полиэфира карбодиимидным методом. Предварительные результаты экспериментов *in vitro* по выживаемости клеток цервикальной карциномы линии HeLa показали, что эффективность полученных адресных капсул с доцетакселом сопоставима со свободным препаратом.

Работа выполнена при финансовой поддержке НИИ «Курчатовский институт», приказ № 1362 от 25.06.2019 г.

УДК 544.174.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ГИДРАТНОЙ ОБОЛОЧКИ
ПРОФЛАВИНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ С ПОМОЩЬЮ
НЕСТАЦИОНАРНОЙ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ¹

Бучельников А.С., Леонтьева С.В., Костюков В.В., Веляев Ю.О.

Севастопольский государственный университет

г. Севастополь, ул. Университетская, д. 33, email asbuchelnikov@sevsu.ru

Профлавин (3,6-диаминоакридин) является ароматическим соединением относительного простого строения с планарной структурой (см. рис. 1). Молекула профлавиона и ее производные достаточно легко образуют нековалентные комплексы с другими ароматическими соединениями в водном растворе, стабилизированные ван-дер-ваальсовскими взаимодействиями. Профлавин является неспецифическим ДНК-интеркалятором. Водный раствор гидрохлорида 3,6-диаминоакридина с концентрацией порядка нескольких мг/мл имеет четко выраженный максимум в видимой области оптического спектра (444 нм; рис. 2). В силу перечисленных свойств профлавин часто используют в качестве модельного соединения при изучении межмолекулярного комплексообразования в растворе. Поэтому важно понимать и представлять все аспекты поведения профлавиона в растворе. Наша работа посвящена установлению структуры сольватной оболочки профлавиона в водной среде.

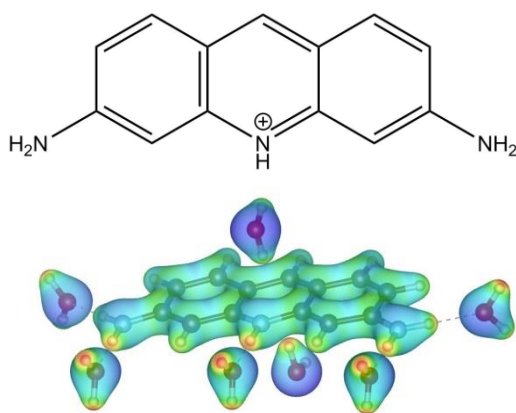


Рис. 1. Вверху: Структурная формула профлавиона; внизу: наиболее вероятная пространственная структура гидратной оболочки профлавиона.

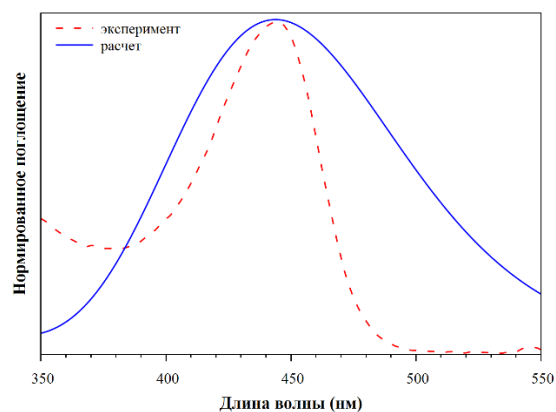


Рис. 2. Электронные спектры профлавиона: экспериментальный и рассчитанный с помощью нестационарной теории функционала плотности.

Известно, что методы нестационарной теории функционала плотности позволяют рассчитывать электронные спектры поглощения молекул. В качестве рабочей гипотезы была выдвинута идея о том, что совпадение экспериментального электронного спектра профлавиона с теоретическим,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Севастопольского государственного университета (грант №44/06-31).

полученным, в свою очередь, с учетом явного задания воды в окрестности профлавина, укажет на то, что данная пространственная конфигурация гидратной оболочки наиболее вероятна.

Работа состояла в переборе различных вариантов водного окружения молекулы профлавина и расчете электронного спектра профлавина с помощью программы Gaussian 16. Условием окончания поиска являлось совпадение максимума поглощения теоретического спектра с экспериментальным.

Вначале был рассчитан спектр одной молекулы профлавина. Максимум теоретического спектра составил 403 нм. Вариация уровня теории и базисных наборов не привели к существенному улучшению результата (пик сместился в область больших длин волн на несколько нанометров). Затем в рассмотрение включили пять молекул воды, каждая из которых находится в плоскости хромофора профлавина и дает водородную связь с каждым из пяти аминных протонов. Получили bathochrome смещение полосы поглощения профлавина примерно на 10 нм (419 нм).

Далее последовательно рассматривали гидратные комплексы профлавина с 11 молекулами (438 нм), 12 молекулами (418 нм) и 18 молекулами (425 нм) воды (в скобках указаны соответствующие максимумы теоретического спектра). В них к уже имеющимся пяти молекулам были добавлены другие молекулы воды, дающие слабые водородные связи на протоны ароматических колец профлавина. При этом комплексы с 11 и 18 молекулами воды были построены также с учетом дисперсионных взаимодействий одного из протонов H_2O с ароматическими кольцами профлавина, т.е. одна из связей Н–О была перпендикулярна плоскости колец.

Анализ полученных результатов показал, что комплексы с учетом дисперсионных взаимодействий дают спектр, близкий к экспериментальному, а слабые водородные связи не вносят существенного вклада в красный сдвиг полосы поглощения профлавина. В связи с этим было принято решение исследовать далее комплекс с 11 молекулами воды. Подбор количества молекул воды и их положения над кольцами хромофора профлавина привели к нужному результату. Максимум расчетного спектра комплекса профлавина с семью молекулами воды, две из которых перпендикулярны плоскости центрального кольца, совпал с максимумом экспериментального спектра.

Таким образом, путем сопоставления теоретического спектра, рассчитанного с помощью нестационарной теории функционала плотности, и экспериментального спектра профлавина была установлена наиболее вероятная структура гидратного комплекса исследуемой молекулы. Структура комплекса и расчетный спектр изображены на рисунках 1 и 2 соответственно.

УДК 541.64

СИНТЕЗ ГРАДИЕНТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ Н-БУТИЛАКРИЛАТА И СТИРОЛА В УЗКОМ ДИАПАЗОНЕ СОСТАВА МОНОМЕРНОЙ СМЕСИ¹

Ваганов Е.В., Перепелицина Е.О., Курочкин С.А.

*Институт проблем химической физики РАН**Россия, г. Черноголовка, пр-т. Ак. Семенова, д. 1, e-mail vaganov@ip.ac.ru*

Псевдоживая радикальная полимеризация в последние десятилетия стала одним из важнейших методов получения синтетических полимеров. Разработанные пути ее осуществления позволяют эффективно управлять полимеризацией – получать полимеры с заданной молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением. Применительно к процессам сополимеризации открываются возможности управления строением макромолекул, т.е. осуществимость получения сополимеров с различной структурой (градиентные, блок-сополимеры, звездообразные и др.), что труднодостижимо традиционными синтетическими методами.

Одним из методов контролируемой полимеризации является радикальная полимеризация в присутствии специфических агентов обратимой передачи цепи (ОПЦ-агенты). В ходе элементарных реакций взаимодействия с такими агентами в системе образуются радикальные интермедиаты, фрагментация которых приводит к постоянному «оживлению» макрорадикалов участвующих в реакции роста цепи [1, 2].

В настоящей работе изучали радикальную сополимеризацию *n*-бутилакрилата (БА) и стирола (соот. 88:12 мас.%) в присутствии ОПЦ-агента дибензилтретиокарбоната. В соответствии с законом «живых» цепей [3] получали сополимеры с расчетной молекулярной массой 30, 50 и 75 кДа.

Методом изотермической калориметрии исследовали кинетические особенности ОПЦ-сополимеризации БА и СТ при 80°C. Одной из характерных особенностей ОПЦ-сополимеризации является понижение приведенной скорости по сравнению с классической радикальной полимеризации. Основной причиной этого явления заключается в том, что радикальные интермедиаты, образующиеся по ходу полимеризации, в кинетическом смысле стабильные, и их медленный распад (фрагментация) является лимитирующей стадией процесса.

Для подтверждения протекания механизма «живых» цепей процесс сополимеризации БА и СТ проводили при конверсии мономеров от 10% до предельной с шагом в ~10%, время наступления которой определяли из кинетических данных. Для полученных сополимеров были определены молекулярно-массовые характеристики методом гель-проникающей хроматографии. Кривые молекулярно-массового распределения линейных сополимеров БА и СТ носят унимодальный характер и имеют узкое распределение. Показано, что зависимости молекулярной массы сополимеров (M_n) от конверсии моно-

¹ Работа выполнена по теме № 0089-2019-0008 Государственного задания ИПХФ РАН (№ госрегистрации АААА-А19-119041090087-4) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

меров имеют линейный характер, и величина полидисперсности уменьшается с ростом конверсии. Это однозначно подтверждает, что сополимеризация БА и СТ в присутствии тритиокарбоната протекает по механизму «живых» цепей. Показатели полидисперсности сополимеров синтезированных до предельной конверсии имеют величину не более 1.7, поскольку при обычной радикальной полимеризации БА и СТ показатель полидисперсности обычно превышает 3 из-за протекания реакции передачи цепи на полимер. Следовательно, полученные сополимеры остаются «живыми» и сохраняют способность присоединять новые блоки мономерных звеньев.

На основании аналитических полос поглощения ИК-спектров показано присутствие функциональных групп как поли(н-бутилакрилата) (1260 см^{-1}) так и полистирола (700 см^{-1}) в данных сополимерах. На ЯМР спектрах наблюдается, что в структуре сополимеров присутствуют фрагменты дибензилтритиокарбоната, пик при химсдвигах 3.6 ppm относящийся к протонам групп CH_2 мономерных звеньев и дибензильного радикала исходного дибензилтритиокарбоната, ковалентно связанных с атомом серы тритиокарбонатной группы.

При реализации механизма «живой» радикальной полимеризации тритиокарбонатная группа находится внутри цепи и рост цепи осуществляется преимущественно в оба конца. Следовательно, при сополимеризации БА и СТ, в условиях избытка БА в мономерной смеси образуются градиентные сополимеры. Концы макромолекул которых обогащены более активным мономером – СТ, а центр цепи – менее активным БА (константы сополимеризации БА и СТ $r_1 = 0.2$, $r_2 = 0.8$ [4]).

Таким образом, методом радикальной полимеризации в режиме обратной передачи цепи получены градиентные сополимеры БА и СТ, которые могут быть использованы в качестве прокуроров для синтеза полимеров сложной архитектуры (например, звездообразных или мульти-блок сополимеров).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Barner-Kowollik C. Handbook of RAFT polymerization. Sydney. Verlag GmbH and Co. KGaA. 2008. 555 p.
2. Черникова Е.В., Сивцов Е.В. // Высокомолек. соедин. 2017. Б. Т.59. №2. С.93-123.
3. Курочкин С.А., Грачев В.П. // Высокомолек. соедин. 2015. Т. 57. № 1. С. 25-37.
4. Brandrup J. Polymer handbook. Т.: Trevis, 1998. 2317 p.

УДК 536.755

ПРОГРАММНЫЙ МОДУЛЬ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРНОЙ
СОСТАВЛЯЮЩЕЙ РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ
“ДИОКСИД ЦЕРИЯ – ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ”

Воронин М.Э., Кольцова Э.М., Гаврилова Н.Н.

*ФГБОУ ВО "Российский химико-технологический университет имени Д.И.
Менделеева"*

г. Москва, Миусская пл., д. 9, email mvoroninmsc@gmail.com

Из экспериментальных исследований по изучению системы $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ следует, что для оценки каждого фактора, определяющего стабильность системы необходимо использовать обобщенную теорию ДЛФО. Количественным параметром, оценивающим стабильность, является энергия парного взаимодействия частиц как функция расстояния между ними, которая складывается из молекулярной, электростатической и структурной составляющих. Последняя оказывает самое большое влияние на величину энергетического барьера [1].

Таким образом, энергия суммарного взаимодействия частиц имеет вид:

$$U_1 = U_m + U_e + U_s \quad (1)$$

Структурная составляющая определяется по формуле (2):

$$U_s = \pi K_s l^2 \exp(-h/l) \quad (2)$$

В уравнении (2) параметр интенсивности K_s связывают с состоянием ориентационной упорядоченности дипольных молекул жидкости, а параметр l с соответствующей длиной корреляции [2].

В настоящее время точные значения констант K_s и l не известны, известен лишь диапазон изменения каждой из них. Для K_s – это $10^6\text{-}10^9$ Н/м³, а для l – 1-3 нм.

Константы подбирались методом сканирования по алгоритму, в основе которого лежал принцип минимума производства энтропии. Процесс прекращался, когда одновременно выполнялись условия (3) и (4) [3, 4], соответствующие выполнению принципа минимума производства энтропии:

$$U_2 - U_1 = 0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial U_1}{\partial h} = 0, \quad (4)$$

где U_2 – кинетическая энергия взаимодействия частиц.

В Таблице 1 приведены средние значения подобранных параметров интенсивности K_s и длины корреляции l для каждой системы.

Таблица 1. Значения K_s и l для системы $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$

	CeO_2	9/1	4/1	1/1	1/4	ZrO_2
$K_s \cdot 10^{-6}$ Н/м ²	4,21	4,45	6,08	4,71	5,65	4,06
l , нм	1,2	1,4	1,8	1,8	1,85	2,3

По значениям подобранных параметров K_s и l для разных рН для всех систем были построены графические зависимости $l = f(K_s)$, которые представлены на рис. 1.

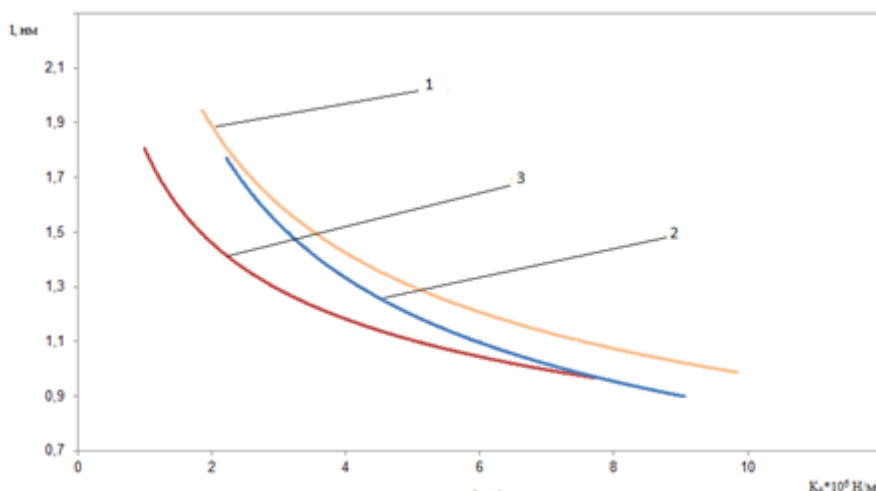


Рис. 1. Зависимость l от K_s для систем $\text{CeO}_2 : \text{ZrO}_2$. 1 – 1:1, 2 – 4:1, 3 – 9:1.

Общий характер зависимостей, представленных на рис. 1 совпадает с теми кривыми, которые получены в работе [5].

В работе было продемонстрировано развитие теории ДЛФО на основе исследования методов термодинамики необратимых процессов, а именно использование принципа минимума производства энтропии. Было определены значения параметров K_s и l структурной составляющей расклинивающего давления в системе $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ при различных соотношениях ее компонентов (1/1, 4/1, 9/1). Была найдена корреляция между параметрами K_s и l и построены графические зависимости K_s от l .

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-01-00001.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. С. 309
2. Marcelja S., Radic N. Repulsion of interfaces due to boundary water // Chem. Phys. Lett. 1976. V.42, № 1. P. 129-130.
3. Костин А.С., Кольцова Э.М. К вопросу о механизме агрегации наночастиц диоксида титана // Фундаментальные исследования, 2012. №6. С. 647-651.
4. Костин А.С., Филиппова Е.Б., Кольцова Э.М. Влияние структурной составляющей расклинивающего давления на агрегативную устойчивость наночастиц диоксида титана, получаемого золь-гель методом // Известия МГТУ «МАМИ», 2015. Т. 3, №2(24). С. 37-42.
5. Новикова Н.А. Кинетика коагуляции золя монодисперсного кремнезема в растворах электролитов. Дисс. ... канд. хим. наук. С.-Пб., 2016. с. 143.

УДК 66.071

ВЫДЕЛЕНИЕ КИСЛЫХ ГАЗОВ НА МЕМБРАНАХ
С ОБЛЕГЧЕННЫМ ПЕРЕНОСОМВоротынцев И.В.^{1,2}¹*Нижегородский государственный технический университет**им. Р.Е. Алексеева**г. Нижний Новгород, ул. Минина, д.24, email ilyavorotyntsev@gmail.com*²*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева**г. Москва, Миусская пл., д. 9*

В настоящее время кислые газы, в основном, диоксид углерода и сероводород, довольно успешно удаляют из природного и синтез-газа, а также выхлопных газов газовых и тепловых электростанций с помощью химической абсорбции аминами, но этот процесс имеет ряд экологических и экономических недостатков. Альтернативой абсорбционным методам выступают «Зеленые» мембранные методы.

В последние годы возрос интерес к созданию нового подхода при поглощении кислых газов, заключающегося в использовании ионных жидкостей в качестве главного реагента из-за реализации механизма облегченного переноса, который часто показывает выдающиеся результаты по селективности и проницаемости по сравнению с традиционными полимерными газоразделительными мембранами, где в основе трансмембранного переноса лежит пассивный транспорт посредством реализации сорбционно-диффузионных механизмов.

Целью настоящей работы было рассмотреть и сравнить между собой различные варианты мембранного выделения кислых газов с помощью новых мембранных материалов. Были получены новые мембраны путем иммобилизации ионных жидкостей в полимерную подложку, однако их невысокая стабильность является основным ограничением для промышленного внедрения. Также были изучены мембраны на основе полимерных ионных жидкостей, которые обладают повышенной селективностью и проницаемостью по сравнению с полимерными мембранами вкупе с повышенными эксплуатационными свойствами. А также создан гибридный процесс для удаления кислых газов – мембранная абсорбция газов, в котором были протестированы новые материалы. Процесс показал высокую разделительную способность при больших долях скоростей отбора по сравнению с традиционным вариантом мембранного газоразделения не только для случая разделения индивидуальных газов, но и для разделения бинарных и тройных газовых смесей на основе метана с примесями диоксида углерода и сероводорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 18-19-00453.

ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ ТЕРМОТРОПНОГО СОПОЛИЭФИРА
НА ОСНОВЕ 4-ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Галихманов Н.Р., Ахметшина А.А., Каримова Л.К., Дебердеев Т.Р.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, atom.74@mail.ru

Жидкокристаллические (ЖК) полимеры сочетают в себе уникальные свойства жидких кристаллов на основе органических молекул ассиметричной вытянутой формы (способные изменять свойства под воздействием внешних факторов) и полимеров, что позволяет получать самые различные изделия. Термотропные ЖК-полиэфиры имеют низкую вязкость расплавов, низкий коэффициент термического расширения, высокую огнестойкость, высокие упругопрочностные свойства, способность к самоармированию и рядом других ценных качеств. Но большинство ЖК-полимеров являются дорогостоящими материалами, и термотропные сополиэфиры не исключение. Один из способов снижения стоимости – получение композиционных материалов, которые могут давать синергетический эффект, улучшая свойства основного компонента системы. Однако получение смесей, состоящих жидкокристаллических и большинства промышленных полимеров, является непростой задачей. Качество микроструктуры в композитах зависит не только от условий переработки и смешения, но и от термодинамической совместимости полимерных компонентов различной химической природы. Для количественного выражения последней возможно использовать значение удельной свободной поверхностной энергии, которая определяет важные свойства полимеров (смачиваемость, адгезию, способность к сорбции низкомолекулярных веществ).

В данной работе был получен термотропный сополиэфир, где в качестве мономеров применялись полиэтилентерефталат (ПЭТ) и 4-гидроксibenзойная кислота (4-ГБК). Данный сополиэфир имеет соотношение ПЭТ к фенолокислоте 65:35 мол. %. Для установления его структуры применялся метод ИК-спектроскопии: отличительные волновые числа (относительно спектров ПЭТ) следующие: 1140 см^{-1} – ассиметричные валентные колебания Ar-O-C-; снижение интенсивности полосы 1020 см^{-1} , вероятно свя-

занно с уменьшением доли С-О алифатических связей; смещение полосы 1270 см^{-1} в область низких частот 1260 см^{-1} ; 1580 см^{-1} – валентные колебания ароматического кольца, сопряженного с сложноэфирной группой при ароматическом фрагменте.

Данные дифференциальной сканирующей калориметрии свидетельствуют о том, что при нагревании сополиэфир имеет фазовые переходы: эндопики при 55 и $87\text{ }^{\circ}\text{C}$ относятся к $T_{\text{ст}}$ и указывают на наличие нескольких фракций (вероятно ввиду неравномерности распределения мономерных звеньев в сополиэфире). Начало перехода сополимера в ЖК-состояние происходило при $115\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Эндопик при $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ указывает на переход в изотропное состояние. Согласно данным оптической поляризационной микроскопии, в интервале $120\text{--}170\text{ }^{\circ}\text{C}$, наблюдается оптическая активность полимера. Морфология ЖК-расплава, согласно микрофотографиям, является нематической.

Для определения свободной поверхностной энергии (СПЭ) был выбран метод Оуэнса–Вендта–Рабея–Каелбле (ОВРК), основанный на определении смачиваемости поверхности материала двумя тестовыми жидкостями с разным поверхностным натяжением (вода и глицерин). Значение поверхностного натяжения для любого материала складывается из полярной и дисперсионной составляющих. Первая включает силы Ван-дер-Ваальса и другие неспецифические взаимодействия, полярная – диполь-дипольные взаимодействия и водородные связи.

Методом ОВРК было установлено, что при введении в состав полимера одного 4-оксибензойного звена свободная поверхностная энергия материала резко понижается с $44,6$ для ПЭТ до $30,13\text{ мДж/м}^2$ для сополиэфира, что вероятно, объясняется увеличением содержания неполярных ароматических фрагментов. Следует ожидать термодинамической совместимости термотропного сополиэфира с такими полимерами как: полипропилен, поливинилиденфторид, полибутилметакрилат, полиизобутилметакрилат, политетраметиленоксид.

Таким образом, изменение состава сополиэфиров сказывается на поверхностных свойствах, что следует учитывать при подборе подходящих матриц для композиционных материалов.

ВЛИЯНИЕ НАНОКОМПЛЕКСА ВІ-В-ЦИКЛОДЕКСТРИН-
ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ
ГРАНУЛ

Гаркушина И.С.¹, Боровикова Л.Н.¹, Коротких Е.М.², Писарев О.А.^{1,2}

¹Институт высокомолекулярных соединений РАН,

г. Санкт-Петербург, В.О., Большой пр., д.31, email irin-g16@yandex.ru

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29

Применение различных типов стабилизаторов мономерных суспензий при проведении эмульсионной сополимеризации широко изучено. Однако вызывает интерес использование наночастиц, стабилизированных полимерами.

Для оценки влияния наноконкомплексов «наночастицы ВІ – β-циклодекстрин (β-ЦД) – поливинилпирролидон (ПВП)» (метод получения описан в работе [1]) на формирование гранул свободной радикальной эмульсионной сополимеризацией был синтезирован ряд полимеров на основе 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и этиленгликоль диметакрилата (ЕГДМА) при соотношении сомономеров 50 мол% / 50 мол% в среде предварительно синтезированных тройных наноконкомплексов при соотношении β-ЦД и ПВП 90 мас% / 10 мас% и изучены их физико-химические характеристики.

Сополимер ГЭМА-ЕГДМА был синтезирован без присутствия каких-либо стабилизаторов суспензии, что способствовало формированию гранул по типу «оболочка-ядро». В качестве ядра выступал плотно сшитый поли-ЕГДМА, а в качестве оболочки – поли-ГЭМА, представляющий собой гидрогель. В результате, за счет плотно сшитого ядра ЕГДМА наблюдалась низкая пористость и высокое набухание полимера в этиловом спирте ($K_{\text{наб}}^{\text{эт}}$). При этом, за счет гидрогелевой оболочки наблюдалось высокое набухание в воде ($K_{\text{наб}}^{\text{вода}}$).

Наблюдаемые низкие величины $K_{\text{наб}}^{\text{эт}}$ и $K_{\text{наб}}^{\text{вода}}$ полимеров, синтезированных при использовании β-ЦД и ПВП в качестве стабилизаторов суспензии, были обусловлены гомогенизацией полимерной матрицы, т.е. увеличением слоя сополимера ГЭМА-ЕГДМА с одновременным уменьшением плотно сшитого ядра ЕГДМА и оболочки поли-ГЭМА на поверхности гранул. При этом, за счет длины цепей ПВП способность молекул ГЭМА образовывать гидрогелевую оболочку была ограничена, что привело к еще большему снижению $K_{\text{наб}}^{\text{вода}}$ полимера ГЭМА-ЕГДМА@ПВП по сравнению с ГЭМА-ЕГДМА@β-ЦД. Кроме того, о процессе гомогенизации полимерной матрицы свидетельствовало увеличение пористости с одновременным уменьшением набухания сополимеров в ряду ГЭМА-ЕГДМА, ГЭМА-ЕГДМА@β-ЦД, ГЭМА-ЕГДМА@ПВП.

Использование комплекса β -ЦД-ПВП в качестве стабилизатора мономерной суспензии привело к еще большей гомогенизации полимерной матрицы сополимера ГЭМА-ЕГДМА@ β -ЦД-ПВП. Это отразилось на высокой пористости и низких коэффициентах набухания сополимера. При этом, коэффициенты набухания стремились к 1, что характерно для сильно сшитой жесткой полимерной матрицы. Кроме того, наблюдалось незначительное увеличение $K_{\text{наб}}^{\text{вода}}$ по сравнению $K_{\text{наб}}^{\text{эт}}$. Изменение природы термодинамически выгодного растворителя с этилового спирта на воду свидетельствует об изменении принципа формирования полимерной сетки, стабилизированной комплексом β -ЦД-ПВП. По всей видимости, при полимеризации комплекс β -ЦД-ПВП выступал не только как стабилизатор суспензии, но и встраивался в полимерную матрицу гранул сополимера ГЭМА-ЕГДМА@ β -ЦД-ПВП.

Присутствие наночастиц Bi в стабилизаторе мономерной суспензии привело к увеличению набухания гранул ГЭМА-ЕГДМА@Bi- β -ЦД-ПВП с одновременным снижением пористости по сравнению с сополимером ГЭМА-ЕГДМА@ β -ЦД-ПВП. Как и в предыдущем случае, это могло быть обусловлено включением наноконплекса Bi- β -ЦД-ПВП в полимерную матрицу гранул ГЭМА-ЕГДМА@Bi- β -ЦД-ПВП.

Проверка этой гипотезы была осуществлена исследованием гомополимера ЕГДМА, синтезированного в присутствии наноконплекса Bi- β -ЦД-ПВП. Было установлено, что гранулы, сформированные из гидрофобного мономера, обладали большим $K_{\text{наб}}^{\text{вода}}$ по сравнению $K_{\text{наб}}^{\text{эт}}$. Такая картина могла наблюдаться только при включении в полимерную матрицу амфифильного ПВП.

Таким образом, наноконплексы β -ЦД-ПВП и Bi- β -ЦД-ПВП участвовали в полимеризации не только в качестве стабилизаторов мономерной суспензии, но и в качестве сомономеров.

Список литературы

1. Borovikova L.N., Polyakova I.V., Korotkikh E.M., Lavrent'ev V.K., Kipper A.I., Pisarev O.A. Synthesis and Stabilization of Bismuth Nanoparticles in Aqueous Solutions // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – Vol. 92, No. 11. P.2253–2256.

ВЛИЯНИЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ НА МОРФОЛОГИЮ
ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Гаркушина И.С.¹, Боровикова Л.Н.¹, Панюта А.С.², Зубарев И.В.³, Писарев
О.А.^{1,2}

¹*Институт высокомолекулярных соединений РАН,*

г. Санкт-Петербург, В.О., Большой пр., д.31, email irin-g16@yandex.ru

²*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,*

г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29

³*Московский физико-технический институт,*

г. Долгопрудный, Московская обл., Институтский пер., д. 9

Способность борной кислоты образовывать боратные комплексы с полигидроксилсодержащими соединениями можно использовать для создания в полимерной матрице сайтов связывания, обладающих аффинным сродством к соединениям такого типа. Однако, некоторые мономеры, например, 2-гидроксиэтилметакрилат, содержат гидроксильную группу на боковой цепи. Следовательно, возникает интерес каким образом будет влиять борная кислота на морфологию полимера на основе 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) в качестве мономера и этиленгликоль диметакрилата (ЕГДМА) в качестве сшивающего агента.

Данное исследование проводилось на гранульных Se-содержащих органо-неорганических полимерах, синтезированных свободной радикальной эмульсионной сополимеризацией ГЭМА и ЕГДМА в соотношении 80 мол% / 20 мол%, соответственно, и в присутствии наноккомплексов Se-ПВП. Ряд исследуемых полимеров был синтезирован при введении в полимеризационную смесь 4 мол%, 6 мол% и 8 мол% борной кислоты. Контрольный полимер (КП) был синтезирован аналогично, но без присутствия борной кислоты в полимеризационной смеси.

Было показано, что введение 4 мол% и 6 мол% борной кислоты практически не влияло на выход сополимера по сравнению с КП. В то время как введение 8 мол% приводило к значительному увеличению выхода. Дальнейшие исследования полимеров проводились на фракции 160-315 мкм.

Как показано, введение борной кислоты приводило к структурному поверхностному сегрегированию полимерной матрицы (рис. 1). При этом, с ростом количества введенной борной кислоты поверхностная сегрегация усиливалась.

При исследовании плотностных свойств полимеров наблюдалось уменьшение истинной плотности с ростом количества борной кислоты, вве-

денной при синтезе. А также наблюдалось незначительное снижение пористости до 53% при введении 4 мол% и 6 мол% борной кислоты и до 40% при введении 8 мол% борной кислоты по сравнению с КП.

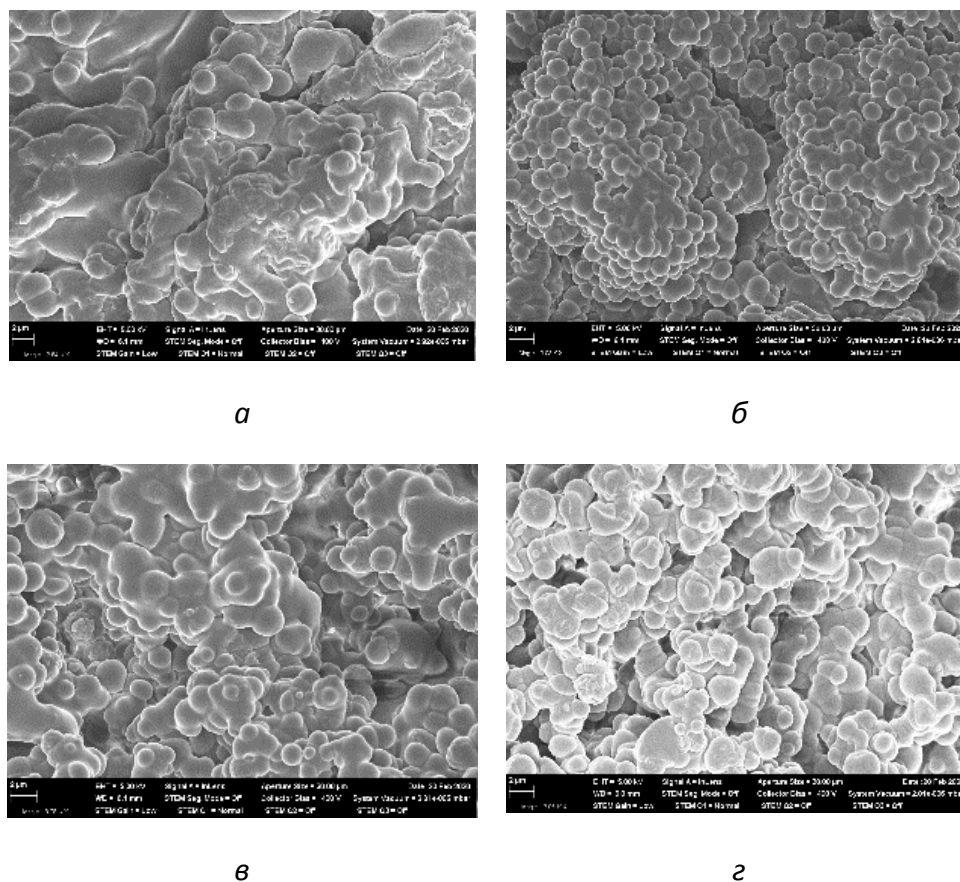


Рис. 1. Изображения сканирующей электронной микроскопии поверхности гранул синтезированных полимеров. а – КП, б – 4 мол%, в – 6 мол%, г – 8 мол%.

Таким образом, при условии постоянства выхода полимеров с борной кислотой и КП, а также сегрегации поверхности и плотностных свойств полимерных гранул можно предположить, что борная кислота принимала участие в процессе синтеза полимерной матрицы в качестве дополнительного сшивающего агента.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ИНГИБИТОРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ,
СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНОСИЛАН, ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ И
ПРОМОТОР ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Гладких Н.А., Душик В.В., Шапоренков А.А., Шапагин А.В.,
Макарычев Ю.Б., Маршаков А.И.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН
г. Москва, ул. Ленинский проспект, д. 31, email
fuchsia32@bk.ru<mailto:info@muctr.ru>

В последние годы в области борьбы с коррозией развиваются новые способы модификации поверхности, основанные на использовании экологически чистых реактивов, в частности, кремнийорганических соединений (органосиланов), способных к взаимодействию с поверхностью металла с одновременной полимеризацией с образованием силоксановых слоев. Несмотря на то, что органосиланы тормозят коррозионные процессы на металле, их защитное действие намного ниже, по сравнению с ингибиторами коррозии [1]. В этой связи целесообразно использовать ингибиторную композицию, которая состоит из молекул органосилана и ингибитора коррозии. Так, в работах [2,3] показано, что ингибиторные композиции, представляющие собой смесь органосилана (винилтриметоксисилана или диаминсилана) и ингибитора коррозии адсорбционного типа (1,2,3 – бензотриазол (БТА)), способны к образованию на металлической поверхности полимерообразных слоев, обладающих высокими защитными свойствами против локальной (питтинговой) и общей коррозии в растворах и агрессивных атмосферах. Причем эффективность ингибиторных композиций намного больше, чем каждого ингибитора по отдельности. Подобный эффект, обуславливается присутствием БТА, который способен образовывать труднорастворимые защитные соединения на металлической поверхности, а также является сополимером в реакции поликонденсации на поверхности металлов. Кроме того, добавление подобных композиций в водоразбавляемые и органорастворимые лакокрасочные материалы приводит к увеличению антикоррозионных свойств покрытий [4].

Традиционным методом нанесения антикоррозионных покрытий является метод окунания образца в раствор, содержащий ингибиторную композицию [5]. Однако, данный метод имеет недостатки, самый главный минус – защитные свойства покрытия варьируются временем выдержки образца в растворе (сплошность покрытия, равномерность, адгезионные свойства и т.д.). Альтернативным методом получения более качественного покрытия, является методом электроосаждения – нанесение покрытия под действием постоянного электрического поля [6]. В результате чего, заряженные частицы мигрируют и осаждаются на поверхности противоположно заряженного электрода. Электроосаждение бывает либо катодным (катафорезное осаждение), либо анодным (электрофоретическое осаждение). С помощью электроосаждения возможно нанесение водных полимерных дисперсий на металли-

ческие подложки изделий любой конфигурации. Покрытия, которые получают данным методом, обладают высокой адгезионной прочностью. Кроме того, сформировавшиеся покрытия являются более плотными по сравнению с покрытиями, получаемыми окунанием или напылением [7].

В работе с помощью катафорезного осаждения на поверхности вольфрама в водном растворе, содержащем органосилан, ингибитор коррозии, а также промотор полимеризации, было сформированное полимерное покрытие. Определены режимы нанесения покрытия на металлическую поверхность, а также были изучены структурные и прочностные характеристики полученных покрытий с использованием сканирующей электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии и механических испытаний.

Литература:

1. Ya. G. Avdeev, M. V. Tyurina, Yu. I. Kuznetsov. Protection of low-carbon steel in phosphoric acid solutions by mixtures of a substituted triazole with sulfur-containing compounds // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition, 2014. Vol. 3. P. 246 – 253.
2. N. Gladkikh, Y. Makarychev, M. Maleeva, M. Petrunin, L. Maksaeva, A. Rybkina, A. Marshakov, Y. Kuznetsov, Synthesis of thin organic layers containing silane coupling agents and azole on the surface of mild steel. Synergism of inhibitors for corrosion protection of underground pipelines // Progress in Organic Coatings, 2019. Vol. 132. P. 481 – 489.
3. N. Gladkikh, Yu. Makarychev, A. Chirkunov, A. Shapagin, M. Petrunin, L. Maksaeva, M. Maleeva, T. Yurasova, A. Marshakov. Formation of polymer-like anticorrosive films based on organosilanes with benzotriazole, carboxylic and phosphonic acids. Protection of copper and steel against atmospheric corrosion // Progress in Organic Coatings, 2020. Vol. 141. P. 1 – 10.
4. N. Gladkikh, Yu. Makarychev, M. Petrunin, M. Maleeva, L. Maksaeva, A. Marshakov. Synergistic effect of silanes and azole for enhanced corrosion protection of carbon steel by polymeric coatings // Progress in Organic Coatings, 2020. Vol. 138. P. 1 – 8.
5. A. Ulman. Formation and structure of self-assembled monolayers // Chemical Reviews, 1996. Vol. 96. P. 1533 – 1534.
6. O. O. Van der Biest, L. J. Vandeperre. Electrophoretic deposition of materials // Annual Review of Material Science, 1999. Vol. 29. P. 327 – 352.
7. A. R. Boccaccini, J. H. Dickerson. Electrophoretic deposition: fundamentals and applications // Journal of Physical Chemistry B, 2013. Vol. 117. P. 1501 – 1501.

СПАД СВОБОДНОЙ ИНДУКЦИИ И ПЕРВИЧНОЕ ЭХО В
ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРАХ СО СВОБОДНЫМИ КОНЦАМИ,
СОДЕРЖАЩИХ ГРУППУ ТРЁХ СПИНОВ $\frac{1}{2}$.

Голубева И.Ю.¹, Карнаух Г.Е., Кулагина Т.П.²

¹Московский государственный университет, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН

142432, Черноголовка, проспект Семенова, 1, e-mail: tan@icp.ac.ru

Введение.

В работе предложена теория сигналов первичного эха (СЭ) в полимерах, содержащих группы дипольно связанных трёх спинов $\frac{1}{2}$ с произвольными константами диполь-дипольного взаимодействия (ДДВ). Предложен новый метод расчета сигналов СЭ $A_3(t, \tau)$ после воздействия двух РЧ импульсов [1], проведены аналитические вычисления сигнала СЭ от изолированной группы трех спинов и численные расчеты.

Метод расчета сигнала.

Предложенная теория позволяет охарактеризовать ПЭ $A(t, \tau)$ и форму линии $F(\omega)$ в полимерах, содержащих выделенные трехспиновые группы.

ССИ в линейных полимерах без зацеплений рассчитываются в модели Андерсона-Вейса с соответствующими корреляционными функциями молекулярных движений $k_i(\tau)$:

$$G_i(t) = \exp\left(-\omega_{loc}^2 \int_0^t (t - \tau) k_i(\tau) d\tau\right), \quad i = 1, 2,$$

где ω_{loc} - среднее локальное поле, создаваемое на любом спине как спинами, принадлежащими выделенному сегменту, так и всеми остальными спинами цепи.

Для цепей со свободными концами ССИ имеет вид [2]:

$$G_r(t) = G_1(t)G_2(t)$$

ССИ в линейном полимере, содержащем выделенные трёхспиновые группы, выражается следующей формулой:

$$G(t) = G_3(t)G_r(t),$$

где $G_3(t)$ – ССИ в системе трех спинов $1/2$ [1].

Аналогично выглядит выражение СЭ для всей спиновой системы:

$$A(t, \tau) = A_3(t, \tau)A_r(t, \tau)$$

где $A_r(t, \tau)$ - сигнал первичного эха в полимерах [2], который связан со спадом свободной индукции (ССИ) $G_r(t)$:

$$A_r(t, \tau) = \frac{G_r(t)^2 G_r(\tau)^2}{G_r(t + \tau)}$$

Результаты и обсуждения.

В ходе данной работы была получена формула первичного эха в линейных полимерах, содержащих выделенные трёхспиновые группы, смоделированы сигналы спада свободной индукции и солид-эха в линейных полимерах с группой трёх спинов $\frac{1}{2}$. При повышении температуры

амплитуда сигнала влияния окружения уменьшается и трёхспиновая группа проявляется активнее.

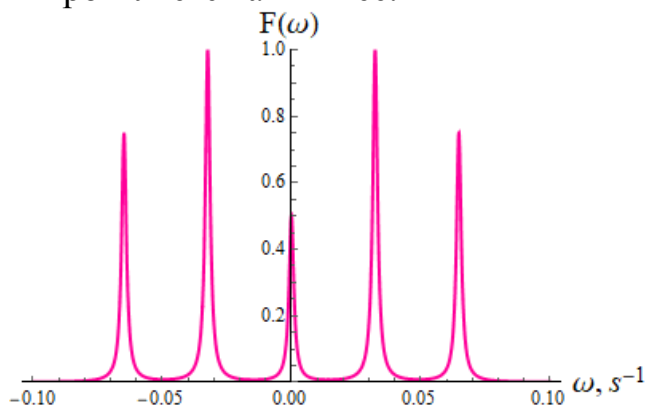


Рис. 1. Форма линии ССИ при разных константах ДДВ $\sigma_1 = 0, \sigma_2 = -7 \cdot 10^{-4} c^2, N = 20, a = 0,05, \tau_c = 0,001$

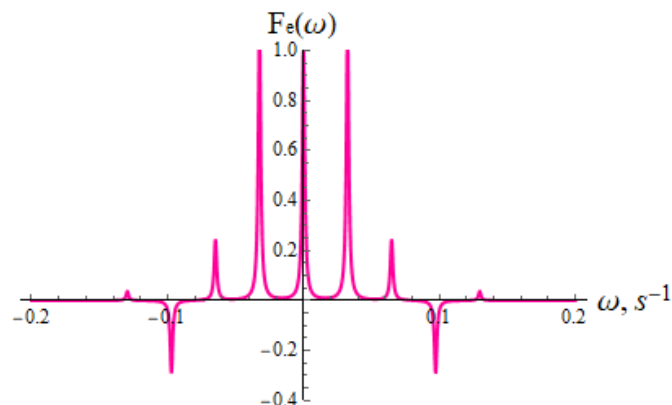


Рис. 2. Фурье-преобразование СЭ при различных константах ДДВ $\sigma_1 = 0, \sigma_2 = 7 \cdot 10^{-4} c^2, N = 20, a = 0,05, \tau_1 = 10^{-5} c, \tau_c = 0,001$

Из анализа зависимости интегральной интенсивности сигнала от температуры можно сделать вывод, что влияние констант ДДВ на спектр ЯМР наблюдается при низкой температуре. В этом случае интегральная интенсивность сигнала при одинаковых константах ДДВ выше.

Работа проводилась по теме государственного задания Министерства науки и высшего образования № 0089-2014-0021

Литература.

- [1] T.P. Kulagina, G.E. Karnaukh, I.Yu. Golubeva, Solid Echo in Three-Spin Groups with Arbitrary Constants of Dipole–Dipole Interaction, Applied Magnetic Resonance, 51 (2), с.155-163, (2020), DOI: 10.1007/s00723-019-01172-2
- [2] Т.П. Кулагина, Г.Е. Карнаух, И.Ю. Голубева, Влияние поляризации изолированных трехспиновых групп на спад свободной индукции и солид-эхо ядерного магнитного резонанса, Химическая физика, т.39, №4, с.31–38 (2020)

КОРОТКИЕ АНТИСМЫСЛОВЫЕ ОЛИГОНУКЛЕОТИДЫ ДЛЯ
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ И БЕЗОПАСНОЙ ЗАЩИТЫ КОФЕЙНЫХ
КУЛЬТУР: ДИЗАЙН, СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ

Горлов М.В., Есин А.С., Чернышева А.И., Бредов Н.С., Карпова Е.А., Лайкова Е.В., Оберемок В.В., Киреев В.В.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
г. Москва, Миусская пл., д. 9, email mikgorlov@gmail.com*

Необходимость разработки современных эффективных препаратов, обладающих инсектицидной активностью, является актуальной задачей на сегодняшний день, поскольку инсектициды представляют собой средства не только для защиты растений, но и для предупреждения вирусных и протозойных заболеваний [1]. Численность насекомых в естественных условиях обычно регулируется без участия человека под действием паразитов насекомых (вирусов, бактерий и т.д.) и описывается моделью Вольтерры-Лотки – периоды роста численности насекомых сменяются периодами спада [2]. Исходя из указанной модели, при снижении численности насекомых уменьшается и численность их паразитов. В сложившейся ситуации популяция насекомого начнёт расти, пока в популяции паразита не появятся особи, способные вновь подавить численность насекомых. Аналогично происходит и при использовании химических инсектицидов для контроля численности насекомых, за исключением того, что химический инсектицид не способен к изменениям самостоятельно без участия человека, в отличие от паразитов. Таким образом, необходимо менять инсектициды каждые несколько лет во избежание формирования устойчивости насекомых к ним [3].

Разработка ДНК-инсектицидов на основе коротких антисмысловых фрагментов может способствовать решению проблемы и снизить скорость возникновения устойчивости насекомых-вредителей. Для достижения указанной цели, согласно работам, представленным в данном исследовании, следует использовать антисмысловые фрагменты длиной 11-20 нуклеотидов из консервативных частей антиапоптозных генов или генов, кодирующих 28S рРНК [4]. Это связано с тем, что мутации в высококонсервативном участке гена возникают очень редко, поэтому и реже будет изменяться целевой участок РНК-мишени, с которым комплементарно будет взаимодействовать антисмысловый олигонуклеотид, например, oligoRING-инсектицид для посттранскрипционной инактивации синтеза соответствующего антиапоптозного белка.

В представленном исследовании был создан олигонуклеотид, который предположительно обладает инсектицидной активностью против *Coccis alpinus* и *Coccis viridis* – насекомых, выделенных как наиболее вредоносных при выращивании кофе. В данной работе на предварительном этапе для установления количества полных и частичных последовательностей 28S рРНК был проведён сбор биологического материала – личинок и взрослых

особей (имаго) *Coccus alpinus* и *Coccus viridis*, а также выделение ДНК и РНК из собранного материала. Выделение ДНК с помощью набора GenEJET Genomic DNA с использованием стандартного оборудования. РНК выделяли хлороформ-изопропанольным методом. После выделения генетического материала и обратной транскрипции РНК был проведён статистический анализ, в котором применяли параметрический тест Стьюдента и непараметрический критерий хи-квадрат Пирсона с поправкой Йейтса. Статистические расчеты проводились на основе компьютерных программ STATISTICA 7.0 и Excel 2010.

Был осуществлён дизайн антисмысловых олигонуклеотидов против ложнощитовок *Coccus alpinus* и *Coccus viridis* в базе данных GenBank с использованием программ BLAST и CLUSTALW. В ходе разработок было выделено три различных ДНК-инсектицида: BLUE-1 (5'-ATCGCTGCGGA-3'), одинаково эффективный против обоих видов ложнощитовок *Coccus alpinus* и *Coccus viridis*, BLUE-2 (5'-TCGACGCATTG-3'), эффективный только против *Coccus alpinus*, и BLUE-3 (5'-ACGGGTTCGGAA-3'), который слабо эффективен против *Coccus alpinus*, однако эффективен против *Coccus viridis*. На основе полученных данных был осуществлён пробный синтез нуклеотидной последовательности BLUE-1 на лабораторных синтезаторах ASM 800E и ASM 10.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках ФЦП (идентификатор проекта: RFMEFI1319X0096).

Литература:

1. Aktar W., Sengupta D., Chowdhury A. Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards // *Interdisciplinary Toxicology*. 2009. Vol. 2, № 1. P. 1–12.
2. Weisberg M., Reisman K. The Robust Volterra Principle* // *Philosophy of Science*. 2008. Vol. 75, № 1. P. 106–131.
3. Read A.F., Lynch P.A., Thomas M.B. How to Make Evolution-Proof Insecticides for Malaria Control // *PLoS Biol* / ed. Hurst L.D. 2009. Vol. 7, № 4. P. e1000058.
4. Gal'chinsky N.V., Useinov R.Z., Yatskova E.V., Laikova K.V., Novikov I.A., Gorlov M.V., Trikoz N.N., Sharmagiy A.K., Plugatar Yu.V., Oberemok V.V. A breakthrough in the efficiency of contact DNA insecticides: rapid high mortality rates in the sap-sucking insects *Dynaspidotus britannicus* Comstock and *Unaspis euonymi* Newstead // *Journal of Plant Protection Research* 60 (2), 2020.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЗОМОРФНЫХ СВОЙСТВ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ 4-ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Гришин С.В., Ахметшина А.И., Каримова Л.К.,

Дебердеев Т.Р., Дебердеев Р.Я.

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

г. Казань, ул.К.Маркса, 68. svg95@list.ru

Ароматические полиэфиры относятся к классу суперконструкционных полимерных материалов. Благодаря крайне высокой деформационной теплоустойчивости, радиационной и химической стойкости они нашли свое применение в электронике, высоких технологиях и аэрокосмической и тяжелой промышленности. Некоторые представители ароматических полиэфиры способны к формированию жидкокристаллической (ЖК) фазы при повышенных температурах. Наиболее изученным мономером для синтеза ЖК-полиэфиров является 4-гидроксibenзойная кислота (4-ГБК), однако, отсутствуют сведения о получении полиэфиры поликонденсацией 4-ГБК без введения защитных групп.

В связи с этим нами был синтезирован полиэфир методом высокотемпературной поликонденсации 4-ГБК. Для сравнения был получен полиэфир поликонденсацией фенилового эфира 4-ГБК. Оба образца были исследованы с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на наличие фазовых переходов. На рисунке 1 приведена термограмма ДСК полиэфира на основе 4-ГБК.

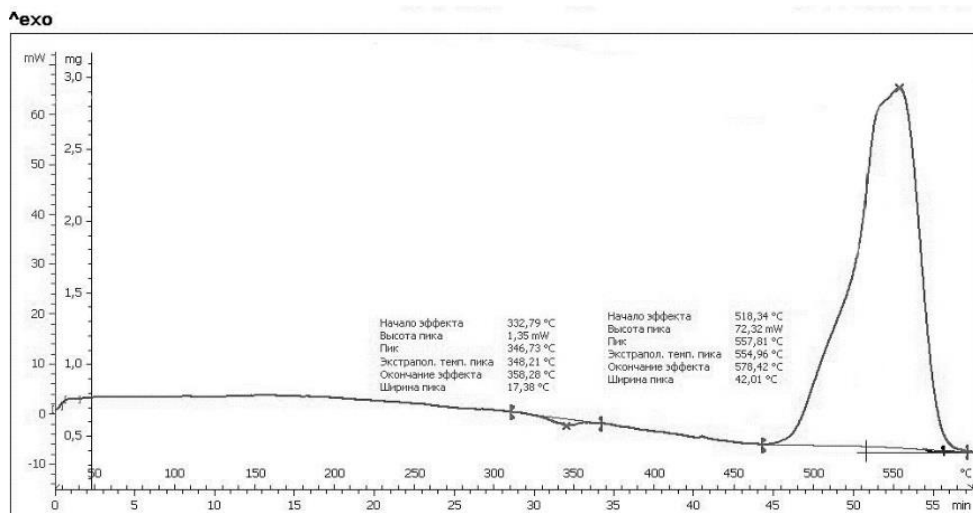


Рисунок 1 – Термограмма ДСК полиэфира на основе 4-ГБК

На рисунке 2 представлена термограмма ДСК полиэфира на основе фенилового эфира 4-ГБК.

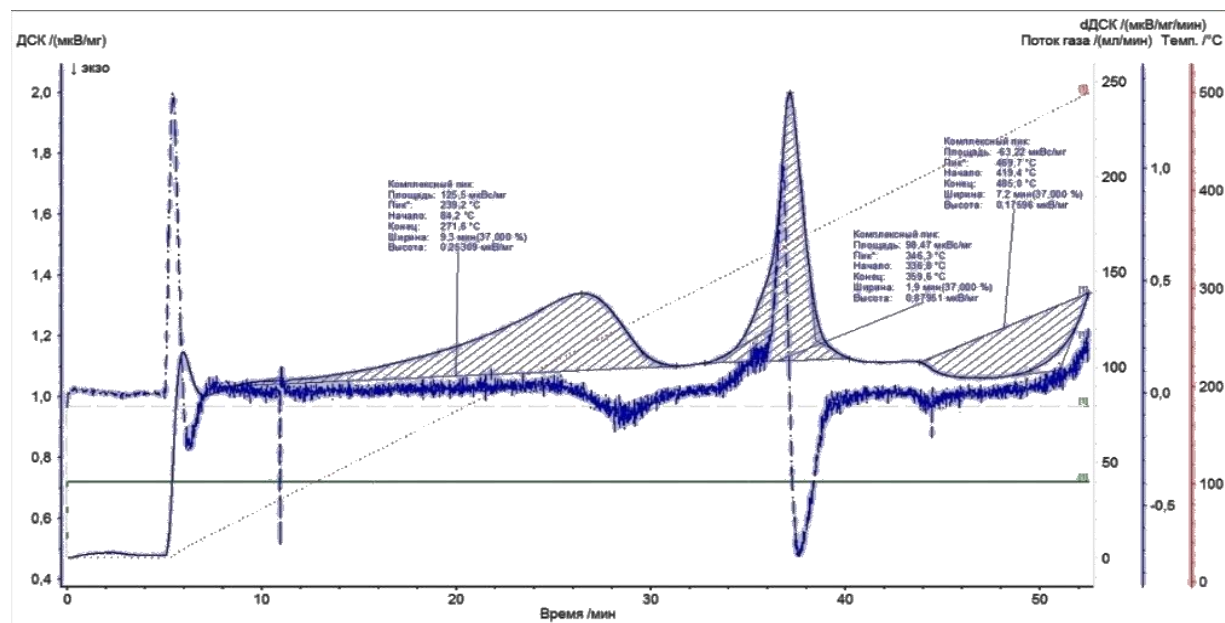


Рисунок 2– Термограмма ДСК полиэфира на основе фенилового эфира 4-ГБК

Оба образца полиэфира претерпевают фазовый переход при температуре 330-350°C, сопровождающийся эндотермическим эффектом. Разница в температурах пика связана с большей молекулярной массой образца.

Из литературы известно, что полиэфир 4-ГБК может иметь две кристаллические орторомбические фазы с различным расположением макромолекул относительно друг друга (рисунок 3).

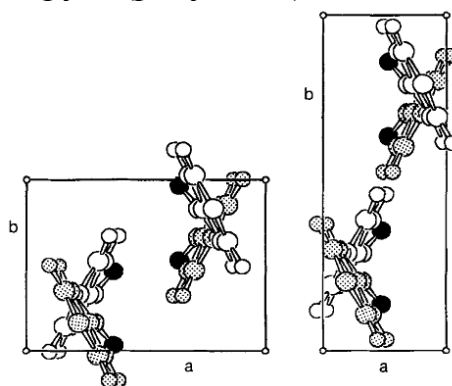


Рисунок 3– Расположение макромолекул кристаллических орторомбических фаз 1 (слева) и 2 (справа) [1]

При температуре выше 320°C происходит переход в ЖК состояние [2] и частичный переход из фазы 1 в фазу 2. Можно сделать вывод, что температура эндотермического пика практически не зависит от способа получения полиэфира, что указывает на идентичность надмолекулярной организации образцов, полученных на основе 4-ГБК и фенилового эфира 4-ГБК.

Список литературы

1. Iannelli P. Structures of Poly(P-Hydroxybenzoic Acid) (Phba) at Ambient-Temperature/ Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. — Vol.33, №.6. — p. 977–983, 1995
2. Economy J. Aromatic Polyesters of p-Hydroxybenzoic Acid// Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics, p. 1-22, 1989

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ЛАБОРАТОРНОГО
АНАЛИТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ В ДАТЧИКИ
РАСПРЕДЕЛЕННЫХ СИСТЕМ БОЛЬШИХ ДАННЫХ

Грунин Л.Ю.

Поволжский государственный технологический университет

г. Йошкар-Ола, пл. Ленина 3, email mobilenmr@hotmail.com

Современные тренды проникновения интернета вещей и облачных технологий больших данных (IoT, Big Data) в промышленные приложения, значительно повышая производительность, эффективность переработки сырья и экологичность производств, создают совершенно новую реальность в мировой экономике. Значительную, если не решающую роль в цифровизации производственных процессов начинают играть датчики, функциональность которых в последнее десятилетие революционно растет от элементарных измерений температуры и давления до экспресс анализа физико-химического состава. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР), оценивается экспертами как наиболее информативный метод неразрушающего структурного анализа, и в перспективе 10 – 15 лет он должен занять лидирующие позиции в качестве основы для большинства интеллектуальных датчиков. Для подобной трансформации громоздких лабораторных приборов в интегральные датчики, однако, необходимо ответить на крайне сложные технологические вызовы, такие как создание стабильных магнитных микросистем, многократное повышение уровня сигнала к шуму, автоматизированный процессинг многомерных массивов данных, а также, создание методик покрывающих огромную область измеряемых величин от соотношения содержания компонент в гетерогенных системах до элементного состава и динамических свойств макромолекул. Таким образом, до пика “завышенных ожиданий” следующая декада будет наполнена конкурентной борьбой разработчиков электроники, мехатроники, программ, методик измерения и интерпретации данных различных импульсных последовательностей магнитного резонанса. В связи с подобными прогнозами, серьезные систематические исследования во всех аспектах ЯМР оказываются крайне актуальными для поддержания конкурентоспособности нашей страны.

Доклад включает следующие содержательные вопросы:

- Пределы чувствительности микродатчиков ЯМР
- Наиболее важные для прямого измерения концентраций ЯМР-чувствительные изотопы
- Параметры полимерных материалов, которые доступны для измерения при помощи ЯМР релаксометрии. Диапазоны величин, требуемая точность и допустимое время анализа
- Объединение результатов ЯМР-релаксационных измерений, с данными хроматографического, ИК и электрофизических анализов для верификации и повышения точности интеллектуальных датчиков физико-химической структуры и динамики молекулярных систем

Работа поддерживается компанией Resonance Systems GMBH, Kiechheim u. Teck, Germany

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ МОЧЕВИНЫ С АМИНАМИ, ПРОТЕКАЮЩИМИ ПО МЕХАНИЗМУ «ОТЩЕПЛЕНИЯ-ПРИСОЕДИНЕНИЯ»

Дашкевич К.С., Сладь Н.А., Самуилов А.Я., Самуилов Я.Д.

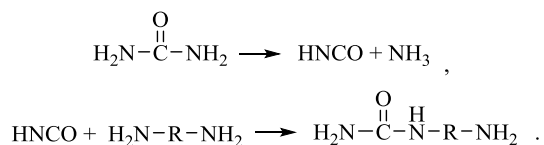
КНИТУ, г. Казань, К. Маркса, 68, email Samuilov.alex@yandex.ru

Полимочевины находят широкое применение в строительстве, производстве упаковочных материалов, деталей транспортных средств и покрытий. По прогнозам экспертов объем мирового рынка полимочевин увеличится до 905.8 млн. долларов США к 2025 году с 684.2 млн. долларов США в 2018 году. Полимочевины находят применения во многих отраслях промышленности. Промышленный способ получения полимочевин основан на использовании изоцианатов. Основной недостаток этого подхода заключается в высокой токсичности самих изоцианатов и использовании фосгена для синтеза изоцианатов. Приведенные недостатки создают посылки для разработки таких методов получения полимочевин, которые бы исключали использования изоцианатов.

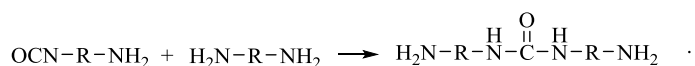
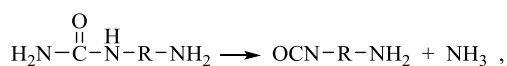
К неизоцианатным методам получения полимочевин можно отнести поликонденсацию диаминов с CO_2 и CS_2 , взаимодействие диаминов с циклокарбонатами, переэтерификация дифенилкарбоната диаминами, однако данные методы не нашли промышленного воплощения в следствии низких выходов или сложного аппаратурного оформления. На фоне этого прямой метод синтеза полимочевин путем взаимодействия карбамида с диаминами представляет собой перспективную альтернативу.

До настоящего времени в литературе не описан ни механизм, ни кинетические термодинамические параметры данного процесса. Термодинамическое описание этих реакций приобретает особую важность для целенаправленного управления процессом. С целью изучения механизма и термодинамических параметров активации и реакций аминолита карбамида нами были изучены модельные реакции взаимодействия мочевины с метиламином, протекающие по механизму «отщепления-присоединения».

Он заключается в отщеплении аммиака от мочевины с образованием изоциановой кислоты и последующем взаимодействии образовавшейся изоциановой кислоты с амином:



Образовавшаяся замещенная мочевина способна отщеплять вторую молекулу аммиака с образованием продукта, имеющего концевую изоцианатную группу, которая взаимодействует с молекулой диамина образуя дизамещенную мочевины, которая обладая концевыми аминными группами взаимодействует с образовавшимися в ходе реакции соединениями, обладающими изоцианатными группами:



На первом этапе был изучен механизм модельной некаталитической реакции взаимодействия мочевины с метиламином, протекающей по механизму отщепления-присоединения с помощью метода B3LYP/6-311++G(df,p).

Нами было обнаружено, что в случае некаталитического процесса диссоциации мочевины в переходном состоянии происходит перенос протона от одной аминогруппы мочевины к другой, а сам некаталитический маршрут характеризуется значительным активационным барьером, обусловленным энтальпийной составляющей. Это создает посылки для катализа данного превращения соединениями, имеющими подвижный атом водорода. С целью поиска эффективного катализатора нами была исследована реакция диссоциации мочевины при катализе *n*-толуолсульфокислотой и фенола.

Вовлечение в реакцию *n*-толуолсульфокислоты и фенола в реакцию диссоциации мочевины приводит к значительному снижению свободной энергии и энтальпии активации, но и уменьшению энтропии активации. Наименьшая энергия активации наблюдается при катализе фенолом. Сама реакция протекает с повышением свободной энергии, но характеризуется положительным значением энтропии.

Образовавшаяся на первой стадии изоциановая кислота в дальнейшем вступает во взаимодействие с метиламином. Амины являются ассоциированными соединениями. В более ранних работах нами было показано, что ассоциаты обладают большей реакционной способностью по сравнению с неассоциированными формами. Чтобы определить соблюдаются ли полученные закономерности и в данном случае нами была изучена реакция с изоциановой кислотой с мономером и димером метиламина.

Расчеты показали, что реакция изоциановой кислоты с мономером метиламина характеризуется высоким активационным барьером, обусловленным в основной мере энтальпийной составляющей. Участие димера метиламина в реакции с изоциановой кислотой приводит к уменьшению энтальпии и свободной энергии активации и реакции.

Подобные закономерности нами были обнаружены и для реакций *N*-метилмочевины с метиламином.

Таким образом, нами было установлено, что для реакций мочевины с аминами, протекающими по механизму «отщепления-присоединения» *n*-толуолсульфокислота и фенол являются потенциальными эффективными катализаторами.

ДИНАМИКА ДИСЛОКАЦИЙ В ЛИНЕЙНОМ ДЕФЕКТЕ ЭЛЕКТРОКОНВЕКТИВНОЙ СТРУКТУРЫ ЗАКРУЧЕННОГО НЕМАТИКА

Делев В.А.

ИФМК УФИЦ РАН

450075, Уфа, Проспект Октября, 151, delev@anrb.ru

Исследуется динамика дислокаций в линейном дефекте, возникающем в одномерной электроконвективной структуре закрученного на $\pi/2$ нематического жидкого кристалла (НЖК). Линейные дефекты в закрученных НЖК в отличие от случая планарной ориентации являются устойчивыми образованиями [1]. Они ориентируются нормально доменам Вильямса и имеют топологический заряд $S=\pm 1$. Под воздействием приложенного напряжения в ядре дефекта возникают доменные *зиг-заг* осцилляции с последующим образованием *зиг*- и *заг*-кластеров (Рис. 1). Границами между кластерами являются дислокации с зарядами $S=\pm 1$. При этом суммарный топологический заряд образующихся дислокаций равен заряду стационарного линейного дефекта. Дальнейшая динамика дислокаций в линейном дефекте устанавливается таким образом, чтобы обеспечивалась непрерывность потока анизотропной жидкости в доменах через ядро дефекта, т.к. наряду с тангенциальной компонентой скорости потоки имеют и аксиальную составляющую, направление которой противоположно в соседних доменах [2]. Показано, что качественно динамика дислокаций хорошо описывается модифицированным уравнением синус-Гордона.

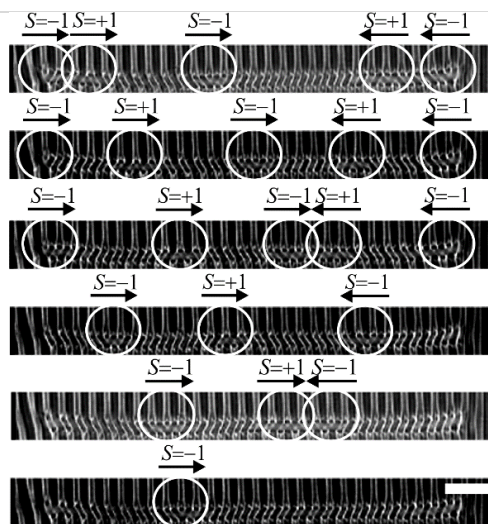


Рис. 1. Динамика дислокаций в линейном дефекте электроконвективной структуры закрученного НЖК. Масштаб 100 мкм.

Работа выполнена в рамках госзадания № AAAA-A19-119022290052-9.

[1] S. Tatsumi, M. Sano, and A.G. Rossberg, Phys. Rev. E **73**, 011704 (2006).

[2] В.А. Делев и др., ПЖЭТФ **110**, 607 (2019).

УДК 541.64:542.952:547.1'128

БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ МАКРОИНИЦИАТОРА
АНИОННОЙ ПРИРОДЫ, АРОМАТИЧЕСКОГО ИЗОЦИАНАТА И
ОКТАМЕТИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНАДжаббаров И.М.¹, Давлетбаева И.М.¹, Файзулина З.З.¹, Гумеров А.М.¹,
Давлетбаев Р.С.², Зарипов И.И.¹¹*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, 420015 Карла Маркса 68*²*Казанский национальный исследовательский технический
университет, Казань, 420111 Карла Маркса 10*email: ilgiz-9393@bk.ru

Для блок-сополимеров характерным является способность к выстраиванию разнообразных надмолекулярных структур, приводящих к возникновению пустот и даже ячеистой пористой морфологии. Интересным с этой точки зрения и возможности управления как макромолекулярной, так и надмолекулярной архитектурой является синтез мультиблок-сополимеров (МБС) на основе макроинициаторов, представляющих собой триблок-сополимеры оксидов пропилена и этилена, октаметилциклотетрасилоксана и 2,4-толуилендиизоцианата. В данной работе получены МБС на основе макроинициаторов, модифицированных ассоциированными в олигомерной среде амфифильными разветвленными производными кремнезема. Установлено, что в результате последовательности химических реакций изоциануратные циклы, инициированное формирование которых происходит на активных центрах МБС, объединяются в единую полиизоциануратную сетку, создавая ядро, по периферии которого «укладывается» оболочка, состоящая из МБС. В результате возникает возможность влиять на строение макромолекулярной и надмолекулярной структуры, манипулируя размерами «ядра», толщиной и особенностями выстраивания слоев «оболочки» как основных элементов, предопределяющих возникновение в полимере пустот, их объема и способности удерживать органические реагенты. Использование ассоциированных в олигомерной среде амфифильных разветвленных производных кремнезема при синтезе МБС способствует увеличению конверсии октаметилциклотетрасилоксана и оказывает влияние на процессы надмолекулярной организации получаемых блок-сополимеров и сорбционную активность полимеров.

УДК 541.64+539.23

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *п*-КСИЛИЛЕНА
И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ МЕТОДОМ ВЫСОКОВАКУУМНОЙ *IN-SITU* ДСК

Дмитряков П.В.^а, Бузин А.И.^{б,а}, Завьялов С.А.^а, Савинов Д.В.^а,

Стрельцов Д.Р.^{б,а}, Чвалун С.Н.^{а,б}

^аНИИ «Курчатовский институт»,

123182 г. Москва, пл. Ак. Курчатова, д.1

^бИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН,

117393 г. Москва, ул. Профсоюзная, д.70

dmitryakov@mail.ru

Поли(п-ксилилены), (коммерческое название - парилены) - класс полимеров, традиционно получаемые методом полимеризации из газовой фазы, которые позволяют формировать тонкопленочные бездефектные конформные покрытия контролируемой толщины при отсутствии растворителей или катализаторов. Высокая реакционная способность п-ксилиленов и их низкая температура полимеризации делает изучение механизма полимеризации нетривиальной задачей. В этой работе кинетика полимеризации п-ксилилена (PXN), хлор-п-ксилилена (PXC) и дихлор-п-ксилилена (PXD) в конденсированном состоянии была изучена с помощью *in-situ* ДСК, используя калориметр теплового потока, интегрированный в вакуумный реактор полимеризации. Были определены тепловой эффект реакции полимеризации — 86 ± 8 кДж/моль для PXN [1], 71 ± 9 кДж/моль для PXC [2] и 57 ± 6 кДж/моль для PXD) и ее температурный диапазон (от -110 до -75°C для PXN [1], от -140 до -80°C для PXC [2] и от -150 до -80°C для PXD). Для анализа кинетики полимеризации был использован дифференциальный изоконверсионный метод Фридмана. Изменение эффективной энергии активации реакции полимеризации со степенью конверсии указывает на переход от реакционно-контролируемого к диффузионно-контролируемому режиму реакции полимеризации. С помощью метода безмодельной кинетики на основе компенсационного эффекта сделана оценка моделей реакции, которые не зависят от скорости нагрева и соответствуют модели Авраами-Ерофеева 2-го порядка для полимеризации незамещенного PXN в диапазоне степеней конверсии 20-80% [1], реакции второго порядка для полимеризации PXC в диапазоне 30-90% [2] и линейной комбинации моделей реакции 1-го и 2-го порядка для полимеризации PXD в диапазоне 20-100%. Предположено, что наблюдаемые различия можно объяснить гетерогенным характером кинетики полимеризации п-ксилиленов в твердом состоянии, а также различием в скоростях нуклеации и роста.

[1] D.R. Streltsov, A.I. Buzin, P.V. Dmitryakov, P. Kamasa, D.A. Ivanov, S.N. Chvalun, *Thermochimica Acta*, 2016, 643, 65-72

[2] D.R. Streltsov, A.I. Buzin, P.V. Dmitryakov, S.N. Chvalun, *Thermochimica Acta*, 2018, 664, 32-38

УДК 544.72

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВРЕМЕНИ ФОРМИРОВАНИЯ
КОНТАКТА НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА-6 И
МАЛЕИНИЗИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА.

Дудочкина Д.П., Будылин Н.Ю., Шапагин А.В.,

Алиев А.Д., Чалых А.Е.

ИФХЭ РАН

г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4, 119071,

email ddudochkina@mail.ru

При создании полимерных композиционных материалов основной задачей является регулирование межфазного взаимодействия с целью улучшения адгезии между фазами и, как следствие, повышения их эксплуатационных характеристик. Изучение кинетики формирования адгезионных соединений представляет интерес для прогнозирования и оптимизации температурно-временных условий формирования соединений и для установления механизма межфазного взаимодействия компонентов слоистых систем. Широкое распространение в качестве регулирования межфазного взаимодействия получило использование компатибилизаторов. Одним из таких компатибилизаторов являются малеинизированные полимеры. Целью настоящей работы является изучение влияния температуры и времени формирования контакта на адгезионные свойства полиамида-6 (ПА-6) и малеинизированного полиэтилена (МаПЭ).

В качестве объектов исследования использовали ПА-6 марки Волгамид-25 (ОАО «КуйбышевАзот», Россия) и ПЭ, модифицированный малеиновым ангидридом, марки Tafmer MH 7020 (Mitsui Chemicals, Inc., Япония).

В работе методом электронно-зондового рентгеновского микроанализа исследована структура переходных зон в адгезионных системах ПА-6 – МаПЭ (Рис. 1). Исследования проводили на растровом электронном микроскопе JSM-U3 (Япония), снабженном энергодисперсионным спектрометром фирмы "EUMEX" (Германия). В интервале температур от 100 до 240°C для различных времен взаимодиффузии построены профили распределения концентраций и рассчитаны соответствующие коэффициенты диффузии. Адгезионные характеристики определены Т-методом нормального отрыва на разрывной машине Z010, Zwick / Roell при скорости расслаивания 10 мм/мин. Кинетика

формирования адгезионных соединений исследована для данной системы в интервале температур от 100 до 240°C.

Установлено, что исследованные системы относятся к числу частично совместимых систем. Протяженность переходных зон, оцененная по протяженности концентрационного профиля, изменяется в диапазоне от 4 до 6 мкм, протяженность межфазной границы – 1-2 мкм. Определены пределы взаимной растворимости компонентов, рассчитаны трансляционные коэффициенты диффузии компонентов. Показано, что нарастание прочности соединений на расслаивание носит единый характер и сопровождается при каждой температуре установлением стационарного состояния.

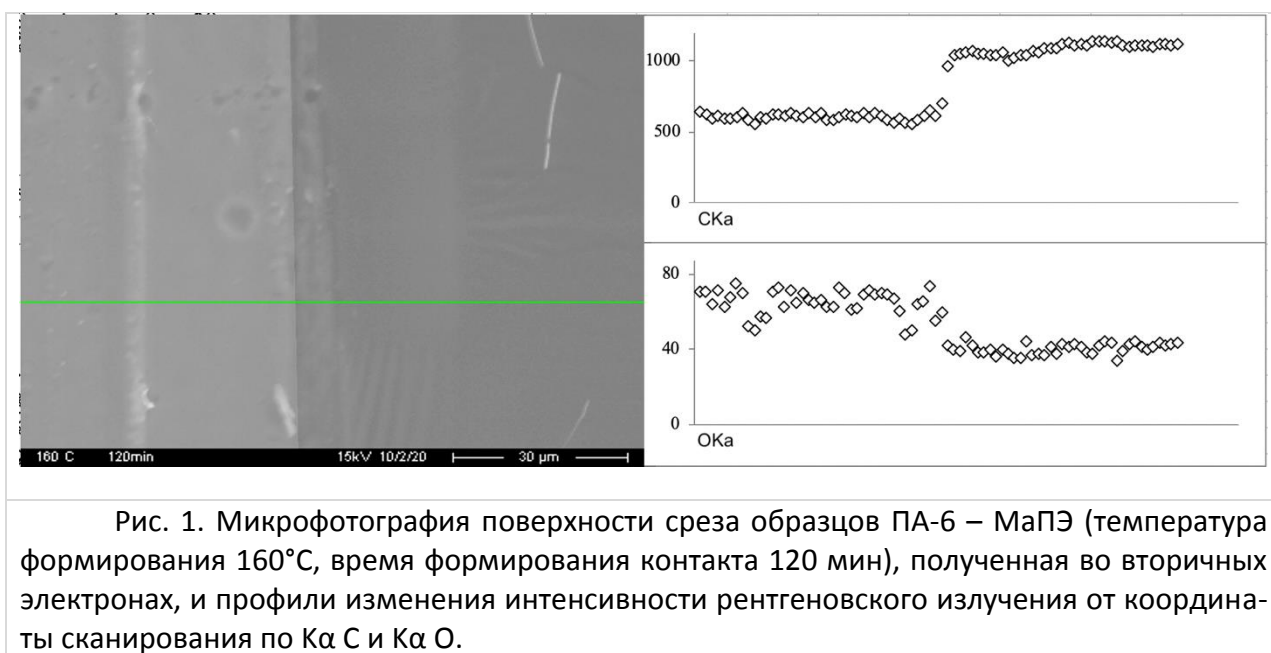


Рис. 1. Микрофотография поверхности среза образцов ПА-6 – МаПЭ (температура формирования 160°C, время формирования контакта 120 мин), полученная во вторичных электронах, и профили изменения интенсивности рентгеновского излучения от координаты сканирования по Kα C и Kα O.

УДК 541.64:542.06:66.081.6

ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ
ПОЛИОЛОВ В КАЧЕСТВЕ ПЕРВАПОРАЦИОННЫХ МЕМБРАН

Дулмаев С.Э., Давлетбаева И.М., Клинов А.В.,

Фазлыев А.Р., Сазонов О.О., Малыгин А.В.

*Казанский национальный исследовательский технологический
университет.**г. Казань, ул. Карла Маркса д.68**Email: impsble@gmail.com*

С использованием полиизоцианатов и гиперразветвленных аминоэфиров борной кислоты (рис.1) в качестве основного структурного элемента полимерной матрицы, получены тонкопленочные полиуретановые материалы [1], исследованные в данной работе в качестве селективного слоя первапорационных мембран. Получены экспериментальные данные по обезвоживанию этанола из водно-спиртовой смеси (содержание воды 15% масс.) с использованием процесса первапорации.

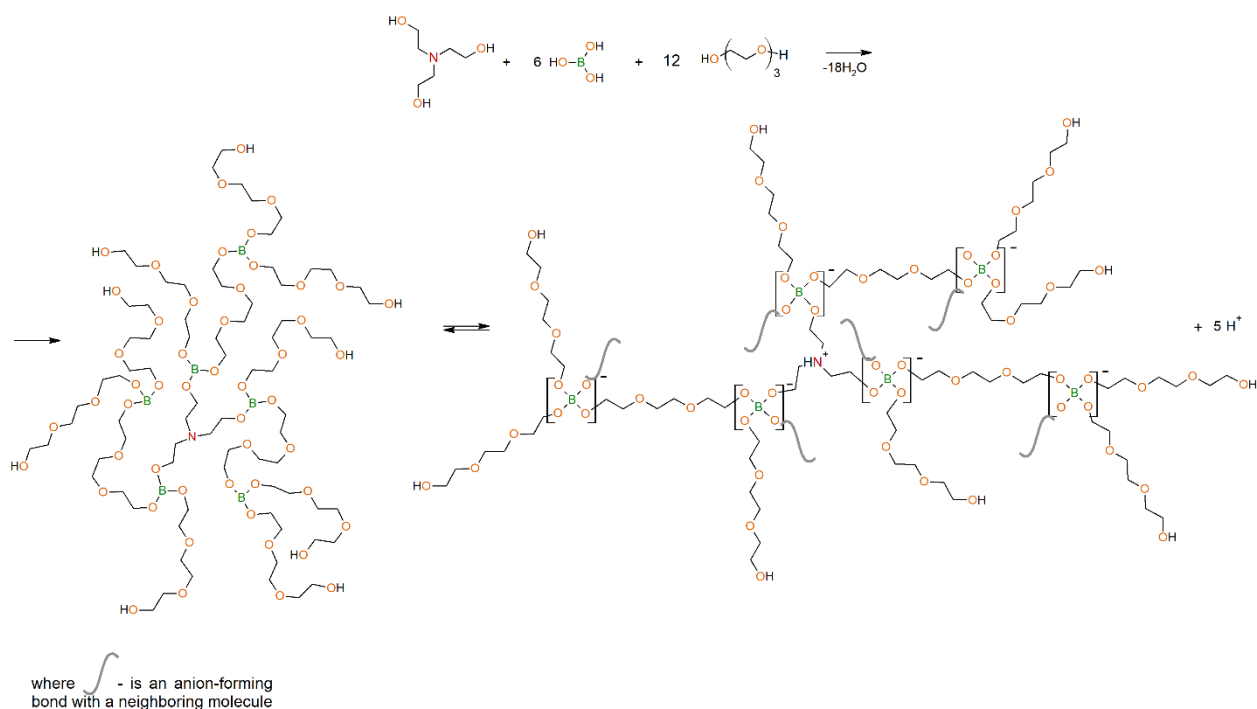


Рисунок 1. Схема синтеза аминоэфиров борной кислоты.

Было показано, что мембраны, полученные из раствора, обладают однородной внутренней структурой и высокой механической стойкостью. Кро-

ме того, использование растворителя позволило существенно увеличить селективность мембраны при незначительном снижении приведенного потока. Подобные мембраны показали в ходе экспериментов при разных температурах (40 °C / 60 °C) следующие результаты: поток (приведенный к толщине селективного слоя $\delta=10$ мкм) составил 0,15 / 0,41 [кг/м²ч]; коэффициент разделения 19,8 / 6,2.

Ссылки

[1] I.M. Davletbaeva, S.E. Dulmaev, O.O. Sazonov, A.V. Klinov, R.S. Davletbaev, A.M. Gumerov // *RSC Adv.* – 2019. № 9 – P.23535-23544.

УДК 535.2

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
НАНОКОМПОЗИТОВ С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ CDSE/CDS/ZNS В
ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ КОНЦЕНТРАЦИИ, ТЕМПЕРАТУРЫ И
МОЩНОСТИ ВОЗБУЖДАЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Еськова А.Е.¹, Коверга Н.А.¹, Аржанов А.И.^{1,2},

Магарян К.А.¹, Каримуллин К.Р.^{1,2}, Наумов А.В.^{1,2}

¹*Московский педагогический государственный университет*

119435, г. Москва, Россия

²*Институт спектроскопии РАН, 119435, г. Москва, Россия*

evgenievnaanna11@mail.ru

Полупроводниковые коллоидные квантовые точки (КТ) типа «ядро-оболочка» являются перспективными материалами для различных применений в самом широком круге междисциплинарных задач. Несмотря на то, что люминесцентные свойства КТ исследуются уже почти на протяжении четверти века, многие вопросы, касающиеся внутренней динамики КТ и ее связи со спектрально-люминесцентными свойствами, остаются открытыми.

Для исследования были приготовлены образцы, представляющие собой растворы КТ CdSe/CdS/ZnS (пр-во QD Light, Россия) в химически чистом толуоле. Концентрацию КТ в растворе меняли путем добавления толуола. Все спектры были измерены при комнатной температуре.

На рис. 1а показаны спектры люминесценции растворов с разной концентрацией КТ: 1 – 32, 2 – 19.2, 3 – 13.7, 4 – 4.6, 5 – 2.7 мкг/мкл. На врезке на рис. 1а показана концентрационная зависимость интенсивности спектра излучения, измеренной на длине волны, соответствующей экситонному максимуму. Наблюдается эффект концентрационного тушения. С увеличением концентрации возрастает вероятность нахождения двух излучающих центров на расстоянии, равном радиусу Фёрстера между ними. При этом становится возможен безызлучательный резонансный перенос энергии от одного центра свечения к другому, до тех пор, пока эта энергия не будет поглощена центром тушения. Кроме изменения интенсивности люминесценции происходит смещение максимума спектра люминесценции в красную область с ростом концентрации точек в растворе (рис. 1б), что может быть связано с диполь-дипольным взаимодействием. Также было обнаружено уширение спектров с ростом концентрации КТ (рис. 1в).

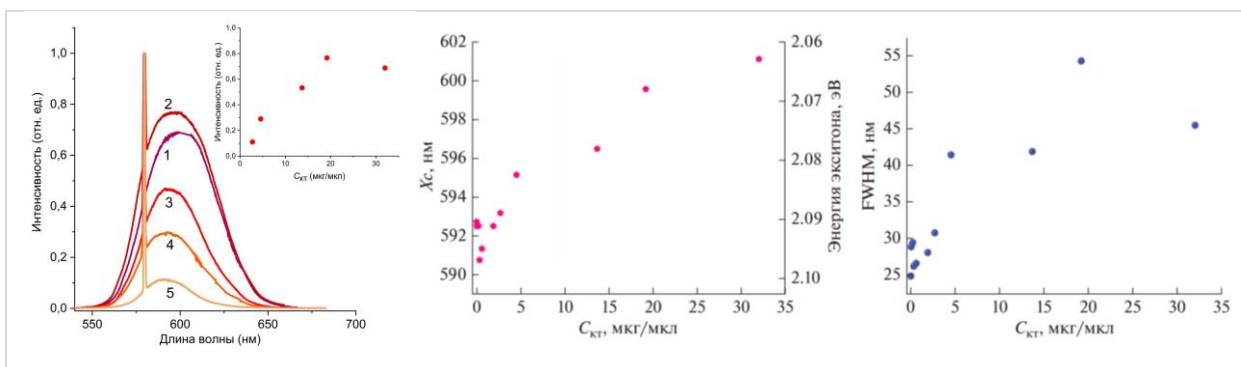


Рис. 1. Спектры люминесценции растворов с разной концентрацией КТ, нормированные на интенсивность линии излучения лазера (узкий пик в спектре). На врезке – концентрационная зависимость интенсивности спектра люминесценции (а). Зависимость положения максимума X_c (б) и ширины FWHM (в) спектра люминесценции раствора КТ в толуоле от их концентрации C_{KT} .

Для исследования мощностных зависимостей КТ внедряли в полимерные матрицы: полиметилметакрилат (ПММА), полиэтилентерефталат (ПЭТФ), пористый полипропилен (ППЛ) и высаживали их на поверхность стеклянной подложки. Измеренные в образцах при различных мощностях возбуждающего лазерного излучения спектры люминесценции были аппроксимированы функцией Гаусса и построены зависимости интенсивности и ширины спектра люминесценции от мощности накачки.

Для описания влияния мощности лазерного излучения P_{LAS} на ширину Γ и интенсивность I спектра люминесценции используются формулы, полученные из классических уравнений Блоха: $\Gamma(P_{LAS}) = \Gamma(0)\sqrt{1 + P_{LAS}/P_S}$, $I(P_{LAS}) = I_{max} \frac{P_{LAS}/P_S}{1 + P_{LAS}/P_S}$, где P_S – мощность насыщения, $\Gamma(0)$ – ширина линии в отсутствие насыщения, а I_{max} – интенсивность флуоресценции при полном насыщении спектрального перехода. На рис. 2 представлены результаты тестовых измерений мощностных зависимостей для интенсивности и ширины спектров люминесценции различных нанокомпозитов с КТ.

Из анализа этих зависимостей могут быть получены значения величин, качественно характеризующие эффекты насыщения в исследуемых нанокомпозитах, однако для адекватных количественных оценок нужны дополнительные измерения.

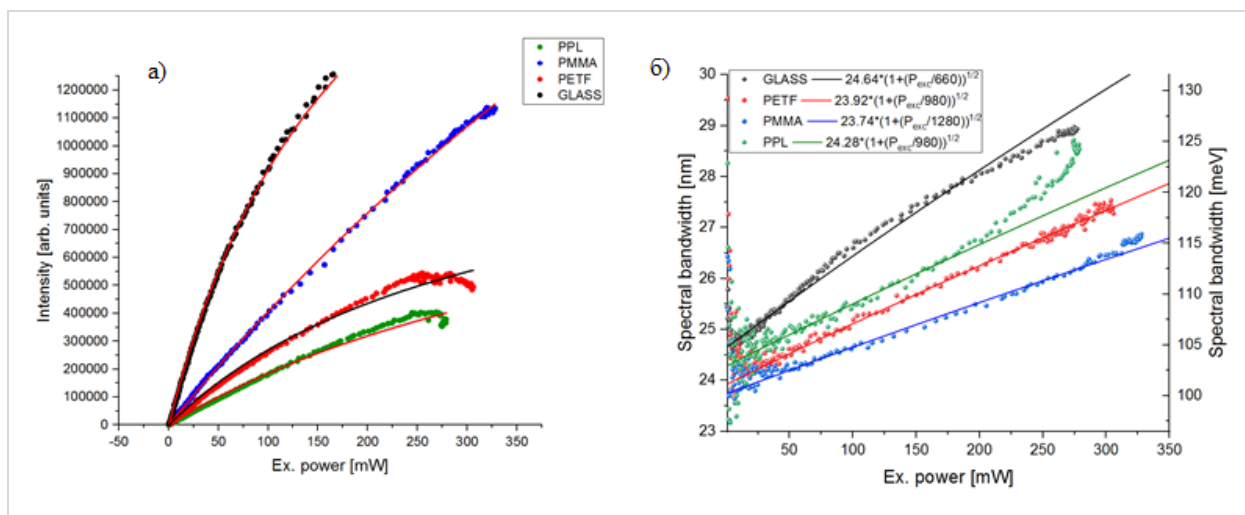


Рис. 2. Зависимость интенсивности (а) и ширины спектров люминесценции (б) для коллоидных КТ CdSe/CdS/ZnS и композитов на их основе от мощности возбуждающего лазерного излучения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства города Москвы (проект № 19-32-70005-мол_а_мос).

ВЕЛИЧИНА ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ $C_2Er_2@C_{90}$ НА ОСНОВЕ ИЗОМЕРОВ №№ 21 И 44

Мурзашев А.И., Кокурин М. Ю., Жуманазаров А.П.
Марийский государственный университет

Анализ электронных и оптических свойств фуллеренов, выполненный в [1], на примере эндоэдральных комплексов на основе изомеров фуллерена C_{82} , показал, что внутриузельное кулоновское взаимодействие (ВУКВ) π -электронов, которое в фуллеренах ~ 10 эВ [2], приводит к коренной перестройке их электронных и оптических свойств. В [1] также указывалось на возможность идентификации различных изомеров фуллеренов на основе анализа из спектров оптического поглощения (СОП). Кроме того, анализ СОП эндоэдральных комплексов в ряде случаев позволяет определить величину переноса заряда от внедренной частицы в остов фуллерена.

Настоящая работа посвящена π -электронные и оптические свойства существенным анализу оптических свойств и определению величины переноса зарядов в эндоэдральных комплексах (ЭК) $C_2Er_2@C_{90}$ на основе изомеров №№21 и 44, которые относятся к группе симметрии C_2 . Нами, учетом ВУКВ, были вычислены энергетические спектры и СОП указанных ЭК. В согласии с результатами [1] энергетический спектр указанных систем из-за

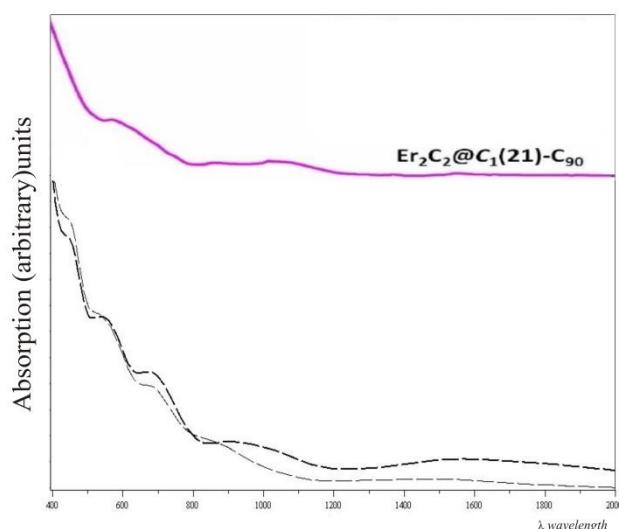


Рис. СОП ЭК на изомере №21 фуллерена C_{90}

ВУКВ разбивается на две группы уровней – хаббардовские подзоны. Верхняя хаббардовская зона – пуста, нижняя полностью заполнена. С учетом такого электронного строения и правил отбора для группы симметрии C_2 , были смоделированы СОП при разных значениях переноса заряда: $-2e$ и $-4e$. Сравнение теоретических и экспериментальных кривых [3] показало их хорошее качественное согласие при величине переноса заряда $-2e$. На рисунке показаны экспериментальная

(сверху) и теоретические кривые СОП при разных значениях переноса заряда (жирная линия $-4e$, тонкая – $-2e$). Видно, что хорошее качественное согласие имеет место при переносе заряда $-4e$.

1. Кареев И.Е., Бубнов В.П. et al., ФТТ 57, 2254(2015).
2. T.O. Wehling, E. Şaşıoğlu, et al., Phys. Rev. Lett. 106, 236805 (2011)
3. Shuaifeng Hu, Wangqiang Shen. et. al. Nanoscale, 11, 17319(2019)

УДК 661.143

ИК-ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ БИЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИТТЕРБИЯ

Захарова А.С.¹, Тайдаков И.В.², Аветисов Р.И.¹, Аветисов И.Х.¹¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
г. Москва, Миусская пл., д. 9, email aich@muctr.ru²Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН
г. Москва, Ленинский проспект, д.53, email taidakov@mail.ru

Органические светоизлучающие структуры (ОСИД - OLED) приобретают особую популярность в связи с высокой энергоэффективностью, малыми толщинами, возможностью формировать гибкие устройства различного дизайна. К настоящему времени, благодаря усилиям химиков-синтетиков и технологов в области тонкопленочных структур, отработаны технологии OLED устройств, работающих в видимом диапазоне спектра. Однако, исследований связанных с получением OLED структур, работающих в ИК-диапазоне, крайне мало, что связано с дефицитом эффективных эмиссионных материалов для них. Настоящая работа посвящена получению асимметричных комплексов иттербия с органическими лигандами, излучающими в ИК-диапазоне.

В качестве эффективного переносчика энергии в ИК-люминофоре за счет низкой энергии триплетного уровня нами был выбран 3-метил-1-фенил-4-трифторацетил-5-пиразолон (L1). Данный лиганд был синтезирован по схеме, приведенной на рис. 1.

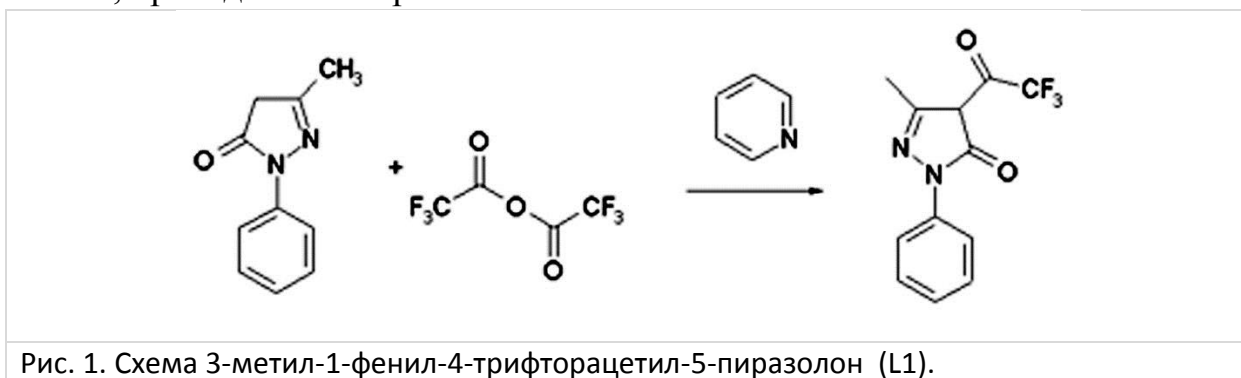


Рис. 1. Схема 3-метил-1-фенил-4-трифторацетил-5-пиразолон (L1).

На основе лиганда L1 и производных фенентролина было синтезировано 3 комплекса с иттербием:

- трис-(3-метил-1-фенил-4-трифторацетил-5-пиразолон)(батифенантролин) иттербия(III) $[Yb(L)_3(bath)]$ с выходом очищенного продукта 84%;
- трис-(3-метил-1-фенил-4-трифторацетил-5-пиразолон)(2,2'-дипиридил) иттербия(III) $[Yb(L)_3(bipy)]$ с выходом очищенного продукта 61%;
- трис-(3-метил-1-фенил-4-трифторацетил-5-пиразолон)(1,10-фенантролин) иттербия(III) $[Yb(L)_3(phen)]$ с выходом очищенного продукта 62%.

В связи с тем, что указанные соединения предназначены для работы в полупроводниковом OLED устройстве, особое внимание было уделено очистке соединений, как традиционными методами хроматографии и перекристаллизации, так и сублимации в высоком вакууме. По данным анализа

методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой химическая чистота полученных продуктов по 67 примесным элементам была не хуже 99,995 мас.%, что соответствует требованиям, предъявляемым к органическим полупроводниковым материалам для OLED технологий.

Анализ спектров фотолюминесценции координационных соединений $[\text{Yb}(\text{L})_3(\text{bipy})]$, $[\text{Yb}(\text{L})_3(\text{phen})]$ и $[\text{Yb}(\text{L})_3(\text{bath})]$ показал, что при температуре 298 К люминесценция данных комплексов характеризуется наличием трех интенсивных пиков в районе 981, 1004 и 1034 нм, соответствующих переходам со штарковских уровней, характерных для иона Yb^{3+} в кристаллическом поле при пониженных температурах [1].

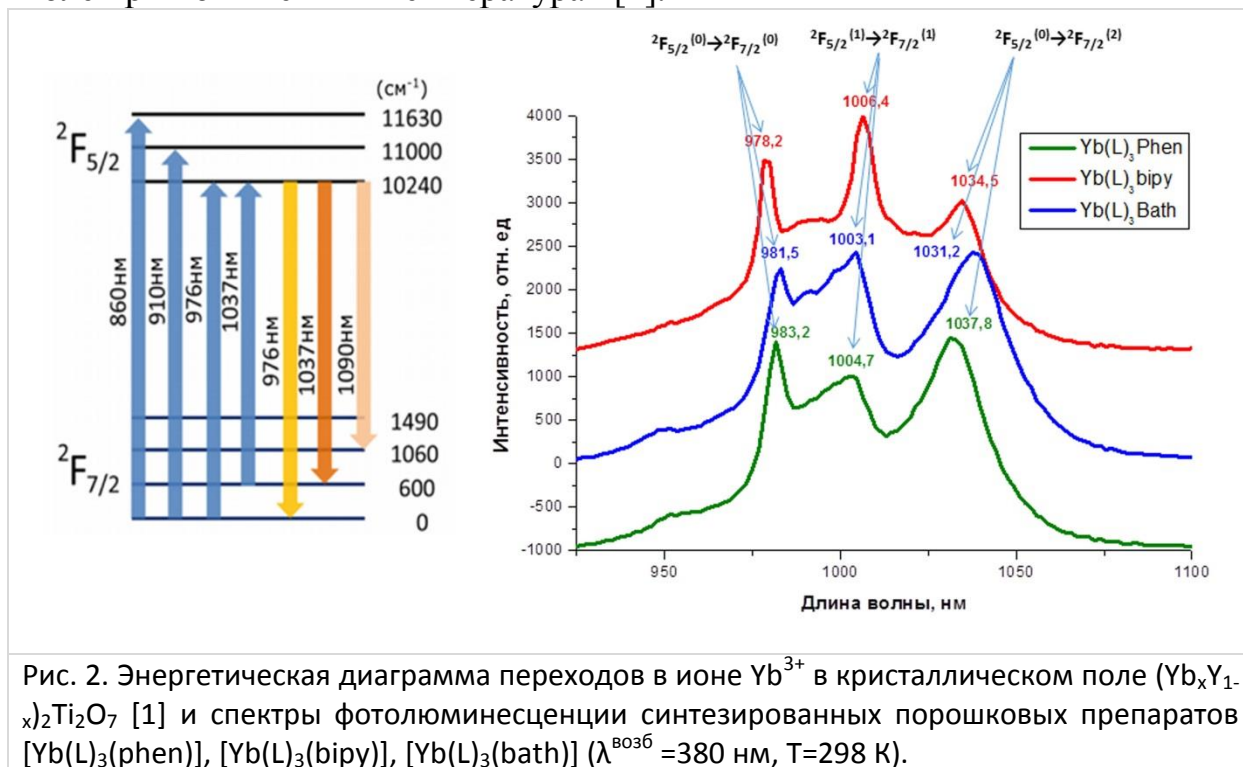


Рис. 2. Энергетическая диаграмма переходов в ионе Yb^{3+} в кристаллическом поле $(\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [1] и спектры фотолюминесценции синтезированных порошковых препаратов $[\text{Yb}(\text{L})_3(\text{phen})]$, $[\text{Yb}(\text{L})_3(\text{bipy})]$, $[\text{Yb}(\text{L})_3(\text{bath})]$ ($\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм, $T = 298$ К).

Мы полагаем, что полученное спектральное разрешение штарковских уровней при комнатной температуре является следствием высокой химической чистоты полученных препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 19-79-10003.

1. С.А. Климин, М.Н. Попова, Е.П. Чукалина, Б.З. Малкин, А.Р. Закиров Штарковская структура уровней иона Yb^{3+} в $(\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и кристаллическое поле в редкоземельных титанатах со структурой пироклора // Физика твердого тела, 2005, том 47, вып. 8, с.1376-1380.

УДК 57.089.67

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АТОМНО-СИЛОВОЙ И ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОЙ ЛАЗЕРНОЙ МИКРОСКОПИИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ТКАНЕИНЖЕНЕРНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Захарова В.А.¹, Сажнев Н.А.¹, Кильдеева Н.Р.¹,Василенко И.А.^{1,2}, Метелин В.Б.^{1,2}.¹ *Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина,
117997 Москва, ул. Садовническая, д.33*² *Московский областной научно-исследовательский и клинический ин-
ститут имени М. Ф. Владимирского «МОНИКИ»,**129110 Москва, ул. Щепкина, д.61/2**e-mail: vasilinaqss@gmail.com*

Благодаря высокому пространственному разрешению основными инструментами анализа поверхности предоставляющими информацию о фундаментальных процессах, происходящих на межфазных границах, – адгезии, диффузии, адсорбции, хемосорбции, а также о реакционной способности материалов в наноразмерном масштабе являются модуляционная интерференционная (МИМ) и атомно-силовая микроскопия (АСМ). Данные методы зарекомендовали себя в медицине, фармакологии, биотехнологии и **перспективны** при структурном и функциональном анализе рельефа тканеинженерных изделий на основе биополимеров с собственной биологической активностью, предназначенных для контакта со средой живого организма и восстановления поврежденных тканей.

В данной работе развита сравнительная методология и аттестация атомно-силовой и лазерной интерференционной микроскопии при получении трехмерной карты и исследовании параметров шероховатости наноразмерного рельефа поверхности тканеинженерных матриц, а также исследована корреляция рельефов подложки и пленочного/волоконистого покрытия на кремний-алюминиевых предметных платинах. Получены статистические характеристики размерностей и геометрических параметров, включая толщину, необходимые в процессах исследования, разработки, поиска путей модификации и структуризации, обеспечения воспроизводимости при изготовлении изделий тканевой инженерии. Изучена биосовместимость, адгезивность, иммуногенность, тромбогенность полученных наноразмерных материалов регенераторной медицины. Выявленные в ходе работы достоинства и ограничения МИМ и АСМ, позволяют сделать вывод о необходимости взаимного дополнения данных методов при исследовании свойств поверхности тканеинженерных биополимерных конструкций и морфоденситометрических показателей интактных живых клеток до и после контакта с матрицей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-17059.

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЕ КОНВЕРТЕРЫ СВЕТА НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ И МЕЗОГЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ LN(III)

Зиятдинова Р.М., Крупин А.С., Карякин М.Е.,
Князев А.А., Галяметдинов Ю.Г.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, Россия
ruzannochka95@mail.ru*

Соединения лантаноидов (Ln) благодаря своим уникальным свойствам нашли применение в качестве компонентов широкого спектра люминесцентных материалов и оптоэлектронных устройств. Основным недостатком большинства комплексов лантаноидов является их низкая фото- и термостабильность и сложность получения на их основе пленочных материалов. Это существенно ограничивает возможности их использования в современных оптических технологиях. Одним из решений этой проблемы является внедрение координационных соединений лантаноидов(III) в органические полимеры. В связи с чем получение и исследование новых композитных материалов на основе координационных соединений лантаноидов(III) и полимеров является весьма интересной и актуальной задачей.

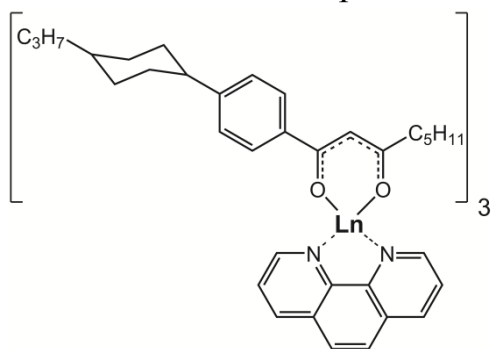


Рис. 1. Структурная формула комплексов, где Ln=Eu и Tb

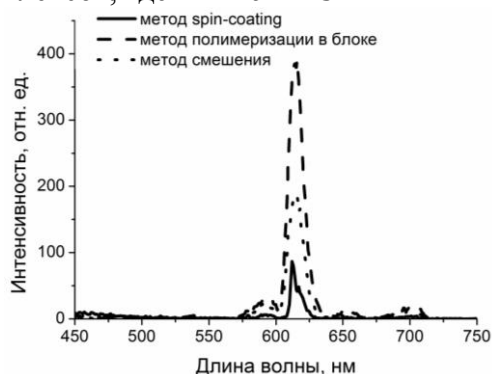


Рис. 2. Спектры излучения пленок на основе комплекса Eu(III)

В работе исследована возможность получения светотрансформирующих пленок на основе ПММА и мезогенных комплексов Eu(III) и Tb(III) (рис.1), способных преобразовать УФ-излучение в видимое. Особенности строения мезогенных комплексов лантаноидов(III) позволяют получать прозрачные высокоэффективные светопреобразующие нано- и микропленки различной толщины методами полимеризации в блоке, смешения и *spin-coating* (напыления при вращении) (рис. 2).

Уникальность структуры и свойств полученного соединений лантаноидов(III) позволила создать на его основе светоконвертирующие пленки тремя различными методами: полимеризацией в блоке, смешением и напылением при вращении (*spin-coating*) с

различным соотношением люминофора в матрице термопластичных полимеров. Показано, что для пленок на основе ПММА, концентрационное тушение люминесценции наблюдается при содержании комплекса европия(III) 12,5% и более, при том, что концентрационное тушение люминесценции для известных аналогов обычно происходит при содержании 3-5%. Полученные светотрансформирующие материалы могут найти применение в качестве компонентов прозрачных световых панелей, органических светодиодов, оптоволокон, перестраиваемых лазеров с изменяемым узким излучением.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №18-13-00112.

УДК 615.015.14; 541.183/.183.7; 661.183.6

НАНОЧАСТИЦЫ МЕЗОПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА,
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОМ: НОВАЯ
ПЛАТФОРМА ДЛЯ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ В
ТЕРАПИИ РАКА

Ибрагимова А.Р., Габдрахманов Д.Р., Тырышкина А.А., Ласкин А.И.,
Данилаев М.П., Сайфина А.Ф., Губайдуллин А.Т., Сапунова А.С., Воло-
шина А.Д., Захарова Л.Я.

*ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ
КазНЦ РАН, Российская Федерация.*

*Казанский (Приволжский) Федеральный университет, Российская Феде-
рация.*

*Казанский национальный исследовательский технический университет
им. А. Н. Туполева - КАИ, Российская Федерация.*

420088 Казань, ул. Арбузова, 8, e-mail: alsui@iopc.ru

В настоящее время различные наноструктурированные материалы применяются в различных областях промышленности, а также в медицине для диагностики и терапии. Направленный выбор различных видов наноструктурированных материалов позволит разработать multifunctional биомедицинские платформы, что сократит нежелательные реакции организма на медикаментозное воздействие, снизит терапевтическую дозу лекарства и кратность его введения. В качестве наноразмерных носителей активно изучаются углеродные нанотрубки, липосомы, квантовые точки и т.д. Мезопористый кремнезем в этом ряду занимает особое место благодаря уникальным структурным особенностям: большой удельной площади поверхности, настраиваемым размером пор, нетоксичности и высокой биосовместимости, способности к биodeградации в среде живых организмов.

Данное исследование посвящено разработке новой потенциальной системы адресной доставки лекарственных или диагностических препаратов на основе мезопористого кремнезема типа МСМ-41, нековалентно модифицированного полиэтиленiminaми разных молекулярных весов (800 г/моль и 25000 г/моль) и разветвленности (МСМ-41@ПЭИ). Эффективность модификации, а также структурные и морфологические характеристики полученных наносистем с использованием методов: ИК-спектроскопии, спектрофотометрии, динамического и электрофоретического светорассеяния, сканирующая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция-десорбции азота и метода синхронного термического анализа и т.д. Установлено, что образцы МСМ-41@PEI способны к более быстрому разложению частиц в нейтральном фосфатно-солевом буфере (pH 7.4), чем частицы немодифицированного

кремнезема. Установлено, что исследуемые композиции не обладают гемолитической активностью (степень гемолиза не превышает 2%). Выявлено, что MCM-41@PEI не проявляет значительной цитотоксичности *in vitro* в отношении нормальной клеточной линии печени *Chang liver*. Полученный модифицированный наноматериал на основе мезопористого кремнезема использовали для успешного инкапсулирования биологически активного вещества куркумина (эффективность инкапсулирования составила столько-то 35 %). Загруженный куркумином наноноситель продемонстрировал способность проникать внутрь опухолевых клеток М-HeLa и вызывать типичные признаки апоптоза, обусловленные синергетическим воздействием полиэтиленими-на и куркумина.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00591).

ПРОБЛЕМЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ ЭКСТРАКОРПОРАЛЬНОЙ
МЕМБРАННОЙ ОКСИГЕНАЦИИ КРОВИ В РФ.

Иванов П.Л.¹, Алентьев А.Ю.², Евсеев А.К.³, Журавель С.В.³

¹*ФБГУН ИСПМ РАН им. Н.С. Ениколопова РАН,
Москва, Профсоюзная ул., 70 e-mail: ivanovpl@inbox.ru*

²*ФГБУН ИНХС РАН им. А. В. Топчиева,
Москва, Ленинский проспект, 29*

³*ГБУЗ НИИ скорой помощи им. Н.В. Склифосовского,
Москва, Большая Сухаревская площадь, д.3*

Разработка и внедрение методики экстракорпоральной мембранной оксигенации (ЭКМО) для лечения пациентов в критических состояниях позволяет эффективно и безопасно поддерживать газообменные процессы в крови в течение длительного времени. Технология ЭКМО основана на использовании внеорганизменного насыщения венозной крови кислородом и одновременном удалении растворенного в крови углекислого газа с помощью мембранного газообмена и применяется при проведении длительных операций на открытом сердце, при выполнении операций трансплантации сердца, легких, печени, сердечно-легочного комплекса, а также при травмах, связанных с большой кровопотерей. Одним из частных случаев применения ЭКМО является дыхательная недостаточность, в частности, при тяжелой пневмонии (вирусной, бактериальной), в том числе и в случае коронавирусной инфекции. К сожалению, в РФ оснащение оборудованием ЭКМО клиник находится на низком уровне, оборудование и расходные материалы являются полностью импортными, а стоимость одноразового сменного мембранного картриджа превышает 500 тыс.руб., что существенно ограничивает применение процедур ЭКМО в РФ.

В настоящих условиях разработка мембранных картриджей для ЭКМО становится крайне важной, поэтому нами проводится разработка покрытий мембранных модулей гемосовместимыми высокопроницаемыми полимерами.

Разработка предполагает использование в качестве покрытия полого волокна отечественного высокопроницаемого гемосовместимого перфторированного полимера, растворимого в легко летучих перфторированных и экологически безопасных растворителях. При этом в качестве полого волокна используются образцы отечественных ультрафильтрационных волокон серийного производства. Такой подход позволяет избежать несколько стадий подготовки при производстве волокна – сшивки полимера и модификации поверхности и сосредоточиться только на покрытии волокна селективным

слоем полимера.

При этом рассматривается возможность смены организации потоков (когда кровь подается внутрь волокна, а кислород снаружи), что позволяет исключить этапы производства требующих многотоннажной загрузки, крупногабаритной техники и высокостоимостного оборудования. Более того данный подход позволяет производить штучный и мелкопартийный продукт (до 20 штук в серии), что актуально при сегодняшней потребности оксигенаторов на рынке РФ.

Такой подход при создании модуля ЭКМО полностью отвечает стратегии импортозамещения и снижает зависимость при производстве жизненно важного оборудования от импортных поставщиков.

ВЛИЯНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОКЛАДКИ НА
ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТОКА ТСД
ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА.

Ильясов В.Х.¹, Карамов Д.Д.², Лачинов А.Н.², Пономарев А.Ф.³

¹ Ухтинский государственный технический университет, Ухта, Россия

² Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Уфа, Россия

³ Бирский филиал Башкирского государственного университета
г. Ухта, ул. Первомайская, 13, email pt22_IlyasVN@list.ru

Полимерные материалы применяются во многих современных электронных устройствах. Чтобы использовать полимеры необходимо знать их электрофизические свойства. Данные свойства зависят не только от химической структуры полимера, но и от толщины полимерных пленок.

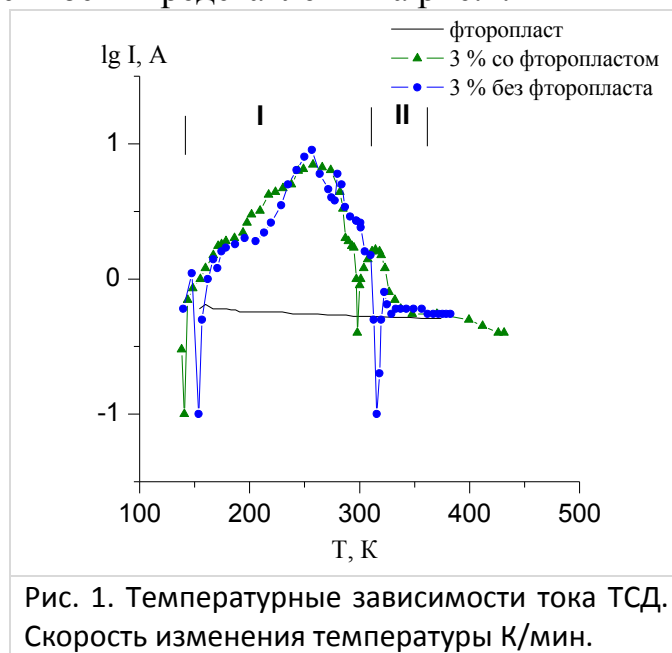
В работе [1] установлено, что существует некоторая толщина, при которой наблюдается переход от глобулярной структуры к структуре ассоциатов. Были обнаружены эффекты дипольного самоупорядочения с характерными признаками сегнетоэлектрических свойств для полимерных пленок около 22 нм. Для подтверждения данного вывода были измерены температурные зависимости тока термостимулированной деполяризации (ТСД) полидифениленфталида (ПДФ).

Объектом исследования являлся полидифениленфталид (ПДФ) полимер класса полиариленфталидов, обладающий уникальными свойствами. Ранее данный полимер исследовался методом ТСД [2]. Экспериментальные образцы представляли собой «сэндвич» структуру. На подготовленную стеклянную подложку методом термодиффузионного напыления наносился алюминиевый электрод. Далее методом центрифугирования (3000 об/мин) наносилась тонкая пленка раствора ПДФ в циклогексаноне. Концентрация раствора имела значения от 0,5 % до 10 % и подбиралась учитывая результаты, представленные в работе [1]. Далее образец выдерживался в вытяжном шкафу 30 минут при температуре 24 °С. В сушильном шкафу – 40 минут при температуре 250 °С для удаления остатков растворителя в объеме пленки ПДФ. В результате были получены образцы, толщина полимерных пленок которых изменялась от 20 нм до 1,4 мкм.

Так как толщины пленок для концентраций 0,5 и 2 % составляли субмикронную (сверхмалую) величину, то их сопротивление имело малое значение. В результате чего пленки находились в проводящем (включенном состоянии). Т.к. значение поляризующего поля было велико и составляло 50 МВ/м, чтобы исключить пробой образца, при подаче поляризующего напряжения, между полимерной пленкой и верхним прижимным электродом была использована диэлектрическая прокладка пленка фторопласта толщиной 10 мкм.

Были измерены температурные зависимости тока ТСД для фторопласта, структуры напыленный электрод — ПДФ — фторопласт — прижимной электрод. А также структуры напыленный электрод — ПДФ — прижимной

электрод. В качестве материала прижимного электрода использовался индий. Измеренные зависимости представлены на рис.1.



Вид температурной зависимости тока деполяризации для ПДФ со фторопластом и без него объяснялось в статье [2]. Где первая область (от 180 до 300 К) связана с релаксацией диполей, а вторая (от 300 до 350 К)— объемного заряда.

Для пленки фторопласта наблюдается снижение значения ТД с увеличением температуры.

В результате, из приведенных зависимостей, можно сделать вывод о том, что диэлектрическая прослойка не оказывает влияния [3]. Следовательно, данный метод можно использовать для всех толщин. Что является целью дальнейшего исследования.

Список литературы:

1. Карамов, Д.Д. Атомно-силовая микроскопия субмикронных пленок электроактивного полимера / Д.Д. Карамов, В.М. Корнилов, А.Н. Лачинов, В.А. Крайкин, И.А. ИONOва // ЖТФ. – 2016. – Т.86. –В.7. –С.124-129.
2. Лачинов А.Н. О механизмах термостимулированной деполяризации в полидифениленфталиде / А. Н. Лачинов, В. Х. Ильясов, А. Ф. Пономарев // Химическая физика. - 2009. - Т. 28, N 8. - С. 78-83.
3. Гороховатский Ю.. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. / Гороховатский Ю., Боровский Г. – М.: Наука, 1991. – 248 с.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ
ПОЛИУРЕТАНОВОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ
ДИФЕНИЛМЕТАНДИИЗОЦИАНАТА И ПОЛИ(1,4-
БУТИЛЕНГЛИКОЛЬ)АДИПИНАТА

Имамутдинова А.М.¹, Горбунова М.А.^{1,2}, Лодыгина В.П.², Анохин Д.В.^{1,2}, Ле-
лекова В.А.¹, Бадамшина Э.Р.^{1,2}

¹ *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3,
e-mail imamutdinovaarina@rambler.ru*

² *Институт проблем химической физики РАН,
г. Черноголовка, Ак. Семенова, 1*

Термопластичные частично-кристаллизующиеся полиуретаны (ТПУ) представляют интерес с точки зрения создания материалов и композитов на их основе с разнообразными свойствами, поскольку их форма после предварительной деформации способна возвращаться в исходное состояние под действие различных факторов, в частности, температуры. Такие полиуретаны обладают эффектом памяти формы (ЭПФ). Важно отметить, что несмотря на то, что идеология создания ТПУ с ЭПФ довольно четко просматривается (наличие мягких и жестких блоков), вопросы, относящиеся к поведению различных исходных компонентов в реакционном процессе в зависимости от реакционной среды, во многом остаются открытыми.

Таким образом, подбор оптимального типа растворителя для синтеза является актуальной задачей как с научной точки зрения, компенсируя отсутствие данных по реакциям такого рода, так и с практической, поскольку полученные количественные данные кинетических параметров реакций в зависимости от условий реакционной среды позволят прогнозировать стратегию синтеза ТПУ и их структуру.

В настоящей работе методом ИК-спектроскопии проведено постадийное исследование кинетики процесса формирования линейного полиуретанового блок-сополимера на основе поли(1,4-бутиленгликоль)адипината с молекулярной массой 2000 дальтон (ПБА), 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) и удлинителя цепи 1,4-бутандиола (БД) в присутствии катализатора дибутилдилаурината олова (ДБДЛО) в растворе метиленхлорида и ТГФ при комнатной температуре, а именно: изучена кинетика каталитической реакции ПБА с МДИ при двукратном избытке NCO-групп МДИ по отношению к OH-группам ПБА и кинетики реакции макродиизоцианата с агентом удлинения цепи БД. Для установления влияния растворителя на кинетику уретанообразования концентрации катализатора и реагирующих функциональных групп

поддерживались постоянными. Выявлены особенности кинетики уретанообразования, проводимых в ТГФ и метиленхлориде. В частности, показаны зависимости наблюдаемых констант скорости первой стадии получения макродиизоцианата ПБА с МДИ при двукратном избытке изоцианатных групп и реакции второй стадии макродиизоцианата с БД. Установлено замедление скорости первой и второй стадии реакций, проводимых в ТГФ. На основе кинетических данных о реакционной способности реагирующих групп в зависимости от типа растворителя проведен синтез полимеров в ТГФ и метиленхлориде, соответственно. Полученные полимеры охарактеризованы методом ИК-спектроскопии, динамометрическим методом, методами ДСК и оптической микроскопии. Методом ИК-спектроскопии показано отсутствие протекания побочных реакций и влияние растворителя на изменение сетки водородных связей. Методами ДСК и оптической микроскопии определены тепловые свойства, степень кристалличности и размер кристаллической фазы мягкого полиэфирного блока. Сделаны выводы о влиянии растворителя на структуру и свойства полиуретанов. Подобраны условия, позволяющие получать полимеры без побочных реакций и с максимальной степенью кристалличности, что немаловажно для синтеза ТПУ с ЭПФ.

Благодарность

Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации 0089-2019-0012 (№ гос. регистрации ААА-А19-119032690060-9). Также авторы благодарят РФФИ № 19-351 за финансовую поддержку.

РАЗРАБОТКА РЕМИНЕРАЛИЗУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ НА
ОСНОВЕ НАНОГИДРОКСИАПАТИТА

Калмыкова Т.П.¹, Северин А.В.¹, Гопин А.В.¹

¹*МГУ имени Ломоносова, химический факультет,*

Москва, Ленинские Горы, д.1, стр. 3, email taisja2906@rambler.ru

Терапия начального кариеса зубов является одним из приоритетных направлений в стоматологии на сегодняшний день. На начальном этапе кариес, в стадии мелового пятна, является обратимым процессом, поэтому возможно использование неоперативных методик лечения, в частности, терапии, основанной на аппликационном воздействии реминерализующих препаратов на эмаль зуба.

Основным компонентом препаратов, используемых в стоматологии в настоящее время для лечения кариеса на ранних стадиях, является гидроксиапатит (ГАП) – основной минерал костного скелета и зубной эмали.

Главной проблемой применения существующих препаратов, которая остается практически нерешенной до сих пор является переработка материала реминерализующих композиций в естественную ткань зубов. То есть происходит постепенное вымывание материала композиции из пораженного кариесом порового пространства зубной эмали и как следствие – возвращение кариеса. Исходя из этого, лечебные композиции должны содержать либо аморфный фосфат кальция, либо его возможный прекурсор, чтобы при контакте с материалом зубной эмали происходила его кристаллизация со встраиванием в структуру зуба. Размеры частиц фосфатов кальция должны быть существенно меньше, чем минимальный размер диаметра пор в зубной эмали для наиболее полного заполнения используемым материалом порового пространства. Агрегация используемых частиц должна быть минимальна. Вязкость композиции не должна мешать ее проникновению вглубь порового пространства.

В ходе формирования наночастиц ГАП в средах биологически активных полимеров образуется частично аморфизированный фосфат кальция, который впоследствии при введении препарата в зубную эмаль способен встроиться в ее структуру и восстановить ее.

В нашей работе были синтезированы реминерализующие композиции на основе ГАП в среде биополимеров: гиалуроновой кислоты (ГК), желатина и казеината натрия по двум методикам.

Первая методика заключалась в том, что в раствор биополимера заданной концентрации (0,2% ГК, 1% желатин, 1% казеинат натрия) при

непрерывном интенсивном перемешивании вводили навеску CaO , смесь гомогенизировали до установления стабильного значения pH (~ 12). Затем в реакционную смесь подавали стехиометрическое количество ортофосфорной кислоты со скоростью $1,0 \pm 0,2$ мл/мин. ($\text{Ca/P} = 1,67$).

По второй методике в насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$, содержащий навеску биополимера (0,1% ГК, 0,5% казеинат натрия) очень быстро вносили стехиометрическое количество ортофосфорной кислоты. В результате происходило выделение твердой фазы фосфата кальция, которая в начальный момент времени была аморфной, а затем превращалась в нанокристаллический ГАП.

В ходе синтезов по методике 1 образуются частицы прекурсоров с размерами, существенно меньшими, чем размеры нанокристаллов чистого ГАП и близкими по размерам к кристаллитам ГАП, составляющими зубную эмаль. Это позволяет предложить данные прекурсоры в качестве основы для реминерализующих составов лечения кариеса на ранних стадиях. Они могут входить как в составы лечебных гелей или лаков, так и в виде самостоятельного компонента. Однако, происходит лишь частичная и неконтролируемая аморфизация, что, исходя из условий применения композиций на их основе, не даст гарантии встраивания наночастиц композиции непосредственно в структуру зубной эмали, а также за счет относительно большого содержания твердой фазы в суспензии эти препараты склонны к существенной агрегации, что может затруднить их проникновение в средние и мелкие поры кариесного пятна. Кроме того, препараты на основе желатина оказались не устойчивы к хранению.

Частицы, синтезированные в среде ГК по методике 2, аморфны, их размер - 10-100 нм. Первичные аморфные частицы образуют пластинчатые кристаллы с общей длиной до 200 нм и шириной до 60-70 нм. Эти кристаллы представляют собой плотные агрегаты первичных частиц (возможно за счет агрегирующего действия присутствующего биополимера). В случае синтеза ГАП в среде казеината натрия мы наблюдали аморфные округлые частицы (10-50 нм).

На основании полученных данных, в дальнейших исследованиях *ex vivo*, где объектами являлись образцы человеческих зубов, в которых была имитирована деминерализация эмали (начальная стадия кариеса), использовались образцы, синтезированные по методике 2 в среде ГК и казеината натрия, так как размер образующихся частиц позволяет им проникать в самые мелкие поры зубной эмали, также образующиеся наночастицы сильно аморфизованы, что позволяет им впоследствии

встраиваться в естественную текстуру зубной ткани с последующей кристаллизацией в ГАП.

Нами были апробированы 3 способа, имитирующие возможное применение композиций на основе ГАП: полоскание водной суспензией препаратов, втирание пасты препаратов в область кариесного пятна, последовательное полоскание и дальнейшая чистки зуба. В ходе тестирования на образцах зубов методами СЭМ и эмалевой резистентности показана перспективность использования данных образцов для лечения кариеса. Наиболее эффективной технологией их применения оказалась последовательная обработка пораженного участка суспензией (полоскание) и пастой (втирание) на протяжении 3-4 циклов обработки.

УДК 544.582.3

СВЯЗЫВАНИЕ КАТИОНОВ МЕДИ, ВИСМУТА, ЦИРКОНИЯ,
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С АЦИКЛИЧЕСКИМИ И
МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ
ПИРИДИНОВЫЕ И ПИКОЛИНАТНЫЕ ГРУППЫ

Калмыкова Т.П.¹, Егорова Б.В.¹, Лихошерстова Д.В.¹, Алешин Г.Ю.¹,
Зубенко А.Д.², Федорова О.А.^{2,3}, Калмыков С.Н.¹

¹*МГУ имени Ломоносова, химический факультет*

Москва, Ленинские Горы, д.1, стр. 3, email taisja2906@rambler.ru

²*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова*

Москва, ул. Вавилова, д. 28

³*РХТУ имени Д.И. Менделеева*

Москва, Миусская пл., д. 9

Изотопы Cu^{2+} , Bi^{3+} , Zr^{4+} и РЗЭ находят широкое применение в радиомедицине, как для визуализации, так и для терапии раковых опухолей.

В настоящее время комплексообразование лигандов, применяемых в ядерной медицине, с катионами металлов происходит либо при повышенных температурах, что чаще всего не приемлемо для биологических векторов, либо требует длительного времени реакции, что приводит к значительным потерям за счет радиоактивного распада. Таким образом, поиск лигандов, которые бы образовывали устойчивый комплекс с данными радионуклидами за непродолжительное время и при невысоких температурах, остается актуальной задачей.

Одним из подходов для улучшения связывания лигандами катионов металлов является введение пиридиновых, а также пиколиновых фрагментов, которые демонстрируют координационную способность по отношению к переходным металлам.

В данной работе исследовалось связывание новых лигандов с разным числом гетероатомов в макроцикле, содержащих пиридиновые и пиколиновые фрагменты с катионами металлов (Рис.1). Лиганды L3 и L4 имеют ациклическую структуру, сходную с производными ДТПА, L2 имеет такую же основную цепь, что и L3, но образует макроциклическую структуру, замкнутую через бисамидный фрагмент; L1 аналогичен L2, но имеет меньший размер полости. Бисамидный фрагмент обеспечивает открытую для комплексообразования полость, хотя это снижает основность лигандов.

Методом потенциометрического титрования были определены константы протонирования исследуемых полиаминополикарбоксилатов.

Константы комплексообразования данных лигандов с катионами металлов были определены методами потенциометрического титрования, а также жидкостной экстракцией с использованием радионуклидных индикаторов ^{64}Cu , ^{207}Bi , ^{89}Zr , ^{90}Y .

Выделение радионуклидов ^{64}Cu и ^{89}Zr из облучённых мишеней проводили методом экстракционной хроматографии.

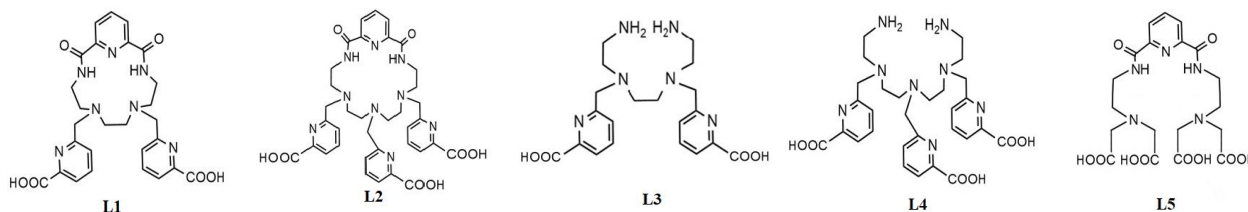


Рис. 1. Исследуемые лиганды: L1, L2, L3, L4, L5

Были изучены условия образования меченных комплексов методом тонкослойной хроматографии (ТСХ), с измерением радиоактивности методами γ -спектрометрии и жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии (ЖСС).

Определены оптимальные условия получения комплексов, при которых достигается максимальная степень мечения при минимальной концентрации лиганда в присутствии различных биосовместимых буферных систем: MES, NH_4OAc при pH 5-6. Наиболее высокая удельная активность получена для комплексов Cu-L3 и Y-L3 при концентрации лиганда $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Также было проведено определение стабильности комплексов Cu^{2+} , Bi^{3+} , Y^{3+} с исследуемыми лигандами *in vitro* в конкурентной среде сывороточных белков. Наиболее стабильным оказался комплекс Cu^{2+} с L2 – более 80% связано в комплекс после инкубирования в сыворотке в течение 120 минут, остальные комплексы диссоциировали практически полностью в течение 30 минут. В связи с чем было проведено исследование комплекса Cu-L2 *in vivo*.

Эксперименты *in vivo* на мышах показали, что накопление активности в органах для данного комплекса схоже с накоплением активности для свободного катиона меди. Через 1 час после введения ^{64}Cu -L2 основная часть активности аккумулирована в печени, что, скорее всего, говорит о нестабильности полученного комплекса *in vivo*, но так же может быть следствием печеночного клиренса меченного лиганда.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проекты №18-33-20152, №19-33-90136.

УДК 535.2

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДИНАМИКИ В ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ
НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Каримуллин К.Р., Аржанов А.И., Магарян К.А., Наумов А.В.

Институт спектроскопии Российской академии наук

108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, д. 5

Московский педагогический государственный университет

119435, г. Москва, ул. М. Пироговская, д. 29/7

kamil@isan.troitsk.ru

Наноккомпозиты на основе полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ) представляют большой интерес в современной физике и материаловедении для разработок эффективных светодиодов, активных сред для лазерной генерации, элементов для фотоэлектрических устройств и нанoeлектроники. Создание новых материалов на основе КТ требует фундаментального изучения динамических процессов в КТ и их взаимодействия с твердой матрицей, в частности электрон-фононного взаимодействия. Одним из наиболее эффективных методов исследования динамических свойств твердотельных композитов с КТ является фотонная эхо-спектроскопия [1, 2], однако стандартные люминесцентные методы, дополненные температурными измерениями, также могут быть полезны для таких исследований [3, 4].

В данной работе исследованы полимеры и замороженные стекла, легированные коллоидными КТ CdSe/CdS/ZnS. КТ были распределены на стеклянной пластинке и внедрены в полиизобутилен (ПИБ), полиметилметакрилат (ПММА), замороженный толуол, пористый полиэтилентерефталат (ПЭТФ) и полипропилен (ПП).

Спектры экситонной люминесценции образцов измеряли при различных температурах в диапазоне от 4,5 до 300 К, для построения температурных зависимостей положения максимума (энергии экситона) и ширины спектра. Температурная зависимость энергии экситона была аппроксимирована с использованием модели, разработанной в [5], что дало возможность получить следующие параметры: ширина запрещенной зоны при нулевой температуре $E_g(0)$, фактор Хуанга–Риса S и средняя энергия

локальных оптических (LO) фононов, связанных с релаксацией электронного возбуждения E_{LO} .

Полученные значения ширины запрещенной зоны $E_g(0)$ одинаковы для всех образцов. Другие параметры для разных образцов разные. Для полимерных композитов (ПИБ, ПММА, ПЭТФ) получены близкие значения коэффициента Хуанга-Риса, что указывает на сходные параметры электрон-фононного взаимодействия. Значение S отличается для образца, который представляет собой тонкий слой КТ на стеклянной подложке, и для пористого полипропилена. Значительная разница в величине может быть вызвана в одном случае взаимодействием КТ со стеклянной подложкой, а в другом – особенностями внедрения КТ в поры полимерной матрицы. Значения E_{LO} для полимерных композитов отличаются друг от друга, что может указывать на заметный эффект от взаимодействия излучающего ядра квантовой точки не только с локальными фононами КТ, но и с фононами матрицы. Влияние фононов матрицы невелико, что вместе с близкими значениями силы электрон-фононного взаимодействия приводит к небольшому изменению значения E_{LO} . Значение фактора S , которое сильно отличается от остальных образцов, было получено для замороженного раствора КТ в толуоле. Различия в параметрах электрон-фононного взаимодействия приводят к заметному изменению эффективной частоты локального фонона, что свидетельствует о сильном влиянии динамики матрицы на спектральные и люминесцентные свойства КТ. Последний вывод подтверждается поведением температурной зависимости замороженного толуола вблизи температуры стеклования. Характер температурной зависимости радикально меняется, т.е. аномальная динамика матрицы в условиях фазового перехода начинает играть основную роль.

Эффективные значения E_{LO} для КТ на стекле и в ПИБ были также измерены с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния при комнатной температуре и составили около 25 мэВ (206 см^{-1}), что практически совпадает с данными, полученными при исследовании спектров люминесценции. Дополнительная информация о релаксационных процессах в КТ была получена с помощью метода фотонного эха и исследования кинетики люминесценции.

Синтез нанокомпозитов и исследование влияния матрицы на люминесцентные свойства квантовых точек выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-02-01121а). Развитие экспериментальной техники люминесцентной спектроскопии и микроскопии выполняется при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках

научной темы «Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике».

Список литературы

1. K.R. Karimullin, M.V. Knyazev, A.I. Arzhanov, L.A. Nurtdinova, A.V. Naumov, J. Phys. Conf. Ser. **859** (2017) 012010.
2. А.И. Аржанов, К.Р. Каримуллин, А.В. Наумов, Кр. сообщ. по физ. ФИАН. **45** (2018) 39.
3. K.R. Karimullin, A.I. Arzhanov, I.Yu. Eremchev, B.A. Kulnitskiy, N.V. Surovtsev, A.V. Naumov. Laser Phys. **29** (2019) 124009.
4. К.А. Магарян, К.Р. Каримуллин, И.А. Васильева, А.В. Наумов, Опт. и спектроск. **126** (2019) 50.
5. К.Р. О'Donnell, X. Chen. Appl. Phys. Lett. **58** (1991) 2924.

К ТЕОРИИ СПИНОВОГО ОБМЕНА.

Карнаух Г.Е.

Институт Проблем химической физики

Московская обл., г. Черноголовка, пр. Семёнова, д.1, Karnaukh@icp.ac.ru

В работе описывается как обменное взаимодействие создаёт спиновый обмен, и указываются некоторые условия, при которых обмен может произойти. Ранее [1] на трёх различных гамильтонианах спин-спинового взаимодействия было показано, что спиновый обмен состоит из двух составляющих: обмена собственными состояниями спинов и, собственно, обмена спинами, который сводится к обмену соответствующими константами взаимодействия. Было показано, что существует два вида гамильтонианов: у одних все собственные термы при обмене сохраняются и их состояния симметрические или антисимметрические, а у других существуют пары обменивающихся собственных термов. Действие каждой составляющей в отдельности на гамильтониан переводят его в один и тот же, вообще говоря другой гамильтониан. При этом симметричность собственных состояний определяется обменом состояниями спинов и определяется гамильтонианом взаимодействия. Уравнение динамики обмена описывает переносы спинового состояния (вместе со спином) от одного ядра к другому. Спин неотъемлемая часть ядра (хозяина). Ядро не может мгновенно переноситься. Следовательно, во время обмена, с классической точки зрения, они должны находиться в одной точке, то есть их облака вероятности должны в большой степени пересекаться, что наблюдалось. Обмен только спинами приводит к тому, что взаимодействие перенесённого спина с остальными спинами совпадает с этим взаимодействием на исходном ядре. Обменное взаимодействие создаёт только сам спиновый обмен. Это значит, что также как обменивающиеся спины неразличимы ядром, так и ядра во время обмена неразличимы спином. Описан обменный процесс в n -циклах и дифференциальное уравнение для него. Показано, что уравнение Шредингера для собственных функций можно записать в такой же форме. Похоже, что описанный механизм работает при обмене любыми тождественными квантовыми объектами.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием

№0089-2019-0002.

УДК 541.18.042.2:678.745

МАГНИТНАЯ ФЛОКУЛЯЦИЯ МОДЕЛЬНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Кашина Е.С., Губочкина Д.В., Проскурина В.Е., Галяметдинов Ю.Г.*ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет».**Россия, г. Казань, К.Маркса, д. 68, e-mail: shabrova.93@mail.ru*

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к синтезу материалов на основе магнитных наночастиц, благодаря возможности внешнего управления их поведением с помощью магнитного поля. Магнитные наночастицы могут состоять из железа, никеля, кобальта и их оксидов, являются недорогими в производстве, физически и химически стабильными, биосовместимыми и экологически безопасными, в связи, с чем соединения на их основе широко применяется в различных областях. Однако магнитные наночастицы являются внутренне нестабильными в течение продолжительного времени, вследствие чего возможна потеря ими агрегативной устойчивости или магнитных свойств. Поэтому их покрывают так называемой защитной оболочкой, в качестве которой могут выступать: полимеры, поверхностно-активные вещества, биомолекулы, диоксид кремния и др. Материалы на основе магнитных наночастиц находят применение в различных областях, особенно в биологии и медицине, где они могут быть использованы для выделения, разделения и очистки различных типов белков, пептидов и других специфических молекул, в доставке лекарств, магнитно-резонансной томографии, биосепарации и биосенсерной диагностике. В связи с этим, исследования, направленные на разработку новых высокоэффективных многофункциональных флокулянтов для селективного выделения ценных материалов в медицине, биотехнологии и микроэлектронике являются актуальными. Использование магнитной флокуляции обладает рядом преимуществ: позволяет отделить целевые продукты непосредственно из технологических растворов или сложных биологических смесей, например, клеточных продуктов, крови или плазмы, ткани, пищевых продуктов, сыворотки, почвы или воды из различных источников. Разделение происходит быстро, аккуратно и масштабируемо, легко автоматизируется и может быть использовано в ситуациях, в которых другие методы для выполнения непрактичны.

В работе была разработана методика синтеза магнитного флокулянта (МФ), которая состоит из двух основных стадий. На первой стадии методом соосаждения при температуре 80 °С и в течении 30 мин были получены наноразмерные частицы магнетита Fe_3O_4 , структура которых подтверждена методом динамического светорассеяния. На второй стадии осуществлялось нанесение синтетического полимера на синтезированные магнитные наночастицы. В качестве полимера был выбран катионный сополимер акриламида с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата (К) с концентрацией ионогенных звеньев $\beta = 25\%$ и молекулярной массой $M = 0,745 \cdot 10^6$, эффективный в процессах флокуляции в водных средах.

При изучении процесса флокуляции в режиме стесненного оседания использовали модельные дисперсные системы – суспензии диоксида титана со средним радиусом частиц $\bar{R} = 1,5 \cdot 10^{-6}$ м и плотностью $\rho = 3,59 \cdot 10^3$ кг/м³ и охры - $\bar{R} = 0,9 \cdot 10^{-6}$ м и $\rho = 2,7 \cdot 10^3$ кг/м³. Для количественной оценки эффективности действия катионного сополимера акриламида, магнитного флокулянта в отсутствие и при наличии магнитного поля был рассчитан флокулирующий эффект D.

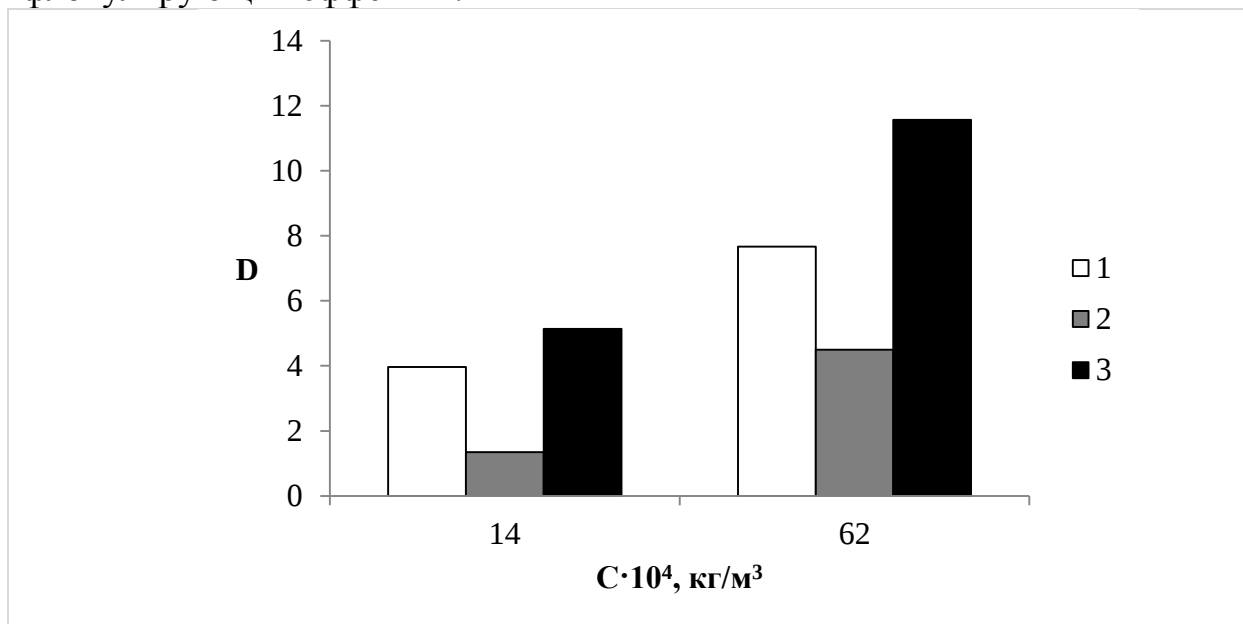


Рис. 1. Изменение флокулирующего эффекта на суспензии диоксида титана при минимальной и максимальной концентрациях полимерной добавки: 1 – К; 2 – МФ в отсутствие магнитного поля; 3 – МФ при наличии магнитного поля

При сравнительном анализе эффективности действия флокулирующих добавок (рис. 1) было установлено, что магнитный флокулянт имеет значения флокулирующего эффекта при наличии внешнего магнитного поля в 1,5 раза превышающего параметр D с участием катионного сополимера акриламида. Аналогичные данные были получены при флокуляции суспензии охры. В тоже время, МФ в отсутствие магнитного поля уступает по флокулирующей способности катионному образцу. Таким образом, синтезированный магнитный флокулянт в магнитном поле является эффективным флокулирующим агентом, как для суспензии диоксида титана, так и для суспензии охры.

Полученный в ходе работы высокоэффективный многофункциональный флокулянт на основе магнитных наночастиц может быть использован для селективного выделения ценных материалов в медицине, биотехнологии и микроэлектронике.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 18-03-00099).

УДК 544.6.076

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ШУМОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
ЧЕБЫШЕВА: СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦВЕТНОГО ШУМА.

Клюев А.Л.^{1,*}, Астафьев Е.А.², Укше А.Е.²,

Давыдов А.Д.¹, Графов Б.М.¹

1 – Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина

РАН

Россия, Москва, Ленинский просп., 31к5.

2 – Институт проблем химической физики РАН

Россия, Московская область, Черноголовка, просп. Академика

Семёнова, 1.

**e-mail: klyuevchem@mail.ru*

Шумовая диагностика электрохимических систем позволяет получить информацию о внутреннем состоянии системы, не подвергая её каким-либо внешним возмущениям. Получение качественных шумовых данных в настоящее время возможно благодаря использованию современной прецизионной радиоэлектронной аппаратуры. Однако спектральный анализ полученных данных затрудняется наличием нелинейного тренда, осложняющего, как правило, большинство измерений. Ранее нами была предложена спектроскопия Чебышева [1], позволяющая получать спектральные характеристики случайных процессов, протекающих в электрохимических системах при наличии большого тренда.

В данной работе показано, что спектральные характеристики белого шума, полученные с помощью разложений Фурье и Чебышева совпадают, поскольку белый шум стационарен и характеризуется равномерным распределением спектральных составляющих по всей частотной полосе. Однако спектры Чебышева и Фурье синего шума, и в особенности, красного шума значительно различаются из-за наличия низкочастотного тренда.

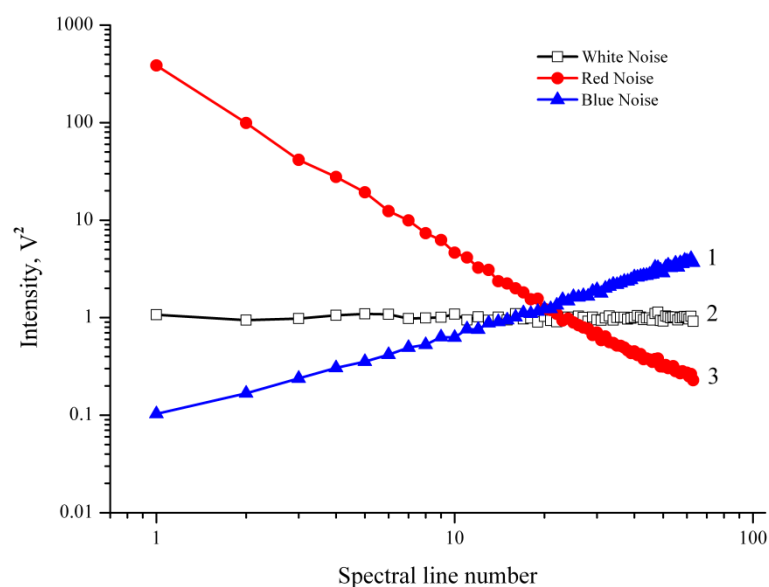


Рис.1. Спектры Чебышева синего (1), белого (2) и красного (3) шума.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект № 20-03-00951 А.

Ссылки:

[1] Графов Б.М., Добровольский Ю.А., Давыдов А.Д., Укше А.Е., Ключев А.Л., Астафьев Е.А. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ШУМОВАЯ ДИАГНОСТИКА: АНАЛИЗ АЛГОРИТМА ОРТОГОНАЛЬНЫХ РАЗЛОЖЕНИЙ. Электрохимия. 2015. Т. 51. № 6. С. 579.

УДК 54.07

ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ «ЗЕЛЕННЫХ» ИНИЦИАТОРОВ КАК
ПРЕДМЕТ НАУЧНОГО ПОДХОДА К ЗАПРОСАМ БИЗНЕСАКолесов В.И., Егоршев В.Ю.*Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева**г. Москва, Миусская пл., д. 9, e-mail: kolesov2116@mail.ru*

Задача создания «зеленых» инициаторов (в частности капсюлей для патронов стрелкового оружия) возникла в мире в конце 80-х и актуальна по настоящее время. Экологические нормы на тяжелые металлы ужесточаются год от года, но именно они сегодня являются основой составов для капсюлей.

В России эту задачу перед наукой поставили вышедшие на внешний рынок в начале 90-х годов оборонные предприятия ЦНИИТОЧМАШ и КШЗ г. Климовск. Эту проблему они узнали от американских партнеров. Американским ученым и производителям в те года не удавалось решить ее, и они интересовались состоянием дел по этой теме в России.

Российская отраслевая наука и заводы вообще не знали о такой проблеме, и пути для ее решения были неочевидны. Поэтому инициативная группа в лице ведущих сотрудников ЦНИИТОЧМАШ и КШЗ (А.В. Хиникадзе, В.П. Королев, Ю.М. Баскаков), вероятно, в числе первых в России основала инновационную фирму «Би-Вест», основной задачей которой было решение данной проблемы, причем в условиях середины 90-х годов.

После опроса большинства научных и учебных заведений к разработке были привлечены: головной институт страны по данной теме НПО «Краснознаменец» и РХТУ им. Д.И. Менделеева.

В РХТУ им. Д.И. Менделеева данную тему возглавил зав. каф. ХТОСА, проф. А.Е. Фогельзанг. Глубокий научный подход школы проф. К.К. Андреева, наследником которой являлся Фогельзанг А.Е., накопленная и систематизированная им обширная база данных по горению нескольких тысяч энергетических материалов позволила быстро наметить и проверить варианты составов и найти уникальное решение проблемы.

В ходе конкурсной проверки решений НПО «Краснознаменец» и РХТУ им. Д.И. Менделеева на базе ЦНИИТОЧМАШ и КШЗ, университет уверенно победил. Найденные сотрудниками университета решения были защищены несколькими патентами.

Дальнейшее развитие данной темы перешло в технологическую плоскость, к выпуску опытной партии был привлечен головной завод капсюльной тематики – Муромский приборостроительный (МПЗ). На его базе, начиная с заводской лаборатории и кончая производственными цехами, была апробирована, адаптирована и внедрена, как разработанная в РХТУ (Егоршев В.Ю., Колесов В.И.) технология производства новых компонентов, так и самый экологически чистый состав и изделия из него: капсюля для стрелкового оружия, не содержащие тяжелых металлов. Неоценимую помощь в освоении новой продукции оказали Бибнев Н.М. – генеральный директор завода, Хо-

вансков В.Н. – главный инженер и начальник заводской лаборатории Агеев В.Н.

После проверки продукции в ЦНИИТОЧМАШ и на Тульском патронном заводе первые опытные партии в начале 2000 г. были отправлены в США. Американские партнеры ЦНИИТОЧМАШ и КШЗ произвели проверку и выпустили изделия в продажу. Российская продукция вызвала фурор, заказы существенно превысили возможности МПЗ, потребовалось расширение производства.

Разработка окупилась и стала приносить прибыль, известность и престиж МПЗ вырос. Успешное участие на международных всемирно известных оружейных выставках «Shot Show» и в Нюрнберге позволили заключить контракты с известной фирмой PMC (фирмы Federal и Winchester предложили очень невыгодные условия). Объем бизнеса стремительно рос.

Но неконкурентными методами со стороны мощнейших фирм Winchester и Federal продажа этой продукции в США была свернута. Российское государство интереса к данной теме не проявило, и тема угасла как преждевременная в РФ, хотя в виде «света погасшей звезды» еще долго возникали работы и патенты, защищались диссертации последователей, подхвативших тематику: КНИТУ, НПО «Краснознаменец» и Новосибирский завод «Искра». Не дремали и зарубежные конкуренты, тема развивалась. Но в РФ после закрытия Березняковского завода химреактивов в 2010 г. у производства не осталось и ключевого компонента – пикраминовой кислоты.

Какой вывод можно сделать из данной работы: научный задел по темам энергетических материалов в РФ на мировом уровне, организационные возможности при правильной кооперации науки, производства и бизнеса могут решать любые задачи, не нарушающие законов природы, но без поддержки на государственном уровне добиться мирового признания практически невозможно. Все это необходимо учесть в настоящее время, когда вопросы создания зеленых инициаторов стали вновь актуальны и интересны уже в России.

УДК 621.763.002.2

ВЛИЯНИЕ НАНОМОДИФИКАТОРОВ НА ОСТАТОЧНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Онучин Д.В.

*ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»**г. Москва, Миусская пл., д. 9, email nkostromuna@muctr.ru*

Наиболее часто в качестве связующего для композиционных материалов используют эпоксидные олигомеры. Материалы на их основе обладают уникальным комплексом ценных технологических и эксплуатационных свойств. В работе использовали отвердитель «холодного» отверждения на основе алифатических полиаминов – ЭТАЛ 45 (в количестве 50 масс %). Преимущества данного отвердителя: достаточное время жизнеспособности композиций, небольшой экзотермический эффект реакции отверждения, низкая вязкость, способность к отверждению при низких температурах (до -4°C), возможность нанесения композиции на влажную поверхность. В качестве модификаторов применяли: органодецилмодифицированный монтмориллонит (органобентонит) (ОБ) - продукт взаимодействия бентонитовой глины (монтмориллонита) с октадециламмоний хлоридом (четвертичной аммониевой солью), многослойные углеродные нанотрубки – продукт каталитического пиролиза метана (внутренний диаметр 5-10 нм; длина 20-25 мкм), а также нанотрубки алюминийоксидные (внутренний диаметр 10-20 нм; длина 1 мкм).

Для исследования внутренних остаточных напряжений ($\sigma_{\text{ост}}$) в эпоксидных композициях использовали консольный метод, позволяющий изучать $\sigma_{\text{ост}}$ в покрытиях, нанесенных на металлическую подложку. Возникающие в процессе отверждения покрытий $\sigma_{\text{ост}}$ вызывали прогиб свободного конца консольно закрепленной пластины с нанесенным на нее слоем отвержденной композиции. Отклонение свободного конца образца фиксировали с помощью оптического микроскопа.

При отверждении ЭД-20 наблюдается заметный рост остаточных напряжений после первого часа отверждения при $T = 60^{\circ}\text{C}$ (рис. 1). Это объясняется тем, что в процессе отверждения образуется пространственная сетка, плотность которой возрастает с увеличением времени воздействия повышенной температуры до тех пор, пока возможна конверсия реакционноспособных групп, которые участвуют в процессах формирования структуры отвержденного олигомера.

В процессе отверждения материала его объем уменьшается за счет процессов структурирования, что вызывает появление напряжений, действующих против сил адгезии. Поскольку внутренние напряжения действуют против сил адгезии, их увеличение сопровождается понижением прочности адгезионного соединения и способствует преждевременному разрушению адгезионного соединения. Поэтому можно использовать внутренние напряжения в качестве критерия для оценки длительной адгезионной прочности.

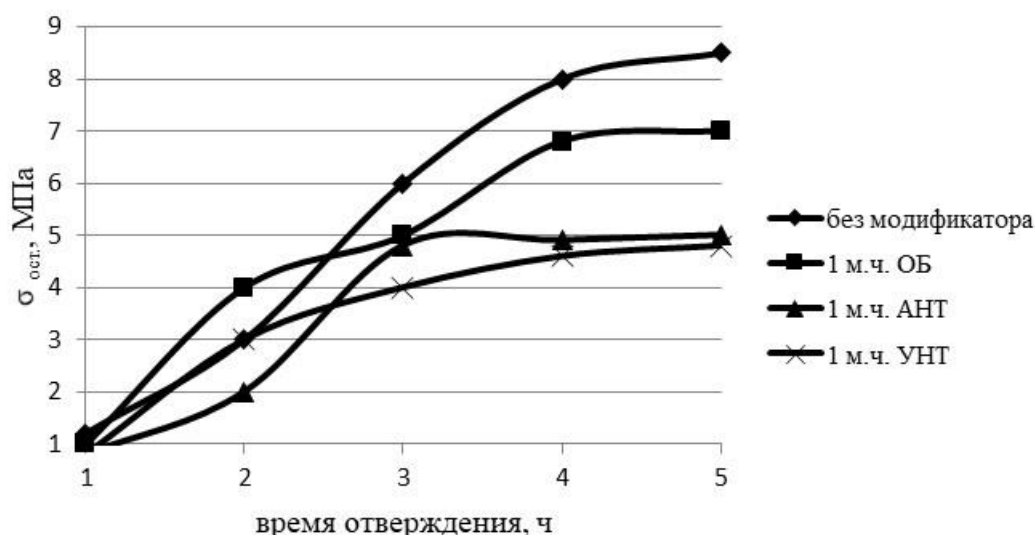


Рис. 1. Зависимость внутренних напряжений связующих на основе ЭД-20 в процессе отверждения при $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ от времени отверждения

Наномодификаторы, введённые до 1 м.ч., приводят к повышению способности материала релаксировать перенапряжения и, в конечном итоге, способствует повышению долговременной прочности. В данном случае это, вероятно, связано с тем, что при эксфолиации происходит внедрение модификатора в микротрещины и дефектные зоны, что предотвращает дальнейшее трещинообразование, снижает уровень внутренних напряжений.

В работе изучено влияние применения наномодификаторов на свойства эпоксидных связующих холодного отверждения. В таблице 1 представлены свойства исследуемых систем.

Таблица 1. Свойства материалов на основе модифицированных эпоксидных олигомеров

Показатели	Модификатор			
	Исходный образец	ОБ (1 м.ч.)	АНТ (1 м.ч.)	УНТ (1 м.ч.)
$\sigma_{изг}$, МПа	30	33	48	30
$\sigma_{сж}$, МПа	73	70	68	65
A , кгс/см ²	15	17	14	14
водопоглощение, %	0,7	0,06	0,09	0,2
открытая пористость, %	1,3	0,6	0,8	0,9

Таким образом в результате проведенных исследований установлено, что используемые наномодификаторы, не значительно влияя на физико-механические свойства материала, позволяют повысить долговременные характеристики за счёт изменения структуры материала, снижения дефектов и внутренних напряжений.

УДК 678.673

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЗОМОРФНЫХ СВОЙСТВ АРОМАТИЧЕСКИХ СОПОЛИЭФРОВ НА ОСНОВЕ 4-ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Кочемасова Д.В., Ахметшина А.И., Каримова Л.К.,

Дебердеев Т.Р., Дебердеев Р.Я.

*ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет»**г. Казань, ул.К.Маркса, 68. d_kochemasova@inbox.ru*

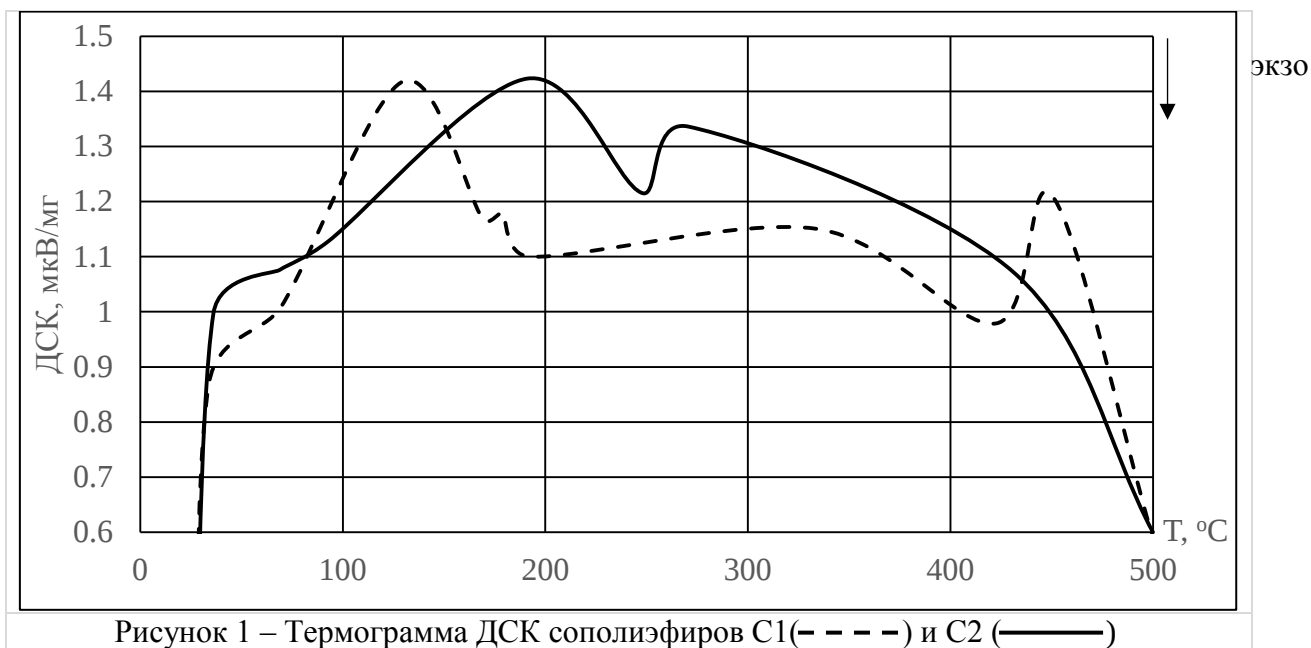
Современный уровень развития промышленности и технологии требует разработки высокопрочных и термостойких полимерных материалов для развития высокотехнологичных отраслей промышленности, таких как машиностроение, химическая технология, авиастроение и электроника.

Наиболее перспективным классом полимеров являются термотропные жидкокристаллические (ЖК) ароматические полиэферы. Интерес обусловлен наличием у них ряда ценных свойств: способность самоармирования, низкий коэффициент линейного термического расширения, исключительная размерная стабильность, высокая химическая стойкость, низкая горючесть, высокие прочностные показатели, тепло- и термостойкость и др [1]. Это позволяет использовать их для получения новых материалов многоцелевого назначения.

В связи с этим были синтезированы ароматические сополиэферы на основе 4-гидроксibenзойной кислоты (4-ГБК). С1 – сополиэфир 4-ГБК, терефталевой кислоты и бисфенола А, С2 – сополиэфир 4-ГБК, изофталевой кислоты и гидрохинона. Мономеры подбирались исходя из их способности образовывать ЖК фазу. Реакцию проводили с использованием высококипящих неполярных растворителей в инертной среде азота для предотвращения термодеструкции мономеров.

Методом ИК-спектроскопии проведен анализ содержания концевых групп в олигомере, по результатам которого была определена молекулярная масса. Так образцы сополиэфиров С1 и С2 в зависимости от времени поликонденсации характеризуются молекулярной массой в диапазоне 2000-5500. Мезоморфные свойства сополиэфиров изучались с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и поляризационной микроскопии.

Согласно термограмме ДСК, представленной на рисунке 1, образцы сополиэфиров претерпевают фазовый переход, сопровождающийся эндотермическим эффектом, при температурах 130°C и 190°C для сополиэфира С1 и С2, соответственно.



Данный переход связан с образованием жидкокристаллической фазы. Для подтверждения на рисунке 2 представлены фотографии образцов сополиэфиров C1 и C2, полученные на поляризационном микроскопе ПОЛАМ Р-312 при температуре фазовых переходов, выявленных на ДСК.

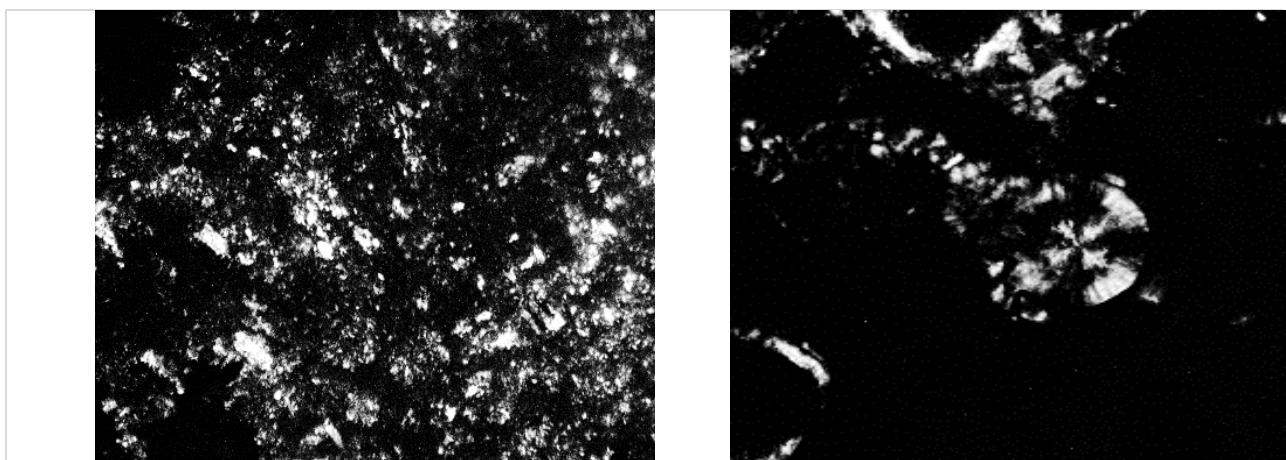


Рисунок 2 – Фотографии жидкокристаллического состояния сополиэфиров C1 (слева) и C2 (справа)

По форме кристаллов можно сделать вывод о том, что сополиэфир C1 имеет нематическую жидкокристаллическую структуру, а сополиэфир C2 – смектическую [2].

Список литературы:

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю.А. Михайлин – СПб.: Профессия, 2006. – 624 с
2. Шibaев В.П. Необычные кристаллы или загадочные жидкости // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. N11. С.37-46.

УДК 544.431.7:542.943:544.353.(2+3):543.429.23:536.6:535.36

САМООРГАНИЗАЦИЯ СОЛЬВАТОВ В МЕЗОСКОПИЧЕСКИЕ
АССОЦИАТЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ И ЕЁ
КИНЕТИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ¹

Лагодзинская Г.В.¹, Лаптинская Т.В.², Казаков А.И.¹

¹*Институт проблем химической физики Российской академии наук,
г. Черноголовка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1, e-mail
gvl@icp.ac.ru*

²*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Физический факультет,
г. Москва, Ленинские горы, 1, стр. 2*

Процессы надмолекулярного структурирования в растворах электролитов аналогичны самоорганизации в растворах полимеров.

В результате изучения водных растворов азотной и хлорной кислот сформулированы следующие закономерности медленного в лабораторных масштабах времени образования структурных неоднородностей, экспериментально установленные методами ЯМР, статического и динамического светорассеяния и кинетической калориметрии [1-4].

- Медленное мезоскопическое супрамолекулярное структурирование является движением системы от неравновесного к равновесному распределению термодинамически устойчивых диффузионно усредненных сольватных структурных мотивов между ассоциатами сольватов.
- Структурирование включает две стадии: I – относительно быстрого (от секунд до нескольких часов) роста неоднородности раствора и II – значительно более медленного (до нескольких недель) уменьшения неоднородности при движении к структурному равновесию.
- Мезоскопическое структурирование в виде ассоциатов сольватов сохраняется и после достижения структурного равновесия.
- Препаративные особенности, прогрев и фильтрация влияют на время выхода на структурное равновесие.

С учетом данных, полученных при изучении кинетики окисления ацетона в водных растворах азотной кислоты [1,2], предложена «капельная» модель строения растворов электролитов на микроуровне (Рис. 1),

объясняющая ряд обнаруженных кинетических аномалий, не объяснимых в рамках классических представлений [3,4].

Процесс супрамолекулярного структурирования раствора кислоты в воде при введении в раствор с одним сольватным структурным мотивом малой добавки концентрированной кислоты схематически иллюстрирует Рис.1.

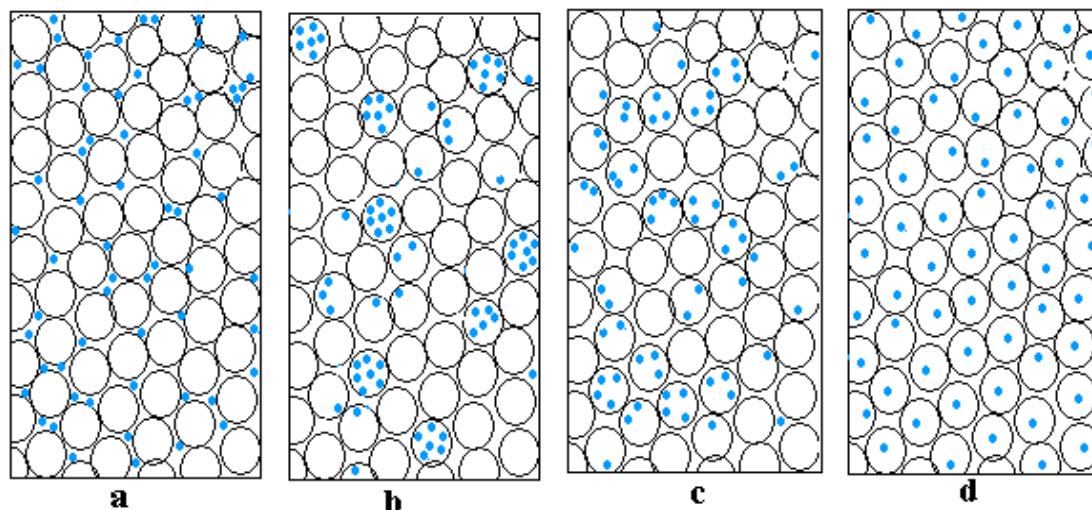


Рис. 1. Движение по «координате структурирования» от однородного неравновесного состояния в начале процесса (а) через промежуточные неоднородные неравновесные состояния (b) и (c) к однородному равновесному состоянию в конце (d). Мелкие кружки – сольваты, крупные – ассоциаты сольватов.

Из литературных данных последних лет [5,6] следует, что предложенная нами модель может быть обобщена на широкий круг растворов, включая неводные, и, возможно, является общим свойством жидкого состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Manelis, G.B., Lagodzinskaya, G.V., Kazakov, A.I. *et al.* Influence of the supramolecular structure of the liquid reaction medium on the kinetics of acetone oxidation with aqueous solutions of nitric acid. *Russ Chem Bull* **62**, 994–1002 (2013). <https://doi.org/10.1007/s11172-013-0130-1>
2. Lagodzinskaya, G.V., Laptinskaya, T.V., Kazakov, A.I., Kurochkina, L.S., Manelis, G.B.: Slow large-scale supramolecular structuring as a cause of kinetic anomalies in the liquid-phase oxidation with nitric acid. *Russ. Chem. Bull.* **65**, 984–992 (2016). <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1401-4>
3. Lagodzinskaya, G.V., Laptinskaya, T.V., Kazakov, A.I.: Supramolecular structuring of aqueous solutions of strong acids: manifestations in light scattering, NMR, and oxidation kinetics. Does liquid have a drop-like nature? 1. Nitric acid.

Russ. Chem. Bull. 67, 1838–1850 (2018). <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2297-2>

4. Lagodzinskaya, G.V., Laptinskaya, T.V., Kazakov, A.I.: Supramolecular structuring of aqueous solutions of strong acids: manifestations in light scattering, NMR, and oxidation kinetics. Does liquid have a drop-like nature? 2. Perchloric acid. Russ. Chem. Bull. 67, 2212–2223 (2018). <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2358-2>

5. Orlova, A.V., Laptinskaya, T.V., Kononov, L.O.: The first example of detection of mesoscale particles in a solution of a low-molecular-mass compound in dichloromethane. Russ. Chem. Bull. 68, 1462–1464 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2580-6>

6. Orlova, A.V., Laptinskaya, T.V., Malysheva, N.N. *et al.* Light Scattering in Non-aqueous Solutions of Low-Molecular-Mass Compounds: Application for Supramolecular Analysis of Reaction Solutions. *J Solution Chem* (2020). <https://doi.org/10.1007/s10953-020-00977-1>

¹ Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119101690058-9

ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКОГО
АЭРОГЕЛЯ И ОРГАНИЧЕСКОГО ЛЮМИНОФОРА

Лебедев А., Меньшуткина Н.В., Сайфутяров Р.Р., Хомяков А.В.,

Аветисов И.Х.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

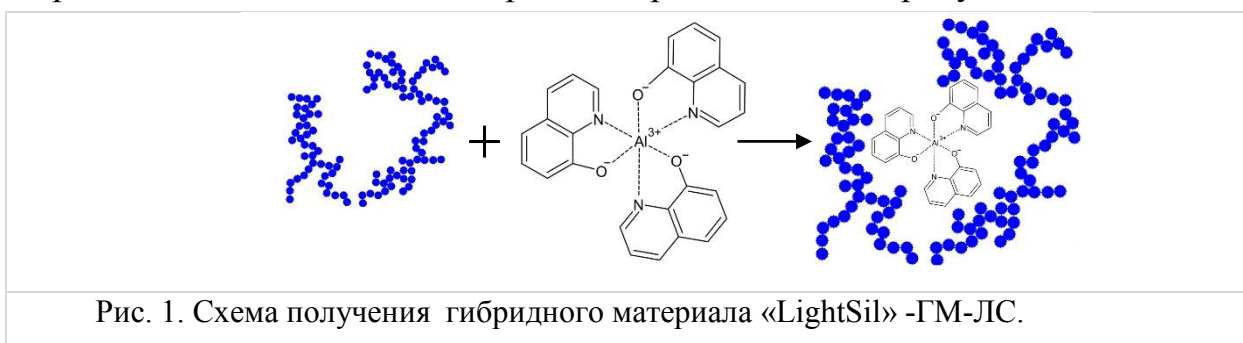
г. Москва, Миусская пл., д. 9, email aich@muctr.ru

Органические люминофоры в настоящее время являются перспективными для создания эффективных светоизлучающих структур (OLED). Разработка подобных устройств сопряжена с решением ряда проблем: увеличение их срока службы, снижение стоимости технологии их производства, их защита от воздействия влаги и кислорода воздуха. Указанные проблемы могут быть решены путем создания принципиально новых гибридных люминофорных материалов на основе аэрогелей, в объеме которых равномерно распределены молекулы органического люминофора. Аэрогели представляют собой твердый высокопористый материал, который отличается высокой прозрачностью, развитой удельной поверхностью. Предлагаемые гибридные материалы могут расширить области применения органических люминофоров: разработать новые оптические датчики, биосенсоры, устройства для псевдогологографического изображения.

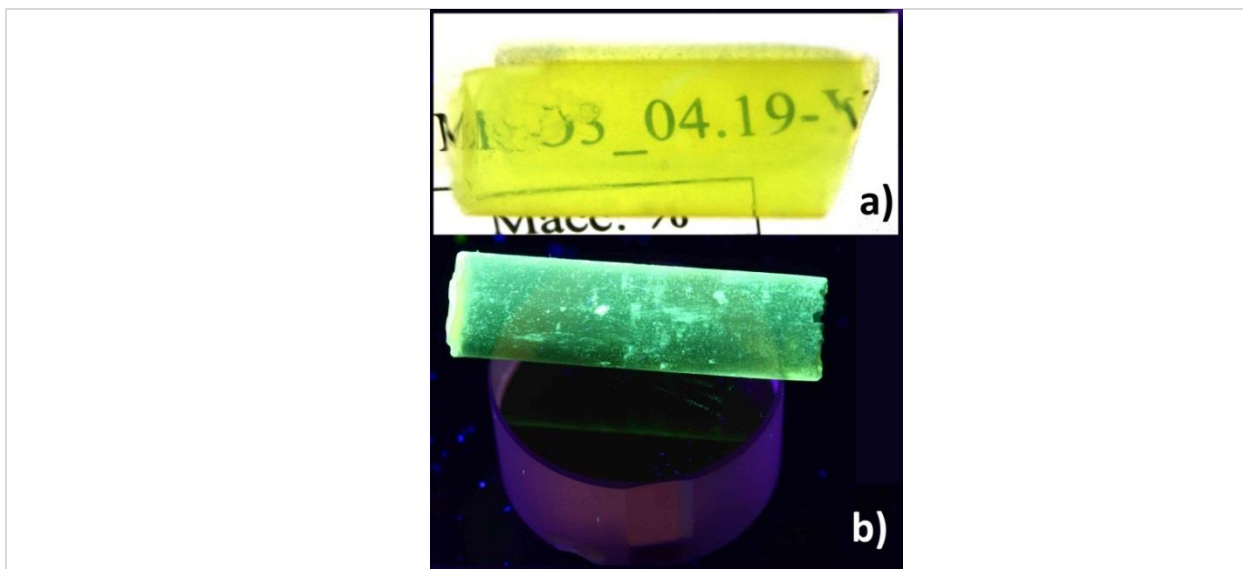
Для получения гибридного материала «LightSil» (далее – ГМ-ЛС) в работе в качестве исходного органического люминофора использовали трис(8-оксихинолят)алюминия (Alq_3), очищенный вакуумной сублимацией до 99,999 мас.%. А в качестве неорганического аэрогеля – аэрогель на основе диоксида кремния. Синтез высокочистого Alq_3 осуществлялся по разработанной ранее методике [1]. Получение аэрогеля на основе диоксида кремния состояло из двух основных стадий. На первой стадии с применением двухстадийного золь-гель процесса синтезировался гель. Тэтраэтоксисилан (далее – ТЭОС) использовался в качестве прекурсора, изопропанол в качестве растворителя. При получении золя использовался 0.01М водный раствор HCl , для его гелеобразования 0.5М водный раствор NH_4OH . Количество используемых компонентов выбиралось так, чтобы следовать следующему мольному соотношению: ТЭОС:изопропанол:вода (с кислотой):вода (с основанием) – 1:7:3,5:2,5. Гели были получены в специальных цилиндрических формах диаметром 10 мм. В полученных проводилась пошаговая замена растворителя на ацетон при увеличении

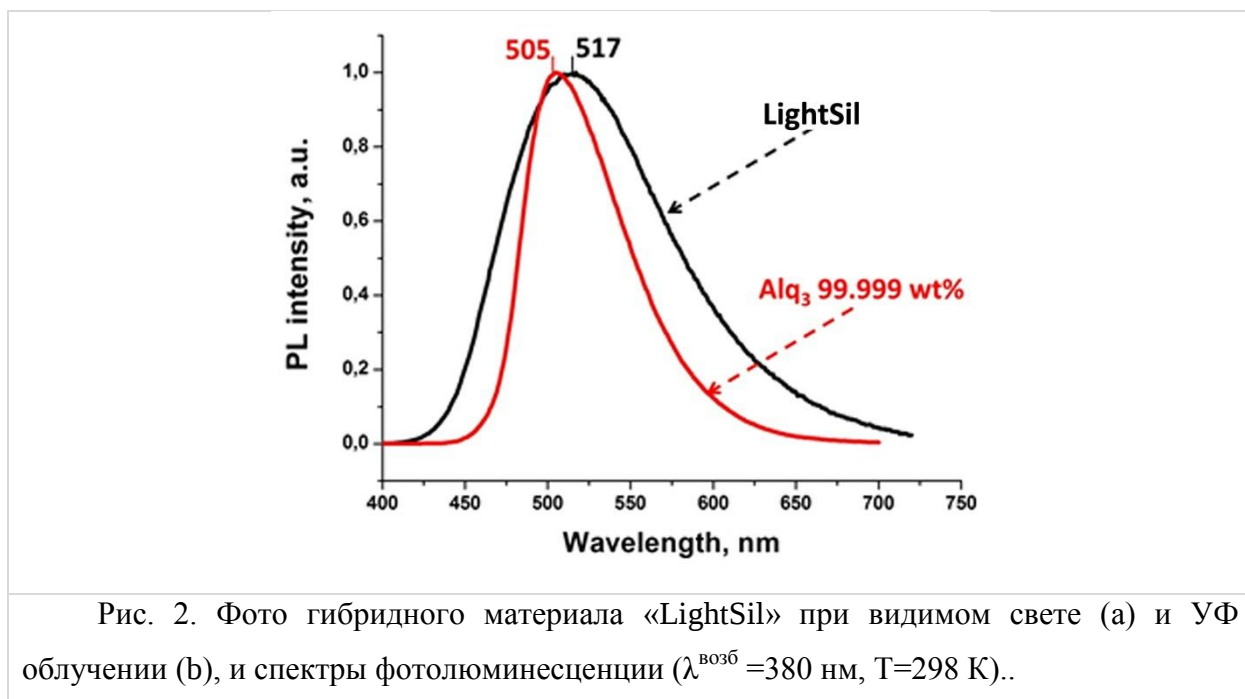
концентрации ацетона от 25 до 100 мас.%. Полученные таким образом образцы помещались далее в раствор Alq_3 в ацетоне и выдерживались в течение не менее 48 часов. Количество Alq_3 рассчитывалось так, чтобы обеспечить его значительный избыток. Заключительной стадия получения аэрогеля – сверхкритическая сушка – проводилась в среде диоксида углерода под давлением 120 атм, при температуре 40 °С при расходе диоксида углерода 500 г/ч. Для проведения указанного процесса использовалась разработанная ранее установка [2].

В ходе сверхкритической сушки ацетон путем диффузии замещался на диоксид углерода, который вызывал осаждение Alq_3 непосредственно в порах геля. Схематично внедрение люминофорного материала в структуру аэрогеля на основе диоксида кремния представлено на рисунке 1.



Анализ спектров фотолюминесценции (ФЛ) показал (рис. 2), что при формировании ГМ-ЛС максимум ФЛ сдвигается в длинноволновую область, а сам спектр уширяется на 64 %: $\text{FWHM}_{\text{Alq}_3} = 70,279 \text{ нм}$, $\text{FWHM}_{\text{ГМ-ЛС}} = 115,310 \text{ нм}$). Последнее указывает на изменение в электронной структуре Alq_3 в ГМ-ЛС по сравнению с номинально чистым органическим люминофором и является признаком формирования нового материала.





Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания № 075-03-2020-232/3.

1. I. Ch. Avetissov et. al. // CrystEngComm, 2016, v.18, pp. 2182-2188.
2. A.E. Lebedev et. al. // Journal of Supercritical Fluids, 2015, v.106, pp.122-132

УДК 54.027

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТЕХНЕЦИЯ С
ДИЭТИЛЕНТРИАМИНПЕНТАУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ И ИХ РОЛЬ В
ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЕ И ЯДЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

Легкодимова Н.С., Герман К.Э.

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
(ИФХЭ РАН)*

г.Москва, Ленинский пр-т., 31, к.4, legkodimova.nadezhda@yandex.ru

Гидрофильные комплексы технеция с полиаминокарбоксильными лигандами (НТА, ЭДТА, ДТПА и т.п.) известны и широко используются в радиофармацевтике более 40 лет, ряд таких соединений образуется непосредственно при восстановлении технеция гидразином или оловом(II) в присутствии комплексона. Диангидрид диэтилентриаминпентауксусной кислоты – один из первых бифункциональных хелатирующих агентов используемых для конъюгации с восстановленным технецием- 99m . ДТПА взаимодействует с концевой и/или аминогруппой пептида, образуя прочные амидные связи. При этом ангидридные кольца раскрываются с образованием поливалентных групп, способных хелатировать металлы, в том числе и Tc^{99m} . Связь металла с органическим лигандом в таких комплексах имеет донорно-акцепторную природу (с помощью неподеленных пар кислорода и азота ДТПА) и довольно прочна. Молекула ДТПА имеет 8 потенциальных координационных центров для связывания металла (3 атома N и 5 – O). Кроме того, ДТПА способен модифицировать аминокислотосодержащие полимеры, такие как поли-L-лизин. Получающиеся хелатирующие полимеры обладают большим количеством центров, чем в случае присоединения ДТПА к пептиду. Этот метод наиболее удобен и распространен в медицинской практике. Одним из примеров может выступать оптимизация и разработка лиофилизированного набора для мгновенного приготовления ^{99m}Tc -ДТПА-LSA, состоящего из неолактозил-сывороточного альбумина человека (ДТПА-LSA) меченого технецием- 99m . Исследование с помощью однофотонной эмиссионной компьютерной томографии (SPECT) показали, что перспективные биологические свойства ^{99m}Tc -ДТПА-LSA в сочетании с разработкой надежного и быстрого лиофилизированного набора ДТПА-LSA дают возможность визуализации рецепторов печени для рутинной клинической оценки функции печени.

В свою очередь ДТПА нашла применение в экстракционной технологии переработки отработавшего ядерного топлива, заключающей в себе совместную экстракцию урана и плутония из азотнокислых растворов 30%-ным трибутилфосфатом в углеводородном разбавителе. При переработки ОЯТ с высоким уровнем выгорания существенно увеличивается выход продуктов деления (ПД). Рост поступления ПД увеличивает вероятность возникновения технологических отклонений и сбоев при проведении ключевой операции восстановительного разделения урана и плутония, которые несут в себе ряд отклонений, таких как накопление в ступенях экстракционного аппарата межфазных образований и осадков, вызывающих нарушения нормальной гидродинамики фаз в ступенях, и имеющих высокую реакционную и каталитическую активность по отношению к компонентам перерабатываемых растворов и применяемым реагентам, а так же сорбирующих значительные количества гамма-активных ПД. При извлечении из экстракционного оборудования пробы, указанного выше осадка, удалось показать, что он является труднорастворимым соединением технеция с ДТПА, которое является одним из комплексонов, используемых в рамках Пурекс-процесса для стабилизации целевых компонентов в заданных степенях окисления.

Для оптимизации условий протекания процессов экстракционной переработки ОЯТ необходимы сведения о составе, строении и свойствах образующегося в системе «Тс – $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ – ДТПА – HNO_3 » малорастворимого соединения Тс с ДТПА. Ввиду невозможности синтеза монокристаллов, для получения данных о структуре комплексов Тс с ДТПА нами был использован метод рентгеноабсорбционной спектроскопии EXAFS и XANES на К-крае Тс в совокупности с другими физико-химическими методами исследования.

Синтез и выделение исследуемого соединения проводили из модельных азотнокислых растворов, имитирующих по ряду параметров водный компонент экстракционной системы, характерной для стадии разделения урана и плутония. Кинетику реакции восстановления Тс(VII) изучали спектрофотометрически с применением кварцевых кювет объемом 1,2 мл при температуре, не превышающей 25°C. Полученные осадки отделяли от маточных растворов на мембране Millipore GS 200 мкм, промывали спиртовым раствором (4:1) и высушивали в эксикаторе.

Основываясь на данных анализа, полученных с помощью различных методов, можно заключить, что осадок, формирующийся в азотнокислых Тс-содержащих растворах в присутствии $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ и ДТПА, является комплексным соединением Тс- ДТПА, имеющим полядерную и

полимерную природу. В формировании данного соединения участвуют как амино-, так и карбоксильные группы комплексона, для которых возможна координация к различным атомам технеция. Последние могут образовывать сложные ансамбли, в которых существуют как связи Тс-Тс, а так же обнаруживается наличие мостиковых оксо-групп.

Однако полученное соединение не дает точного ответа на вопрос о характер строения Тс в медицинских комплексах, поскольку концентрация технеция там очень мала и полимеризация невозможна, но позволяет понять тип координационного окружения в них. Для ядерных технологий имеет значение определённая в данной работе низкая величина растворимости комплексного полимера Тс-ДТРА, которая позволяет предложить метод выделения технеция из данных растворов.

УДК 535.37

МЕРЦАЮЩАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ

Магарян К.А.

*Московский педагогический государственный университет
119435, г. Москва, ул. Малая Пироговская, д. 29*

ka.magaryan@mpgu.edu

В работе исследованы полупроводниковые квантовые точки (КТ) CdSe, высаженные на поверхность подложки из слабоконцентрированного толуольного раствора. КТ синтезированы темплатным методом в ионной жидкокристаллической матрице по методике, описанной в [1]. При помощи люминесцентного конфокального микроскопа [2] детектированы малые ансамбли КТ вплоть до одиночных нанокристаллов. Обнаружен эффект мерцания люминесценции КТ, характерный для таких нанобъектов [3].

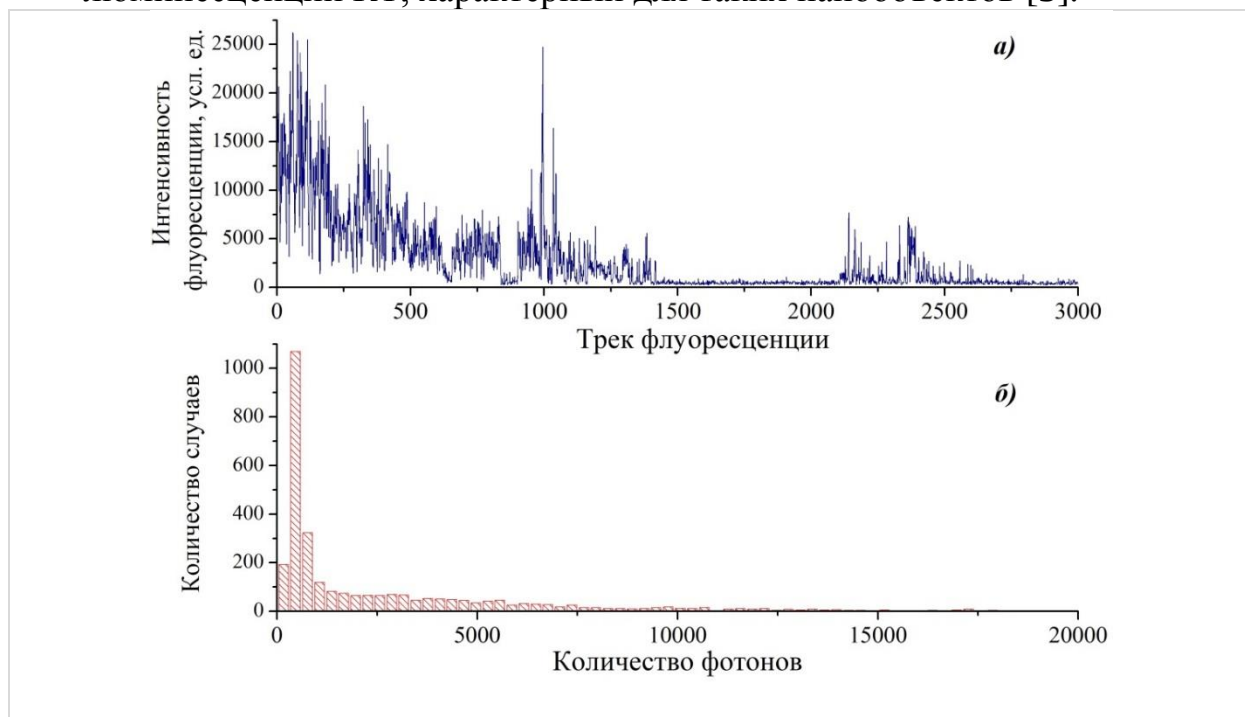


Рис. 1. Трек люминесценции одиночной квантовой точки CdSe (а) и соответствующая этому треку статистика фотонов люминесценции (б).

Особенности распределения интенсивности люминесценции, наблюдаемые при облучении одиночной КТ непрерывным лазерным излучением, а именно, случайные процессы переключения из излучающего (оп-состояние) состояния в безызлучательное (off-состояние) показаны на рис. 1а. Речь идет именно об одиночной КТ, поскольку в случае наблюдения процесса мерцания от двух и более излучателей, на флуоресцентном треке одновременные переходы между излучательным и безызлучательным состоянием были бы маловероятны. Классическая телеграфная функции распределения оп- и off- интервалов описывается в рамках «зарядовой»

модели, предложенной в [4]. Для исследуемых КТ, как видно, распределение довольно сложное и не может быть проанализовано в рамках данной модели.

Для анализа полученных результатов необходимо перейти от распределения интенсивности к распределению (статистике) фотонов флуоресценции, построенному на основе трека флуоресценции (см. рис. 1б). Наблюдаемая динамика может быть проанализирована с использованием, модели множественных рекомбинационных центров [5] или комбинированной модели, предложенной И.С. Осадько [3]. Такой подход учитывает различные механизмы мерцания, объединяя положения модифицированной «зарядовой» модели и представления о туннелирующих двухуровневых системах.

Ранее было продемонстрировано, что спектры люминесценции одиночных КТ CdSe, синтезированных в ЖК матрице, изменяются во времени, т.е. наблюдается спектральная диффузия. Такие спектральные траектории требуют проведения специального теоретического анализа статистики фотонов флуоресценции. В случае объемного нанокompозита спектральная диффузия приводит к значительному неоднородному уширению спектра, формируемого от ансамбля одиночных квантовых точек.

Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. Г.В. Климушевой (Институт физики НАНУ, Киев, Украина) и д.х.н. Т.А. Мирной (Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАНУ, Киев, Украина) за предоставленные для изучения образцы, а также проф. А.В. Наумову и к.ф.-м.н. И.Ю. Еремчеву за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-02-01121а).

Список литературы

1. Zhulai D. et al. // *Nanoscale Res. Lett.* 2015. V. 10. P. 66.
2. Наумов А.В. // *УФН.* 2013. Т. 183. С. 633.
3. Osad'ko I.S. // *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. № 39. P. 22646.
4. Efros A.L., Rosen M. // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 78. № 6. P. 1110.
5. Frantsuzov P. et al. // *Nature Phys.* 2008. V. 4. P. 519.
6. Magaryan K.A. // *EPJ Web Conf.* 2018. V. 190. Art. № 04013.

ВЛИЯНИЕ НУКЛЕИРУЮЩИХ АГЕНТОВ НА СТРУКТУРУ И
СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА

Малахов С.Н., Демина В.А., Чвалун С.Н.

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, 1, E-mail:

s.malakhov@mail.ru

Полипропилен – крупнотоннажный полимер, получивший чрезвычайно широкое распространение в силу своей химической стойкости, низкой плотности, биоинертности, достаточно высоким физико-механическим характеристикам, легкости получения и дешевизне.

Как известно, полипропилен является частично кристаллическим полимером, который может образовывать кристаллиты α - (моноклинной), β - (тригональной) и γ -формы (орторомбической). При этом термодинамически стабильными являются кристаллиты α -формы, которые и образуются при кристаллизации полипропилена в нормальных условиях. В то же время, образование кристаллитов других форм возможно при введении в полипропилен нуклеирующих агентов.

Целью данной работы является исследование влияния нуклеирующих агентов (на примере пимелиновой кислоты и смесей на ее основе) на структуру и свойства полипропилена. Реологические свойства расплавов полученных композиций различного состава были исследованы методом капиллярной вискозиметрии, электрофизические свойства – методом диэлектрической спектроскопии. Надмолекулярная структура композиций была охарактеризована с использованием методов ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа. Поверхностные свойства оценены при помощи измерения краевых углов смачивания.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых-кандидатов наук (проект МК-92.2020.3).

УДК 541.26

ОСТРОВКОВЫЙ РОСТ ПОЛИ-ХЛОР-П-КСИЛИЛЕНОВЫХ
ПОКРЫТИЙМедведева А.С.¹, Стрельцов Д.Р.^{2,1}, Дмитрияков П.В.¹,
Несмелов А.А.¹, Бузин А.И.^{2,1}, Чвалун С.Н.^{1,2}¹*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1*²*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова**Российской академии наук,
117393, Москва, ул. Профсоюзная, д. 70**email: medvedeva.as@gmail.com*

Целью данной работы было изучение эволюции островковых пленок хлорзамещенного поли-п-ксилилена и ее количественный анализ в рамках теории динамического скейлинга [1]. Островковые покрытия ППК-Cl на поверхности монокристаллического кремния получали методом полимеризации из газовой фазы на поверхности (метод Горхэма) [2] при температуре осаждения 25 °С и фиксированной величине потока мономера.

Изучены зависимости эффективной толщины островкового покрытия, количества полимерных островков на единицу площади поверхности подложки и их среднего размера от степени заполнения подложки. Сделаны оценки величины максимальной плотности полимерных островков $N_{isl} = 460 \pm 60 \text{ мкм}^{-2}$ и степени заполнения подложки, соответствующей переходу к режиму коалесценции, $\theta_c = 0,25$. Определены значения скейлинговых коэффициентов, связывающих количество островков N_{isl} на единицу площади поверхности подложки, их средний радиус R и степень заполнения подложки θ ($N_{isl} \sim \theta^q$, $q = 0,30 \pm 0,05$; $R \sim \theta^n$, $n = 0,34 \pm 0,03$) при степенях заполнения подложки $\theta < \theta_c$.

Также проанализирована эволюция распределения полимерных островков по размерам и распределения по размерам их «зон захвата». Показано, что при малых степенях заполнения подложки распределения островков по размерам описываются с помощью одной и той же скейлинговой функции, однако при степенях заполнения подложки, соответствующих переходу к режиму коалесценции, данные скейлинговые соотношения нарушаются. Распределения островков и их «зон захвата» по размерам отличаются от теоретических распределений, соответствующих моделям агрегации, ограниченной диффузией, а их характерный вид указывает на возможный существенный вклад обратимости присоединения адсорбированного мономера к растущему полимерному островку на процесс

роста островковых поли-хлор-п-ксилиленовых покрытий. Из распределений по размерам «зон захвата» полимерных островков сделана оценка размера критического зародыша в рамках модели реакционно-лимитируемой агрегации $i = 1$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 18-33-00600 и № 18-00-00427). Измерения методом АСМ выполнены на оборудовании РЦ ЗЭМ НИЦ «Курчатовский институт».

УДК 620.3

АСПЕКТЫ МИКРОФЛЮИДИКИ: ВЛИЯНИЕ ВЫБОРА
РАСТВОРИТЕЛЕЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗ ЭМУЛЬСИИ НА КОНЕЧНЫЙ
РАЗМЕР ПОЛИМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Меркулова М.А., Осипова Н.С., Максименко О.О., Гельперина С.Э.

Российский химико-технологический университет имени

Д.И.Менделеева,

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9; e-mail: ma.merk@mail.ru

Основной технологической проблемой создания полимерных наночастиц является достижение однородности по размерам. Использование микрофлюидных устройств на этапе создания капель при получении полимерных наночастиц методом эмульгирования с использованием органических растворителей позволяет в последствии получать наночастицы с узким распределением по размерам. Процесс генерирования капель в ламинарном потоке, как правило, управляется путем варьирования режимов и составов несмешивающихся фаз, влияющих на физические характеристики носителей, однако зачастую влияние природы взаимодействия растворителей и полимерных материалов остается неучтенным.

Объектом исследования являлись полимерные плацебо наночастицы из Resomer® RG 502 Н (поли(D,L-лактид-ко-гликолид) 50:50, Мм 7-17 кДа), получаемые методом эмульгирования с последующим удалением растворителя под вакуумом. Капли эмульсии генерировали с использованием микрофлюидной системы (Dolomite Microfluidics, Великобритания) на чипах с различной геометрией потока (Т-образный и Х-образный чип The Large Droplet Junction Chip, Dolomite Microfluidics, Великобритания) В качестве исследуемых растворителей были выбраны представители II класса ИСН, активно используемые для получения наноразмерных полимерных носителей для гидрофобных лекарственных веществ – хлористый метилен и хлороформ. В качестве агента, препятствующего агломерации капель до удаления растворителя, использовался 2% (м/об) раствор поливинилового спирта или 2% (м/об) раствор поливинилового спирта с добавлением 10% абсолютного этанола (рис 1).

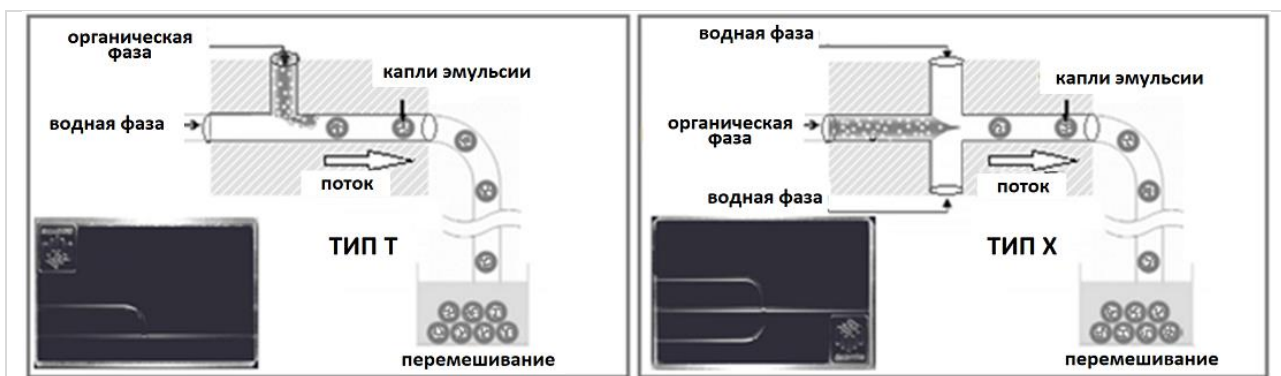


Рис. 1. Схематическое изображение генерирования капель с помощью микрофлюидных технологий на чипах различной геометрии (адаптировано из [1]).

В результате исследования межфазного натяжения между непрерывной и дисперсной фазой (органической и водной) σ , влияющего на размер капель согласно уравнению $Ca_{cr} = (\gamma * \mu_c * d_{max}) / \sigma$ (где Ca_{cr} - критическое значение капиллярного числа, μ_c - динамическая вязкость непрерывной фазы, γ - средняя скорость непрерывной фазы [2]) выявлено, что теоретически рассчитанный средний размер капель в микрофлюидном чипе в случае использования хлористого метилена в качестве растворителя органической фазы существенно меньше, чем в случае использования хлороформа (итоговый средний гидродинамический радиус полимерных частиц $338,4 \pm 4.5$ нм и 500.0 ± 2.4 нм соответственно при индексе полидисперсности менее 0.1). Кроме того, изменение поверхностного натяжения водной фазы путем добавления полярного растворителя (этанола) позволило существенно снизить размер генерируемых наночастиц до 140.5 ± 6.6 нм в случае использования хлористого метилена и до 371.2 ± 9.8 нм – хлороформа. Наблюдаемый эффект уменьшения среднего гидродинамического радиуса полимерных носителей при внесении в систему полярных соразтворителей коррелирует с существующими исследованиями для полимерных микрочастиц [3]. Данный эффект сохранялся вне зависимости от соотношения скоростей потоков внутри микрочипа, варьируемом в широком диапазоне.

Также, в рамках исследования было выявлено, что фокусировка потоков диспергируемой фазы в чипе Х-типа позволяет задействовать больший объемный расход фаз, что существенно увеличивает выход продукта без потери качества.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-025-00381/20.

- [1] Chang J. Y., Yang C. H., Huang K. S. Microfluidic assisted preparation of CdSe/ZnS nanocrystals encapsulated into poly (DL-lactide-co-glycolide) microcapsules //Nanotechnology. – 2007. – Т. 18. – №. 30. – С. 305305.
- [2] Chernysheva Y. V. et al. Effect of the type of hydrophobic polymers on the size of nanoparticles obtained by emulsification–solvent evaporation //Mendeleev Communications. – 2003. – Т. 13. – №. 2. – С. 65-68.
- [3] Rawat A., Burgess D. J. Effect of ethanol as a processing co-solvent on the PLGA microsphere characteristics //International journal of pharmaceutics. – 2010. – Т. 394. – №. 1-2. – С. 99-105.

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ХИТОЗАНА С НАТРИЕВОЙ
СОЛЮ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ВОДНО-СПИРТОВЫХ
СРЕДАХ

Миргалеев Г.М., Шилова С.В., Третьякова А.Я., Барабанов В.П.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, email kombat9713@mail.ru*

Взаимодействие противоположно заряженных полиэлектролитов приводит к образованию наноразмерных надмолекулярных структур – полиэлектролитных комплексов (ПЭК). Формирование ПЭК и их фазовое состояние можно регулировать, варьируя природу полиэлектролитов, ионную силу раствора, pH, температуру, состав растворителя. Исследования комплексообразования полиэлектролитов в смешанных средах вызывают высокий интерес, поскольку позволяют моделировать процессы самосборки биологических объектов и расширяют перспективы использования систем на основе ПЭК. Однако изучению закономерностей формирования ПЭК в водно-органических средах уделяется недостаточное внимание.

Цель работы заключалась в установлении характера влияния содержания органического сорастворителя на образование ПЭК на основе природных ионогенных полисахаридов в водно-этанольных растворителях. В работе использовали образцы хитозана (ХТЗ) с $M = 3.8 \times 10^4$, степенью деацетилирования 80% (ЗАО «Биопрогресс», г. Щелково) и высокомолекулярной натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) с $M = 1.2 \times 10^6$, степенью замещения 0.8%, («Panreac», E.U., Barcelona). Синтез ПЭК проводили путем смешивания эквимольных растворов ХТЗ с концентрацией 0.01 осн-моль/л в 0.1 М растворе HCl с водным раствором Na-КМЦ с концентрацией 0.01 осново-моль/л в различных объемных соотношениях. Для проведения исследования применяли методы кондуктометрии, динамического светорассеяния, ИК- и зондовой флуоресцентной спектроскопии.

Показано, что в смешанных водных растворах ХТЗ и Na-КМЦ с соотношением мольных концентраций $[Na-КМЦ]:[ХТЗ] = 7$ и выше формируется нерастворимый в воде ПЭК в виде геля белого цвета. Данный состав смеси указывает на формирование в системе нестехиометрического комплекса, содержащего одновременно как связанные, так и не связанные между собой

функциональные группы полиэлектролитов. Комплекс состава $[\text{Na-KMЦ}]:[\text{ХТЗ}] = 7$ имеет максимальную массу и диаметр частиц. При переходе от водного к водно-этанольным растворителям (10 ÷ 50 об. % этанола) отмечается снижение мутности и вязкости смесей, а также сдвиг начала образования ПЭК в виде геля в сторону меньших концентраций Na-KMЦ.

На зависимостях удельной электропроводимости имеется ярко выраженный перегиб при составе смеси $[\text{Na-KMЦ}]:[\text{ХТЗ}] = 7$, что свидетельствует об образовании индивидуального соединения – ПЭК. При увеличении содержания этанола в растворителе от 10 до 50 об. % для составов $[\text{Na-KMЦ}]:[\text{ХТЗ}] = 1 \div 6$ отмечается значительное уменьшение угла наклона на изотермах электропроводимости, что указывает на снижение степени диссоциации противоположно заряженных полиэлектролитов в смешанных растворителях и, вследствие этого, интенсивности их электростатического взаимодействия.

С увеличением содержания этанола ζ -потенциал макроиона хитозана уменьшается от +26 до +12 мВ. Введение Na-KMЦ в водный раствор хитозана приводит к снижению электрокинетического потенциала. При соотношении концентраций $[\text{Na-KMЦ}]:[\text{ХТЗ}] = 7$ отмечается полная нейтрализация положительно заряженных аминогрупп хитозана отрицательно заряженными метилкарбоксильными группами Na-KMЦ. Дальнейший рост концентрации Na-KMЦ в смеси с хитозаном приводит к перезарядке комплекса. При образовании ПЭК в водно-этанольных растворителях с увеличением концентрации спирта инверсия знака ζ -потенциала ПЭК ХТЗ – Na-KMЦ наблюдается при меньшем содержании Na-KMЦ по сравнению с водным раствором ($[\text{Na-KMЦ}]:[\text{ХТЗ}] = 6, 4, 3$ для смешанных растворителей с содержанием этанола 10, 25 и 50 об. % соответственно).

Высокая стабильность ПЭК может достигаться за счет гидрофобных взаимодействий неполярных фрагментов макромолекул, что будет приводить к возникновению в растворе локальных гидрофобных областей. Анализ спектров флуоресценции пирена, который использовался в качестве зонда, показал, что в растворах индивидуальных полиэлектролитов ХТЗ и Na-KMЦ отношение I_1/I_3 («параметр полярности» микроокружения молекул зонда) ≈ 1 , что существенно меньше по сравнению со значением в водном окружении молекул пирена. Однако в процессе образования ПЭК во всех изученных водно-этанольных растворителях значение параметра полярности микроокружения пирена не изменяется, оставаясь в пределе 1. Это может свидетельствовать о том, что в процессе комплексообразования ХТЗ с Na-

КМЦ доминируют электростатические взаимодействия, а дополнительные межмолекулярные гидрофобные взаимодействия не возникают.

Таким образом, установлено, что с ростом содержания этанола в растворителе до 50 об. % наблюдается постепенное ослабление интенсивности электростатических взаимодействий противоположно заряженных групп полиэлектролитов хитозана и Na-КМЦ и, как следствие, снижение комплексообразующей способности полимеров. Изменение полярности растворителя путем введения в водный раствор добавок этанола можно рассматривать как средство управления интенсивностью комплексообразования биосовместимых биodeградируемых полиэлектролитов и регулирования реологических свойств полученных комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 18-03-00099).

УДК 661.728

ПОДХОДЫ К ОЦЕНКЕ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ
ПОРОШКОВЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ ИЗ ТРАВЯНИСТЫХ РАСТЕНИЙМомзякова К.С., Валишина З.Т., Шинкарёв А.А.,

Дебердеев Т.Р., Дебердеев Р.Я.

*Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Казанский национальный
исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)
г. Казань, Карла Маркса, д. 68, email ksunya-fadeeva@yandex.ru*

На сегодняшний день для исследования надмолекулярной структуры целлюлозы и вычисления её степени кристалличности (СК) используется большое число подходов, из которых наиболее распространёнными являются способы Сегала, Руланда-Вонка, Ритвельда и Дебая, определяемые в рамках рентгеноструктурного анализа (РСА) [1-3]. Разные подходы к оценке значений СК, безусловно, осложняют систематизацию экспериментальных данных и сопоставление результатов разных авторов.

Целью настоящей работы является выявление взаимосвязи значений СК различных образцов целлюлозных материалов (дисперсной порошковой, микрокристаллической и наноцеллюлозы), оцениваемых методом РСА с их спектральными характеристиками на основе всестороннего изучения изменений наиболее характерных полос поглощения в ИК-спектрах при 900, 1370, 1430, 2900 см^{-1} .

Порошковые целлюлозы получены в результате механохимических воздействий по экструзионной технологии, описанной в работе [4]. Так, образцы «хлопок-1», «хлопок-4», «хлопок-8», получены в результате обработки образца «хлопок» с использованием 1, 4 или 8 зон соответственно, а образцы «лён», «люцерна» и «овёс» с использованием 4 зон. Образцы микрокристаллической (МКЦ-10, МКЦ-20) и наноцеллюлозы (НЦ) получены из хлопковой целлюлозы последующим кислотным гидролизом образца «хлопок-4» и измельчением. Концентрация кислоты при обработке возрастает в ряду МКЦ-10 < МКЦ-20 < НЦ. Образец «МКЦ» - порошковый материал (ТУ 9199-001-07508109-2004).

На рисунке 1 приведены значения индексов кристалличности ($I_{\text{кр}}$) всех образцов, вычисленные по ИК-спектрам целлюлоз тремя разными способами: по отношению оптических плотностей при D_{900} и D_{2900} , D_{1375} и D_{2900} , D_{1430} и D_{2900} , а также методом РСА с использованием способа Ритвельда [2] и способа Сегала [3].

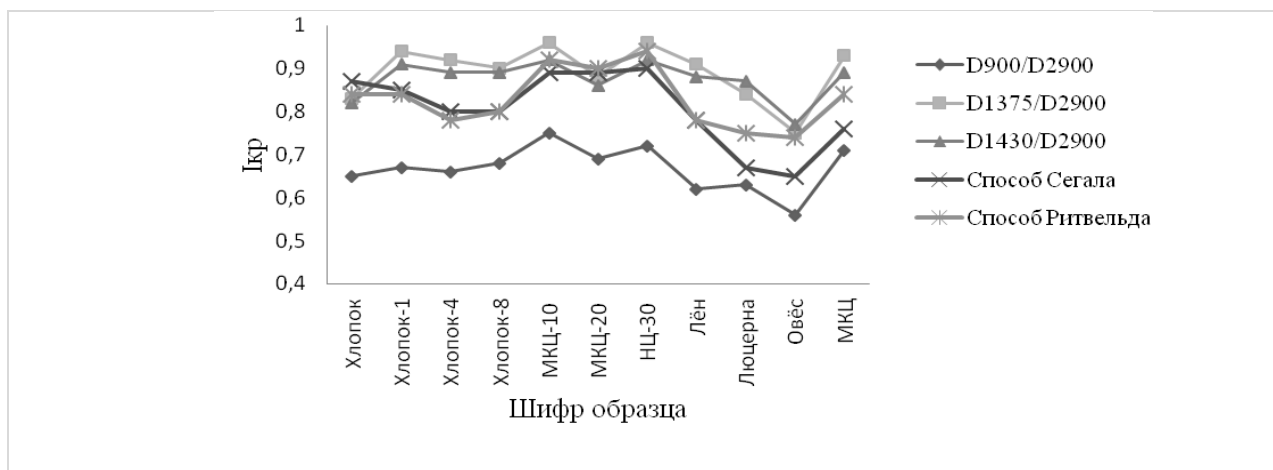


Рис. 1. Значения индекса кристалличности целлюлоз, определённые разными способами по данным ИК-Фурье-спектроскопии и РСА

Установлена высокая корреляционная зависимость ($r=0,87$) между значениями степени кристалличности, определёнными в рамках метода РСА на основе способа расчета Сегала и Ритвельда, а также по данным ИК-спектроскопии ($r=0,96$) из соотношений D_{1375}/D_{2900} и D_{1430}/D_{2900} .

Кроме того, установлена высокая корреляционная зависимость между значениями степени кристалличности, определёнными методом РСА (способ Ритвельда) и ИК анализа (из соотношения оптических плотностей D_{900}/D_{2900}) – коэффициент корреляции 0,85, а также между значениями, определёнными методом РСА (способ Сегала) и ИК анализа (из соотношения оптических плотностей D_{900}/D_{2900}) – коэффициент корреляции 0,75.

Литература

1. Алешина Л.А., Глазкова С.В., Луговская Л.А., Подойникова М.В., Фофанов А.Д. Современные представления о строении целлюлоз. Обзор. // Химия растительного сырья. 2001. №1. С.5-36.
2. Rietveld H.M. // Acta. Crystallographica, 1967. V. 22. № 1. Pp. 151-152.
3. Segal L., Creely J.J., Martin A.E. et al. // Textile research journal. 1959. V. 29, Pp. 786–794.
4. Момзякова К.С., Дебердеев Т.Р., Валишина З.Т. и др. // Вестник Казанского технологического университета. 2019. Т. 22. № 6. С. 75-78.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ, проект № 18-29-18077.

УДК 667.657

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНКИ ПЭТФ/АЛОХ С
ПОЛИАКРИЛОВЫМ ПОКРЫТИЕММуратов И.И., Гарипов Р.М., Ефремова А.А.*ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет»**г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, email iskander.muratov@mail.ru*

В настоящее время для увеличения срока годности пищевой продукции в составе многослойных упаковочных материалов широко используются ПЭТФ пленки с нанослоем оксида алюминия (ПЭТФ/AlOx), обладающие высокими барьерными свойствами по кислороду и влаге. Однако у ПЭТФ/AlOx пленок имеется существенный недостаток, связанный с низкой стойкостью нанослоя оксида алюминия к механическим деформациям. Для сохранения барьерных свойств нами предложено полиакриловое защитное покрытие, наносимое поверх слоя оксида алюминия, толщиной 2,5 мкм. При этом ПЭТФ/AlOx пленкам и ламинатам на их основе предъявляются высокие требования по оптическим характеристикам. В связи с этим представлял интерес изучить влияние полиакрилового покрытия на сохранение высоких оптических свойств ПЭТФ/AlOx пленки.

В работе были исследованы ПЭТФ/AlOx пленка толщиной 12 мкм и полученная на ее основе пленка с полиакриловым покрытием толщиной 14,5 мкм. Оптические свойства (светопропускание, прозрачность, мутность) исследуемых образцов пленок были измерены с помощью спектрофотометра Haze-gard plus (ВУК-Gardner, Германия) по международному стандарту ASTM D1003. Результаты измерения представлены на Рис. 1.

Результаты измерения показывают, что исследуемые образцы имеют высокие оптические свойства. Светопропускание у обоих образцов составляет 86%, прозрачность 93%. При этом, значение мутности составляет менее 5%.

В связи с тем, что ПЭТФ/AlOx пленки широко используются в структуре многослойных ламинатов, подвергающихся стерилизации, дополнительно было изучено влияние стерилизации на оптические свойства. В качестве образца исследования был использован ламинат на основе полипропиленовой пленки ПЭТФ/AlOx/ПП с полиакриловым покрытием общей толщиной 78 мкм. Стерилизация образца была проведена с помощью лабораторного автоклава Systec DX-65 (Systec GmbH, Германия) при

температуре 134°C в течение 40 минут. Прозрачность образца до и после стерилизации составила 90%.

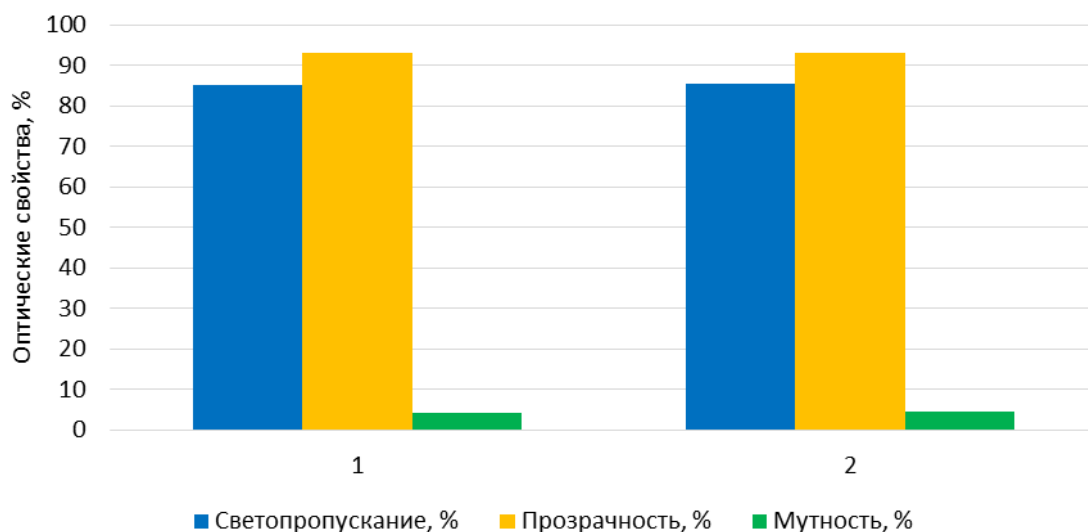


Рис. 1. Оптические свойства ПЭТФ пленок: 1 - ПЭТФ/AlOx пленка; 2 - ПЭТФ/AlOx пленка с полиакриловым покрытием

Таким образом, нанесение полиакрилового покрытия поверх нанослоя оксида алюминия не ухудшает оптические свойства ПЭТФ/AlOx пленки. Также установлено, что использование полиакрилового покрытия в составе многослойного упаковочного материала ПЭТФ/AlOx/ПП не приводит к ухудшению прозрачности после процесса стерилизации.

УДК 535.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ДИНАМИКИ ПРИМЕСНЫХ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ МЕТОДАМИ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ
НАНОСКОПИИ И ФОТОННОГО ЭХАНаумов А.В., Каримуллин К.Р., Еремчев И.Ю.*Институт спектроскопии Российской академии наук
Московский педагогический государственный университет*
naumov@isan.troitsk.ru

Дальнеполевая флуоресцентная спектромикроскопия одиночных квантовых излучателей (молекул, квантовых точек, центров окраски в кристаллах) является одним из наиболее бурно развивающихся направлений современной фотоники, востребованным в разнообразных приложениях физики, химии, материаловедения, наук о жизни, квантовых технологий. В докладе описан многофункциональный экспериментальный комплекс, предназначенный для регистрации оптических спектров и флуоресцентных изображений одиночных квантовых излучателей в широком диапазоне температур: от криогенных до комнатной, а также их временной динамики и кинетики люминесценции. Продемонстрирована возможность восстановления пространственных координат излучателей с субдифракционной точностью (вплоть до единиц ангстрем). Приведены примеры реализованных методов многопараметрической наноскопии материалов и наноструктур.

Важное значение для различных приложений когерентной и нелинейной оптики имеет изучение процессов фазовой релаксации (оптической дефазировки). Информация о таких процессах может быть получена методами спектроскопии высокого временного разрешения, в частности, фотонного эха. Для изучения процессов оптической дефазировки в примесных молекулярных средах и нанокompозитах используется оригинальная экспериментальная техника некогерентного фотонного эха, позволяющая реализовать высокое временное разрешение (вплоть до фемтосекундного диапазона времен) в широком диапазоне низких температур (4.5–300 К). Такой диапазон измерений позволяет исследовать различные механизмы оптической дефазировки, которые последовательно активизируются с ростом температуры. Анализ температурных зависимостей времени оптической дефазировки в примесных средах дает возможность получить информацию о микроскопической природе электрон-фононного и экситон-фононного взаимодействий примесных центров и материала матрицы.

Развитие экспериментальной техники люминесцентной наноскопии выполняется при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках научной темы «Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике». Исследование структуры и динамики макромолекул в твердых матрицах выполнено в рамках проекта РФФИ № 20-03-00923.

МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСА ПОЛИМЕР-МЕТАЛЛ ДЛЯ
ЭФФЕКТИВНОЙ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ ТОПЛИВ

Нестерова В.П., Файков И.И., Пулялина А.Ю., Тойкка А.М., Полоцкая
Г.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-
Петербург, Россия*

*г. Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр., д. 26, email
st049110@student.spbu.ru*

Мембранные методы разделения являются альтернативным процессом для решения задач по разделению, очистке и концентрированию жидких смесей. Это технология позволяет разделять органические и водно-органические смеси без использования дополнительных компонентов и больших энергозатрат. Первапорация, кроме всего прочего, позволяет эффективно разделять близко кипящие, термически нестабильные и азеотропные смеси.

Поскольку ассортимент промышленных мембран ограничен, а их свойства не всегда соответствуют необходимым для решения задач, активно ведутся поиски и разработка новых полимерных мембран. Мембраны на основе полигетероариленов обладают хорошими эксплуатационными характеристиками, такими как высокая термическая, химическая и механическая устойчивость. Однако требуется улучшение транспортных характеристик мембран. В настоящей работе были изготовлены мембраны на основе полиамида (ПА) и его модификации комплекса полимер-металл полиамида-медь(I) (ПА-Cu(I)) (Рис. 1), а также были изучены их физико-химические свойства и транспортные характеристики.

Морфология мембран была изучена методом сканирующей электронной микроскопии. С помощью термогравиметрического анализа была изучена термическая устойчивость мембран. Температура стеклования мембран была получена методом дифференциальной калориметрии. Транспортные характеристики были исследованы путем проведения сорбционных и первапорационных экспериментов с модельной топливной смесью (н-гептан/тиофен и н-гептан/метанол). Показано, что обе мембраны обладают хорошими эксплуатационными характеристиками. При анализе транспортных свойств мембран для смеси н-гептан/тиофен было обнаружено,

что мембрана на основе ПА обладает селективностью по отношению к тиофену, в то время как мембрана на основе комплекса – к н-гептану. При исследовании транспортных параметров для смеси н-гептан/метанол было установлено, что обе мембраны селективны по отношению к метанолу.

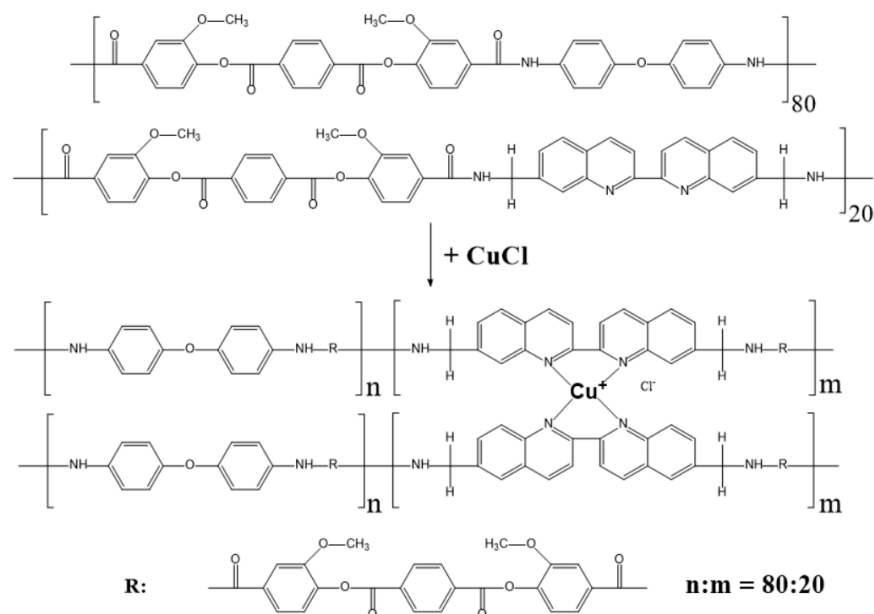


Рис. 1. Схема преобразования ПА в ПА-Cu(I)

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-13-10164. Также было использовано оборудование Ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета, а именно РЦ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования», Междисциплинарного РЦ по направления «Нанотехнологии».

УДК 544.478.1, 544.478.02

1,5-ДИАЗА-3,7-ДИФОСФАЦИКЛООКТАНОВЫЕ БИС-ЛИГАНДНЫЕ
КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ (II) В РОЛИ КАТАЛИЗАТОРА РЕАКЦИИ
ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ПРОТОНООБМЕННЫХ
МЕМБРАННЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

Низамеева Г.Р.¹, Карасик А.А.², Спиридонова Ю.С.², Низамеев И.Р.^{1,2},
Будникова Ю.Г.², Кадиров М.К.^{1,2}

¹Казанский национальный исследовательский технологический
университет; ²ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное
подразделение ФИЦ КазНЦ РАН;

420015, Россия, г. Казань, ул. К.Маркса 68, e-mail: guliya.riv@gmail.com

В работе созданы и протестированы мембранно-электродные блоки (МЭБ) с 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановыми бис-лигандными комплексами никеля (II) $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)_2]^{2+} 2[\text{BF}_4]^-$ [кратко обозначим **1(Ph-Ph)**] и $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)_2]^{2+} 2[\text{BF}_4]^-$ [кратко обозначим **2(Ph-Bn)**] в составе протонообменного мембранного топливного элемента (ПОМТЭ) на предмет активности в реакции восстановления кислорода. Комплексы были исследованы методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), дифференциальной сканирующей калориметрии - термогравиметрического анализа (ДСК-ТГА). Электрохимическая активность в реакции восстановления кислорода (РВК) и каталитическая стабильность соединений были проверены с помощью хроноамперометрии. Электрохимическая активность катализаторов и механизмы РВК были изучены методом вращающегося дискового электрода (ВДЭ). Был проведен анализ эффективности ПОМТЭ. Пиковая плотность мощности составила значение примерно 11.84 мВт/см², а плотность тока – 80 мА/см² в случае, когда в качестве катодного катализатора использовался комплекс **2(Ph-Bn)** / С, а для анодного – Pt / С. Хроноамперометрические испытания в 0.5 М H₂SO₄ в течение 3 часов показали превосходную стабильность для комплекса **2(Ph-Bn)**. Эффективность и стабильность комплекса **1(Ph-Ph)** заметно хуже. В работе также обсуждается возможная взаимосвязь эффективности катализаторов и основности подвесных аминов на основе предложенного механизма РВК с двумя металлическими центрами.

УДК 541.64:542.06:541.135/.135.5

ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ИОНОМЕРЫ В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕЛЬ-ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Низамов А.А.¹, Ярмоленко О.В.², Баймуратова Г.Р.², Юдина А.В.²,Сазонов О.О.¹, Давлетбаева И.М.¹¹*Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, ул. Карла Маркса д.68*²*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, проспект академика Семенова д. 1*

Email: nizamov564@mail.ru

Получение твердых полимерных электролитов является в настоящее время актуальной задачей, которая требует создания новых химических структурных элементов в полимерной основе. Это связано с тем, что для осуществления переноса ионов лития в полимерной матрице в составе основной или боковой цепи полимера должны содержаться гетероатомы с высокой электронной плотностью, которые несут на себе частичный отрицательный заряд и могут координировать ионы лития. Важным условием является соблюдение периодичности расположения гетероатомов в цепи полимера, способствующей быстрому транспорту ионов лития. Перспективным здесь является новое направление, связанное с синтезом и исследованием сверхразветвленных полимеров в качестве полимерных электролитов.

Целью данной работы явилось исследование полиуретановых иономеров, получаемых с использованием разветвленные аминокэфиров *орто*-фосфорной кислоты [1] в качестве основы для получения гель-полимерных электролитов (рис.1).

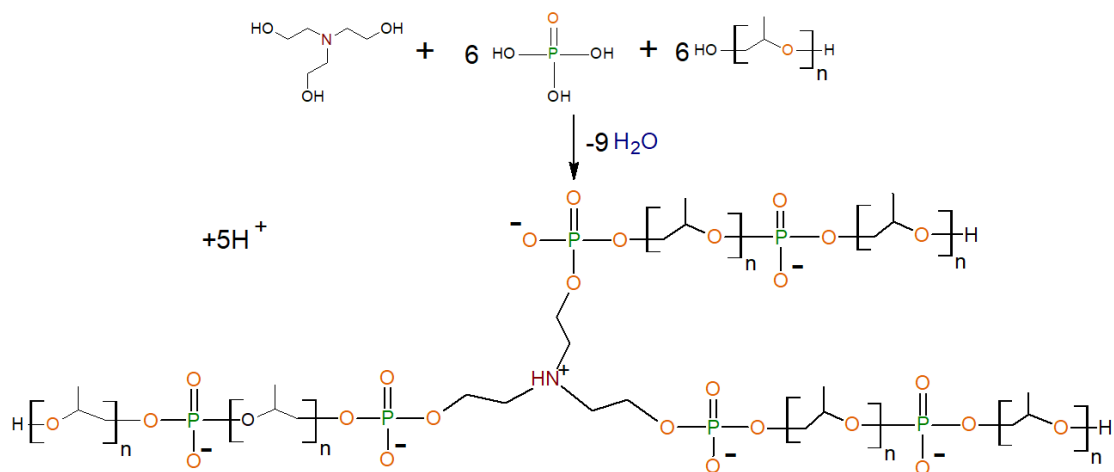


Рис. 1. Схема образования АЭФК.

Путем измерений температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь было установлено, что возможность быстрого перескока ионов лития с одного координированного звена на другое в изучаемых полиуретанах обусловлена выделением полиоксипропиленовой составляющей в отдельную микрофазу и формированием свободного объема. Было также показано, что одним из факторов влияния на свободный объем и микрофазовое разделение изучаемых полиуретановых иономеров явились природа используемых для синтеза ПУ изоцианатов и их содержание.

Электрохимический импеданс пленок измеряли при комнатной температуре (20 °C) в диапазоне частот от 500 кГц до 1000 Гц при амплитуде сигнала переменного тока 75 мВ. Для получения гетерофазного полимерного гель-электролита сухие образцы выдерживались в течение 1 часа при температуре 40 °C в 1М растворе LiBF_4 в гамма-бутиролактоне. Было установлено, что проводимость образцов полиуретановых иономеров, полученных с использованием оптимального содержания полиизоцианатов алифатической природы и после выдерживания их в растворе LiBF_4 в гамма-бутиролактоне увеличилась с $5,33 \cdot 10^{-5}$ до $1,95 \cdot 10^{-3}$ См/см.

Литература

1. I.M. Davletbaeva, O.O. Sazonov, A.R. Fazlyev, R.S. Davletbaev, S.V. Efimov, V.V. Klochkov // RSC Adv. - 2019, №9 - P.18599-18608.

УДК 541.64:544.35:544.32:544.034.2

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И ВЗАИМОДИФФУЗИЯ В СМЕСЯХ ПОЛИСТИРОЛА С ПОЛИАКРИЛАТАМИ

Никулова У.В., Чалых А.Е.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук*

119071 Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, ulianan@rambler.ru

Методом оптической интерферометрии исследованы растворимость и взаимодиффузия при смешении полистирола (ПС) с полиметилакрилатом (ПМА), полиэтилакрилатом (ПЭА), полибутилакрилатом (ПБА) и полиэтилгексилакрилатом (ПЭГА). Использованы монодисперсные ПС с M_w 1.2 kDa и 4.1 kDa и полидисперсные полиакрилаты с $M_w=32.9$ kDa (ПМА), $M_w=21.4$ kDa (ПЭА), $M_w=26.2$ kDa (ПБА) и $M_w=19.8$ kDa (ПЭГА).

Построены профили распределения концентрации в зонах взаимодиффузии. Определены составы сосуществующих фаз и положения межфазных границ. Показано, что механизм смешения указанных полимеров диффузионный.

По составам сосуществующих фаз построены фрагменты бинадальных кривых диаграмм состояния (рис. 1). Показано, что все исследованные системы характеризуются верхними критическими температурами смешения. Хорошо видно, что растворимость полиакрилатов в ПС невелика (правая ветвь бинодалей). На растворимость ПС в полиакрилатах (левая ветвь бинодалей) существенно влияет архитектура функциональной группы акрилата: чем меньше атомов углерода (ПБА→ПЭА→ПМА), тем хуже растворимость в ПС в полиакрилате (кривые 3, 5 и 6 соответственно). Получена информация о численных значениях ВКТС (кривая 1 на рис. 1). Система ПБА–ПС-1.2 kDa полностью растворима в исследованном диапазоне температур (от 360 до 440 К). Рассчитаны значения парного

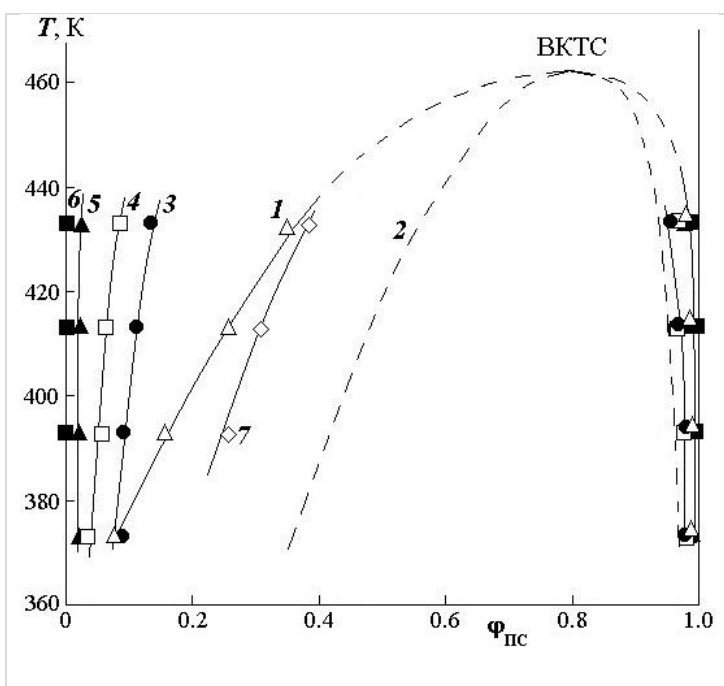


Рис. 1. Фазовые диаграммы при смешении ПС-1.2 kDa (1, 4, 7) или ПС-4.1 kDa (3, 5, 6) с ПБА (3), ПЭА (1, 5), ПМА (4, 6), ПЭГА (7). 2 – расчетная спинодаль для системы ПЭА – ПС 1.2 kDa.

Система ПБА–ПС-1.2 kDa полностью растворима в исследованном диапазоне температур (от 360 до 440 К). Рассчитаны значения парного

параметра взаимодействия компонентов χ . Анализ его температурных зависимостей показал, что увеличение молекулярной массы ПС приводит к некоторому уменьшению их тангенса угла наклона, а значит снижению влияния энтальпийной составляющей χ_H на термодинамику смешения компонентов. Экстраполяция зависимости $\chi-1/T$ в область высоких температур позволила нам не только расчётным путем оценить ВКТС, но и в рамках классической теории Флори-Хаггинса построить обобщенные диаграммы фазовых и физических состояний, содержащий помимо бинодальных еще и спинодальные кривые (2 на рис. 1).

Получена информация по трансляционным коэффициентам диффузии полиакрилатов в матрице ПС и ПС в матрице полиакрилатов. Рассчитаны коэффициенты трения и сопоставлены с численными значениями мономерных коэффициентов трения в растворах полиакрилатов. Проанализированы зависимости коэффициентов взаимодиффузии от концентрации, температуры, молекулярной массы ПС, числа углеродов в функциональной группе полиакрилата. В таблице представлены данные по трансляционным коэффициентам диффузии ПС в матрицу полиакрилатов различной архитектуры макромолекул.

Таблица 1. Значения коэффициентов диффузии ПС $\lg D$ [$\text{см}^2/\text{с}$] в матрицу полиакрилатов

диффузانت	ПС-1.2 kDa			ПС-4.1 kDa		
	ПБА	ПЭА	ПМА	ПБА	ПЭА	ПМА
413 K	-6.47	-6.92	-7.82	-7.39	-7.29	-
433 K	-6.07	-6.38	-7.59	-6.43	-6.67	-8.68

Полученные результаты сопоставлены с ранними исследованиями по диффузии ПС в ПБА иной природы синтеза [1], а также в статистические [2], блок- и градиентные сополимеры [3, 4] бутилакрилата и стирола.

Список литературы:

1. Chalykh A.E., Nikulova U.V., Shcherbina A.A. // Polymer Science A. 2015. V. 57. № 4. P. 445.
2. Chalykh A.E., Nikulova U.V., Shcherbina A.A., Chernikova E.V. // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 2. P. 175.
3. Chalykh A.E., Nikulova U.V., Gerasimov V.K., Khasbiullin R.R. // Polymer Science A. 2020. V. 62. № 2. P.89.

4. Chalykh A.E., Nikulova U.V., Shcherbina A.A. // Polymer Science A. 2020. V. 62. № 4. (*в печати*)

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (регистрационный номер проекта АААА-А19-119011790097-9 от 17.01.2019).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (номер проекта 20-03-00722).

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ МОДИФИКАТОРОВ НА
СВОЙСТВА ЭПОКСИАМИННОГО СВЯЗУЮЩЕГО

Онучин Д.В., Борносуз Н.В., Полунин С.В.,

Кербер М.Л., Горбунова И.Ю.

Российский химико-технологический университет

им. Д.И. Менделеева

г. Москва, Миусская пл., д. 9, email donuchin@muctr.ru

Композиционные материалы на основе олигомерных связующих получили широкое распространение в различных отраслях промышленности.

Наибольшее применение в качестве связующих для композиционных материалов получили эпоксидные олигомеры благодаря своим высоким механическим свойствам, хорошей адгезии к различным наполнителям и низкой усадке при отверждении. Недостатком реактопластичных, в частности, эпоксидных связующих является недостаточная эластичность и стойкость к ударным нагрузкам, поэтому эпоксидные полимеры часто модифицируют ударопрочными добавками – каучуками или термопластами. Введение каучуков приводит к значительному снижению теплостойкости материала, поэтому для повышения ударных характеристик связующих широкое применение нашла модификация термопластами.

В настоящей работе в качестве объектов исследования использовали композицию на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 и отвердителя – 4,4-диаминодифенилсульфона. В качестве модификаторов использовали термостойкие термопласты: полисульфон, полиэфиримид, поликарбонат, полиэфирсульфон, полифениленсульфид, полиариленэфиркетон.

Изучение процессов отверждения очень важно при получении материалов с заданными свойствами. Особенности процесса структурирования определяют технологию получения связующих, степень отверждения (т.е. неизменность свойств в процессе эксплуатации) и конечные эксплуатационные характеристики. Поэтому исследования процесса отверждения композиций на основе реакционноспособных олигомеров и их математическое описание являются важными задачами.

Изменение вязкостных свойств в процессе отверждения модифицированных композиций оценивали методом ротационной вискозиметрии. На временных зависимостях вязкости отчетливо видны области, в которых вязкость падает или перестает расти.

Фактором, позволяющим регулировать процесс фазового разделения, является молекулярная масса полимера–модификатора. Как и следовало ожидать, снижение молекулярной массы полимера приводит к более позднему развитию фазового разделения и формированию меньших по размеру частиц образующейся при разделении фазы полимера.

Значительный интерес представляет влияние модифицирующих добавок на теплостойкость отвержденных систем, которая чаще всего оценивается по температуре стеклования. Учитывая значительное влияние ряда факторов, в первую очередь режимов отверждения на комплекс свойств полимеров, получаемые значения температур стеклования модифицированных полимеров характеризуются значительным разбросом. Если значения T_g отвержденных немодифицированных полимеров лежат в интервале 175-185⁰С, то введение 5% ПСФ практически не сказывается на ее значении, а введение 10% позволяет достигнуть значения 185-195⁰С. Аналогичным образом при введении 5% ПЭИ температура стеклования составляет 180-185⁰С, а при содержании ПЭИ 10% температура стеклования возрастает до 195-200⁰С. Наибольшего повышения температуры стеклования удалось достигнуть при использовании в качестве модификатора ПАЭК - в этом случае температура стеклования при 10% содержании модификатора достигала 210-215⁰С. Увеличение содержания модифицирующих добавок полимеров позволяло незначительно повысить температуру стеклования отвержденных полимеров, но воспользоваться этим было практически невозможно из-за трудностей технологического порядка.

Проведённые в работе исследования подтвердили преимущество введения термопластичных модификаторов в связующее для повышения ударных характеристик системы без снижения ее теплостойкости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках соглашения № 075-15-2019-1698. Уникальный идентификатор проекта RFMEFI60419X0231

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЕ ПРОПИОНИЛХИТИНА С
ЦЕЛЬЮ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ СКАФФОЛДА ДЛЯ ТКАНЕВОЙ
ИНЖЕНЕРИИ

Осипова Е.В.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)*

г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26, e-mail kattyaossipova@mail.ru

Хитин является основным структурным полисахаридом членистоногих (например, крабов и насекомых) и вторым наиболее распространенным полисахаридом после целлюлозы. Он представляет собой линейный полисахарид, состоящий из 1,4- β -связанного N-ацетил-D-глюкозамина. Было подсчитано, что ежегодно в природе синтезируется 10^{10} – 10^{12} тонн хитина [1].

Несмотря на огромные масштабы производства и доступность, хитин получил гораздо меньше внимания и все еще остается недостаточно используемым ресурсом из-за его плохой растворимости [2].

Наличие большого количества функциональных групп в хитине предоставляет широкий спектр возможностей для его химических модификаций, нацеленных на получение новых производных с повышенной растворимостью в обычных органических растворителях [3,4,5,6].

Нановолокна хитина представляют значительный интерес в различных отраслях, поскольку обладают такими полезными свойствами как высокая удельная поверхность и высокая пористость. Нановолокна могут использоваться в качестве мембран фильтров, при создании перевязочных материалов, систем доставки лекарств, а также в тканевой инженерии и других областях медицины.

В данной работе было найдено производное хитина (пропионилхитин), которое способно растворяться в безопасном «зеленом» растворителе и подобрана оптимальная методика его синтеза [7] и растворения для получения нановолокон и их использования в качестве биополимерных матриц.

Строение исходного хитина было изучено методами ИК и ^{13}C CP-MAS ЯМР спектроскопии, а также элементным анализом. Строение конечного производного пропионилхитина аналогично было подтверждено методом CP-MAS ЯМР спектроскопии.

Пропионилхитин обладает хорошей растворимостью в растворителе состава этанол/вода 70/30, в отличие от образцов, которые не подвергались модификации и являются нерастворимыми и в воде, и в этаноле по отдельности. Методом бескапиллярного электроформования при напряжении 30 кВ, межэлектродном расстоянии 12 см, температуре 28°C и влажности 20% из 2,5% раствора пропионилхитина (50 мг пропионилхитин + 5 мг ПЭО + 1 мл H_2O + 1 мл 96 % EtOH) получены неоднородные, с «шаровыми» вкраплениями волокна (рис.1) с диаметром до 1 мкм. С помощью АСМ исследован рельеф поверхности. Волокна пропионилхитина являются хорошими кандидатами для использования в качестве скаффолдов в тканевой

инженерии. В дальнейшем планируется оптимизировать содержание этанола, исходя из растворимости производного, поверхностного натяжения и скорости испарения в приборе.

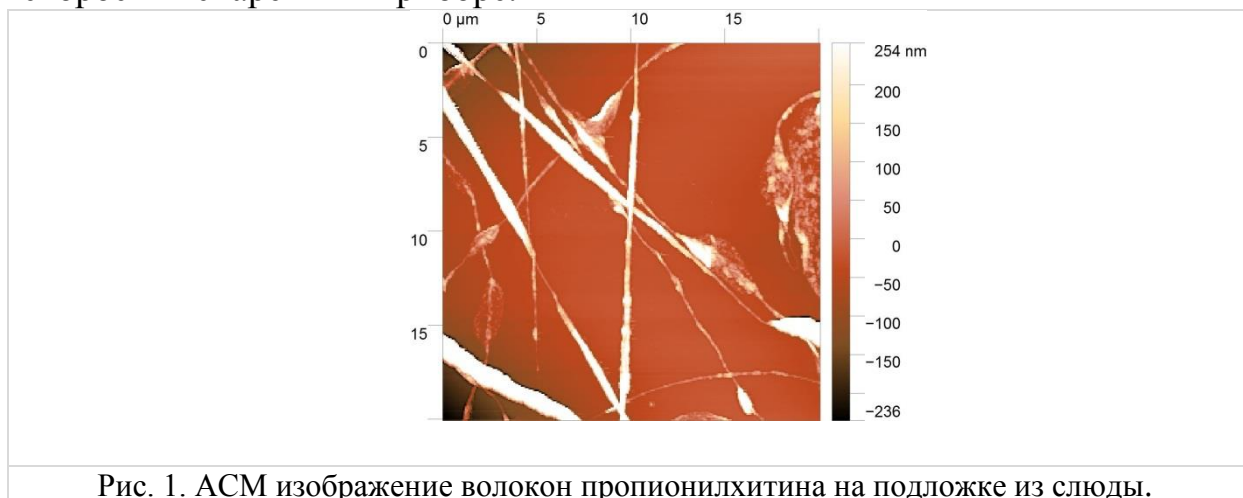


Рис. 1. АСМ изображение волокон пропионилхитина на подложке из слюды.

Список литературы

1. Min B. M. et al. Chitin and chitosan nanofibers: electrospinning of chitin and deacetylation of chitin nanofibers //Polymer. – 2004. – Т. 45. – №. 21. – С. 7137-7142.
2. Pillai C. K. S., Sharma C. P. Electrospinning of chitin and chitosan nanofibres //Trends Biomater Artif Organs. – 2009. – Т. 22. – №. 3. – С. 179-201.
3. Draczynski Z. Synthesis and solubility properties of chitin acetate/butyrate copolymers //Journal of Applied Polymer Science. – 2011. – Т. 122. – №. 1. – С. 175-182.
4. Sugimoto M. et al. Synthesis of acyl chitin derivatives and miscibility characterization of their blends with poly (ϵ -caprolactone) //Carbohydrate polymers. – 2010. – Т. 79. – №. 4. – С. 948-954.
5. Van Luyen D., Rossbach V. Mixed esters of chitin //Journal of applied polymer science. – 1995. – Т. 55. – №. 5. – С. 679-685.
6. Yang B. Y., Ding Q., Montgomery R. Preparation and physical properties of chitin fatty acids esters //Carbohydrate research. – 2009. – Т. 344. – №. 3. – С. 336-342.
7. Zhong T. et al. Propionylation-modified chitin with improved solubility in green ethanol/water binary solvents for sustainable film and coating applications //Journal of Cleaner Production. – 2020. – Т. 250. – С. 119458.

ИНКАПСУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГОЁМККИХ МАТЕРИАЛОВ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МНОЖЕСТВЕННЫХ ЭМУЛЬСИЙ,
СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ДЕТОНАЦИОННЫМИ НАНОАЛМАЗАМИ

Паламарчук К.В.¹, Букреева Т.В.^{1,2}, Щукин Д.Г.³

¹ НИЦ «Курчатовский институт»

г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1, email kvp1239@mail.ru

² ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

г. Москва, Ленинский просп., д. 59

³ Stephenson Institute for Renewable Energy, University of Liverpool

Chadwick Building, Peach Street, Liverpool, L69 7ZF, United Kingdom

В настоящее время активно ведутся разработки новых эффективных систем для аккумулирования тепла. Использование материалов с фазовым переходом в рабочем диапазоне температур позволяет обеспечить накопление энергии за счет поглощения и выделения скрытой теплоты. Такие системы должны иметь высокую аккумулирующую способность, быть химически стабильными, обладать способностью возвращаться к начальному фазовому состоянию, а также быть безопасными для людей, животных и растений

ий. Заключение энергоемких веществ в микрокапсулы является перспективной стратегией разработок «умных» покрытий, так как позволяет стабилизировать систему и защитить содержимое капсул от внешней среды.

В работе получены системы с двумя типами энергоемких веществ в одной капсуле: углеводородом эйкозаном и кристаллогидратом $Mg(NO_3)_2 \times 6H_2O$. Микрокапсулы были сформированы за счет самоорганизации наноалмазов на поверхности раздела фаз в условиях ультразвуковой кавитации – создания эмульсии Пикеринга. В работе использовались гидрозолы детонационных наноалмазов, предоставленные ФТИ им. А.Ф. Иоффе [1]. Для достижения формирования множественной эмульсии в масло добавляли поверхностно-активные вещества Спан 80 и олеиновую кислоту, которые стабилизируют прямую и обратную эмульсию, соответственно. Кристаллогидрат вводили в водную фазу эмульсии.

Капли множественной эмульсии без содержания кристаллогидратов имели максимум распределения по размерам при 18 мкм. В результате добавления в систему 10 мас.% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ размер капсул снижался до максимума распределения 10 мкм (рис. 1). Проведено исследование полученных систем методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что разработанные капсулы сохраняют стабильность в течение 10 циклов нагревания/охлаждения в диапазоне температур от -20 до 90 °С.

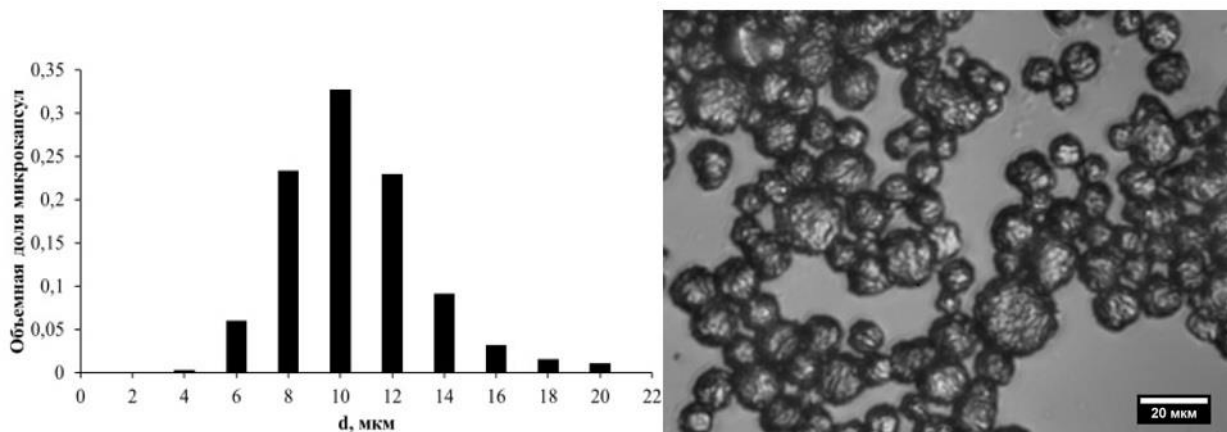


Рис. 1. Распределение по размерам и оптическая микрофотография капсул на основе множественной эмульсии с эйкозаном и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-53-10013 КО_а с использованием оборудования Ресурсного центра органических и гибридных материалов «Полимер» НИЦ «Курчатовский институт».

Список литературы

1. Dideikin A.T. et al. Carbon, 2017, v. 122, p. 737.

ХАРАКТЕРИСТИКА КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ ДЛЯ РАСЧЁТА СРОДСТВА К ЭЛЕКТРОНУ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Панкратьев Е.Ю., Хатымов Р.В., Муфтахов М.В.

*Институт физики молекул и кристаллов – обособленное структурное
подразделение Федерального государственного бюджетного научного
учреждения Уфимского федерального исследовательского центра*

Российской академии наук

450075, г. Уфа, пр. Октября, 151, email: evgeniy@pankratyev.com

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) представляют интерес, как с практической, так и теоретической точек зрения [1-3]. Строение и термодинамические свойства ПАУ изучены различными методами, однако полученные значения электронного сродства (ЕА) демонстрируют существенный разброс.

В настоящей работе для ряда из 16 *ката-* (нафталин, антрацен, фенантрен, тетрацен, тетрафен, хризен, бензо[с]фенантрен, трифенилен, пентацен, дибензо[а, h]антрацен, дибензо[а, j]антрацен, пицен, дибензо[а, с]антрацен) и *пери-*конденсированных (пирен, бензо[е]пирен, бензо[а]пирен) молекул ПАУ [4], содержащих от 2 до 5 ароматических циклов, проведена оценка ЕА с помощью квантово-химических расчётов в пакетах программ ПРИРОДА 17 и Gaussian 09.

Расчёт адиабатического сродства к электрону выполняли по формуле:

$$EA_a(M) = U_0^0(M) - U_0^0(M^-) = [E(M) - E(M^-)] + [ZPVE(M) - ZPVE(M^-)]$$

Статистические характеристики использованных квантово-химических приближений (минимальное, максимальное, среднее и средне-квадратическое отклонение) приведены в табл. 1. Также была использована эмпирическая коррекция по формуле $EA_{\text{corr}} = a \cdot EA_{\text{calcd}} + b$.

Таблица 1. Статистические характеристики квантово-химических приближений в расчёте адиабатического сродства к электрону ПАУ, эВ

Метод	До коррекции				После коррекции					
	min	max	avg	rms	a	b	min	max	avg	rms
U-PBE/Λ2	0.049	0.293	0.160	0.182	0.7075	0.104	0.001	0.113	0.049	0.062
-/-, без ZPVE	0.000	0.386	0.108	0.151	0.6813	0.220	0.003	0.111	0.043	0.056
RO-PBE/Λ2a // U-PBE/Λ2	0.035	0.324	0.194	0.217	0.7407	0.035	0.002	0.105	0.047	0.058
-/-, без ZPVE	0.005	0.272	0.106	0.135	0.7117	0.159	0.002	0.103	0.039	0.051
U-TPSSTPSS/6 -	0.025	0.240	0.125	0.145	0.7417	0.102	0.002	0.103	0.043	0.055

311+G(d,p)										
U-TPSSH/6-311+G(d,p)	0.005	0.240	0.092	0.121	0.7342	0.146	0.002	0.094	0.036	0.047
-/-, без ZPVE	0.031	0.409	0.143	0.184	0.7048	0.276	0.004	0.090	0.030	0.041

Наилучшим приближением из опробованных является RO-PBE/ Λ 2a // U-PBE/ Λ 2, в котором использована ограниченная по спину молекулярная волновая функция, трёхкратно валентно-расщеплённый набор базисных атомных орбиталей, содержащий диффузные функции, и учтены энергии нулевых валентных колебаний (см. рис. 1).

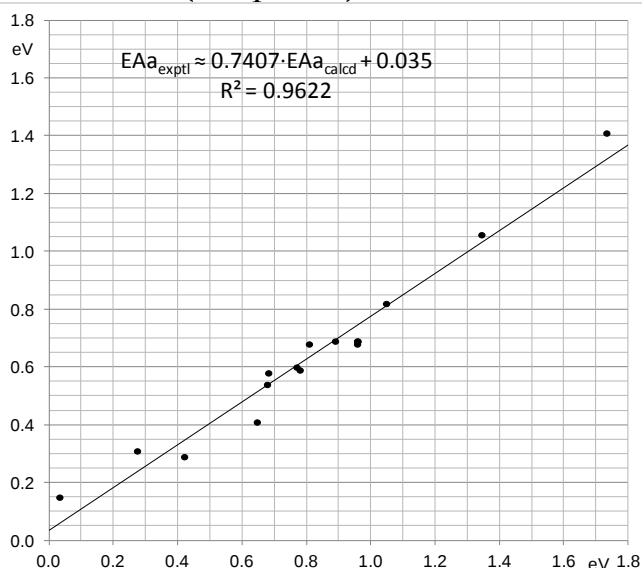


Рис. 1. Корреляция экспериментальных и рассчитанных методом RO-PBE/ Λ 2a // U-PBE/ Λ 2 значений адиабатических энергий сродства к электрону ПАУ, эВ.

Другим способом расчёта адиабатического сродства к электрону является использование молекулярно-орбитального подхода (теорема Купманса), хотя корректнее использовать его для расчёта вертикального сродства к электрону (EA_v). Но в обоих случаях требуется обязательная эмпирическая корректировка рассчитываемых значений EA по формуле:

$$EA_{\text{corr}} = a \cdot \epsilon_{\text{HOMO}} + b.$$

Таблица 2. Статистические характеристики квантово-химических приближений в расчёте EA_a ПАУ при использовании теоремы Купманса, эВ

Метод	a	b	min	max	avg	rms
R-PBE/3 ζ	−0.8739	−1.546	0.003	0.126	0.052	0.065
R-PBE/ Λ 2	−0.8628	−1.503	0.001	0.121	0.052	0.064
R-PBE/ Λ 2a	−0.8805	−1.566	0.005	0.134	0.053	0.067
R-RI-HF/ Λ 1	−0.5441	1.495	0.006	0.113	0.047	0.056

Литература:

1. Панкратьев Е.Ю., Хатымов Р.В. // Известия УНЦ РАН. 2019. №2. С.26-37.
2. Khatymov R.V., Muftakhov M.V., Shchukin P.V. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2017. V.31. No. 20. P.1729-1741.
3. Muftakhov M.V., Khatymov R.V., Tuktarov R.F. // Technical Physics. 2018. V.63. No. 12. P.1854-1860.
4. Chen E.S., Chen E.C.M. Comment Khatymov R.V., Muftakhov M.V., Shchukin P.V. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2018. V.32. No. 3. P.230-234.

УДК 546.222.4: 661.8...516: 544.18

НАСКОЛЬКО ХОРОШО КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ОПИСЫВАЮТ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ЧАСТОТЫ ПОЛИСУЛЬФИДОВ

Панкратьев Е.Ю., Хатымов Р.В.

*Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук*450075, г. Уфа, пр. Октября, 71, email: evgeniy@pankratyev.com

На примере молекул S_2 , S_2^+ , S_2H_2 , S_3 , S_3^- и S_8 произведено сравнение экспериментальных и расчётных данных 23 колебательных частот (ν) полисульфидов. Показано, что квантово-химические приближения CAM-B3LYP/aug-CC-pVTZ (правильный порядок частот) и PBE/PBE/ Λ 22 являются оптимальным выбором при использовании уравнения $\nu_{scaled} = a \cdot \nu_{calc}$, где a – масштабирующий множитель. Значения средне-квадратичного отклонения (rms) до и после эмпирической коррекции приведены в табл.1.

Таблица 1. Статистические характеристики квантово-химических приближений, cm^{-1}

Метод	a	rms	rms _a	max _a	a	rms	rms _a	max _a
«ПРИРОДА»	Нерелятивистский				Скалярно-релятивистский			
PBE/PBE/3 ζ	1.0139	31.3	28.7	71.7	–	–	–	–
PBE/PBE/ Λ 2	1.0089	24.8	23.5	59.2	1.0107	25.8	24.0	60.0
PBE/PBE/ Λ 3	1.0077	22.6	21.6	52.2	1.0127	23.7	20.8	51.8
PBE/PBE/ Λ 22	1.0071	21.9	21.0	52.0	1.0090	23.1	21.6	53.8
PBE/PBE/ Λ 33	1.0060	21.7	21.0	51.6	1.0083	22.3	21.0	50.5
«Gaussian»	6-311+G(d,p)				aug-CC-pVTZ			
PBE/PBE	1.0186	47.5	44.6	116.6	1.0086	26.9	25.8	64.3
TPSSTPSS	1.0026	49.7	49.6	124.1	0.9942	31.0	30.6	73.4
M06L	0.9668	48.8	37.8	88.6	0.9574	48.7	27.6	100.1
B3LYP	0.9930	38.8	38.3	81.9	0.9841	28.2	24.2	55.4
PBE1PBE	0.9674	37.5	22.0	50.8	0.9596	40.5	13.9	36.6
TPSSh	0.9832	41.6	38.6	85.0	0.9762	30.7	21.5	44.0
M06	0.9670	44.8	32.6	64.4	0.9601	44.7	24.4	78.3
LC- ω PBE	0.9247	77.2	23.9	63.8	0.9221	81.8	29.7	66.5
CAM-B3LYP	0.9611	42.1	21.0	56.2	0.9547	45.6	15.6	44.4
CCSD	0.9509	55.8	30.8	74.3	0.9524	63.0	18.5	38.7
	SVP				TZVP			
B3LYP	0.9890	33.2	31.6	80.2	0.9919	32.6	31.8	71.1
	6-31+G(d,p)				aug-CC-pVDZ			
B3LYP	0.9920	28.4	27.5	62.5	0.9841	33.3	29.9	66.7

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕПТАЦИОННОГО РЕЖИМА ДВИЖЕНИЯ ЦЕПИ
МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ. XV. ПРОЯВЛЕНИЕ
ТРАНСЛЯЦИОННОЙ ДИФФУЗИИ ЦЕПИ В ССИ ЯМР

Пестряев Е.М.

ФГБОУ ВО «УГНТУ»

г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1, email physics_usptu@mail.ru

ЯМР лежит в основе двух методов измерения коэффициента самодиффузии (КСД) в полимерных расплавах и растворах: стимулированное эхо с импульсным градиентом магнитного поля [1] и анализ дисперсии спин-решеточной релаксации в низкочастотной области [2], где доминирует межмолекулярный вклад в диполь-дипольное взаимодействие (ДВ). В первом методе пространственное смещение макромолекулы идентифицируется благодаря аппаратно задаваемой неоднородности магнитного поля и ее теоретической связи со спин-решеточной и спин-спиновой релаксацией. Во втором методе используется влияние относительного смещения макромолекул на их межмолекулярное остаточное ДВ.

Сравнительно недавно в численных экспериментах выяснилось, что форма спада свободной индукции (ССИ) в зацепленном полимерном расплаве также содержит информацию о пространственном смещении цепи [3]. Причем в теоретическом анализе ситуации был выявлен совершенно неожиданный результат [4]: внутримолекулярное остаточное ДВ цепи контролируется ее одномерной трансляционной самодиффузией в силовой трубке – базовой абстракции рептационной модели, заменяющей взаимодействие со всеми остальными цепями. Возникновение этой связи обусловлено тем, что смещение цепи вдоль трубки сопровождается изменением пространственной ориентации ее примитивных сегментов – второй базовой абстракции модели.

Другими словами, в противоположность двум предыдущим методам измерения самодиффузии, в данном методе не требуется аппаратной модификации, например, стандартного Фурье-спектрометра ЯМР для создания в объеме исследуемого образца пространственной неоднородности какой-то физической характеристики – меткой точек пространства служат колена гауссово-запутанной трубки. При трансляционном смещении вдоль ее оси, примитивные сегменты вынуждены переориентироваться при переходе

из одного колена в другое, при этом одномерная диффузия приводит также к пространственному смещению центра масс цепи, характеризующему разными диффузионными режимами в течение нахождения цепи в трубке. Уравнения этих режимов содержат коэффициент диффузии куновских сегментов цепи, который может быть извлечен из них при условии регистрации ССИ в достаточно протяженном интервале, а именно, от времени зацеплений – τ_E до нескольких раузовских времен – τ_R [5] и знании некоторых ее структурных характеристик. Указанный интервал и представляет собой главное преимущество этого, пока чисто гипотетического, метода перед первым из вышеупомянутых, в котором затухание намагниченности требуется регистрировать в интервале времени, превышающем время выхода цепи из трубки – $\tau_D \gg \tau_R$ [5]. При этом давно выяснилось, что для многих расплавов и растворов полимеров величины времен спин-спиновой – T_2 и спин-решеточной – T_1 релаксации не позволяют этого сделать [6]. Второй из вышеупомянутых методов обладает практически таким же ограничением, поскольку требует измерения T_1 на очень низких частотах $\omega \sim 1/\tau_D$ [2]. Это, во-первых, позволяет делать не каждый релаксометр [7], даже обладающий возможностью быстрого циклирования резонансного магнитного поля, а, во-вторых, приближается к границе применимости теории магнитной релаксации, определяемой условием Вангснесса—Редфильда $\tau_D \ll T_1$ [7].

Кроме обоснования новой методики для измерения КСД, выражение для формы ССИ [4], полученное на основе нетривиальной идеи о разделении ДВ на эргодическую и неэргодическую составляющие [8], ознаменовало завершение длительного этапа исследований в этой области, начатое в 1973 г. с констатации присутствия жидкостной и твердотельной составляющих поперечной магнитной релаксации в полимерных расплавах [9]. Более того, предложенный подход [8] позволил теоретически описать затухание ССИ в полимерных расплавах на протяжении τ_D [4] – ранее в известных экспериментах на таком интервале сигнал даже не регистрировался, поскольку его уже надо было извлекать из-под уровня шумов путем многократных накоплений. По этой причине считалось, что дополнительной информации о ДВ в нем не содержится. Появление же скейлинговых соотношений для высокотемпературной формы ССИ в зацепленном полимерном расплаве выявило, что рептационное движение срединных куновских сегментов цепи определяет поперечную магнитную релаксацию на всем интервале затухания ССИ. Однако, для наблюдения этого влияния на длинновременном хвосте ССИ, последний необходимо извлечь не только из-под шумов, но и из-под сигнала концевых фрагментов

цепи, интенсивность которого сильно зависит от структуры мономерного звена, а характер движения близок к таковому для олигомерных цепей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D.E. Woessner, J. Chem. Phys. – 1961. – V. 34. – № 6. – P. 2057–2061.
2. D. Kruk, A. Hermann, E.A. Rossler // Prog. NMR Spectr. – 2012. – V. 63. – № 3. – P. 33–64.
3. E.M. Pestryaev, J. Polym. Sci.: Ser. A. – 2019. – V. 61. – № 3. – P. 392–396.
4. N.F. Fatkullin, T. Körber, E.A. Rössler, Polymer. – 2018. – V. 142 – № 4. – P. 310–315.
5. M. Doi, S.F. Edwards, The theory of polymer dynamics / Oxford: Clarendon Press, 1987.
6. R. Kimmich, N. Fatkullin, Prog. NMR Spectr. – 2017. – V. 101. – № 8. – P. 18–50.
7. F. Fujara, D. Kruk, A.F. Privalov, Prog. NMR Spectr. – 2014. – V. 82. – №2. – P. 39–69.
8. E.M. Pestryaev, Polym. Sci.: Ser. A. – 2018. – V. 60. – № 4. – P. 530–551.
9. Y. Martin-Borret, J.P. Cohen-Addad, J. Chem. Phys. – 1973. – V. 58. – № 4. – P. 1700–1709.

УДК 66.071

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ГАЗОГИДРАТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
И МЕМБРАННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ ДИОКСИДА
УГЛЕРОДА ИЗ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ

Петухов А.Н., Сергеева М.С., Шаблыкин Д.Н., Мохначев Н.А.,
Воротынцев В.М., Воротынцев И.В.

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е.

Алексеева

г. Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24, email antopetukhov@gmail.com

Абсорбционные технологии при выделении диоксида углерода (CO_2) из дымовых газов хорошо известны и используются в промышленности. Это связано с тем, что они обеспечивают максимальное извлечение CO_2 (до 79.0%) и его высокую чистоту (до 99.1%). Однако, данная технология требует высоких энергозатрат в процессе разделения и очистки, восстановления растворителя, а также данная технология обладает относительно высоким энергопотреблением 4÷6 ГДж/т, а стоимость захваченного CO_2 составляет 30÷60 долл./т. Для повышения энергоэффективности используется мембранное газоразделение (0.5÷1 МДж/т), однако стоимость захваченного CO_2 составляет 50÷78 долл./т. Также мембранное газоразделение чувствительно к механическим примесям в газовом потоке, а сам материал мембраны подвержен старению и деградации. Кроме того, многостадийная технология требует сжатия газовой смеси перед каждой последующей стадией, что приводит к высокой стоимости производства. В связи с этим, для достижения высокой степени извлечения CO_2 из дымовых газов при низких затратах энергии необходимо создание новых, совмещенных технологий газоразделения.

Мы предложили совмещенный метод мембранного газоразделения и газогидратной кристаллизации, который позволит эффективно выделить CO_2 из дымовых газов. На первом этапе предложено использовать мембранное газоразделение из-за высокой эффективности концентрирования газовой смеси и низких энергозатрат. В то же время, данный метод может быть энергоемким при разделении разбавленных газовых смесей. На второй стадии предложено использовать газогидратную кристаллизацию, из-за высокой степени извлечения CO_2 (в связи с низким давлением диссоциации

газового гидрата CO_2) и низких энергозатрат по сравнению с аминовой очисткой, где извлечение CO_2 составляет до 99.5 мол. %.

Экспериментальное исследование было проведено на газовой смеси CO_2 (13 мол. %) / N_2 (87 мол. %). Было установлено, что на первой стадии при концентрации CO_2 до 38 мол. %, мембранное газоразделение на 8 мол. % более эффективно, с точки зрения энергетических затрат, по сравнению с газогидратным разделением при использовании термодинамического промотора – тетрабутиламмония бромид (0.29 мол. %) при $P=33$ МПа и $T=278$ К. При концентрации CO_2 до 85 мол. % при $P=4$ МПа бар и $T=274$ К, мембранное газоразделение имеет слабое преимущество по энергозатратам в 2% по сравнению с газогидратной кристаллизацией без использования промотора. При концентрации CO_2 до 99.5 мол. %, газогидратное разделение является на 17 % энергетически более выгодным по сравнению с мембранным газоразделением из-за ограничений мембранного газоразделения в высокой производительности и высокой степени концентрирования в диапазоне 95.0÷99.9 мол. %. Стоит также отметить, что извлечение CO_2 при мембранном газоразделении и применении каскадов достигает максимума в 85.0 мол. %, а при газогидратной кристаллизации 99.5 мол. % при одинаковой доле отбора, температуре и давлении, энергозатратах.

Дальнейшее экспериментальное исследование совмещения методов газогидратной кристаллизации и мембранного газоразделения при выделении CO_2 из дымовых газов позволит создать энергоэффективный и экологически безопасный промышленный образец, что приведет к снижению эксплуатационных и капитальных затрат при желаемой степени чистоты CO_2 , равной 99.8 мол. %.

Представленные результаты получены в рамках выполнения Государственного задания в сфере научной деятельности (тема № FSWE-2020-0008, проект 0728-2020-0008) и при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-38-70035.

УДК 544.34

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ-ПАР В
РАЗБАВЛЕННЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ КСЕНОНА, ВЫДЕЛЕННОГО
ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Петухов А.Н., Шаблыкин Д.Н., Трубянов М.М.,

Мохначев Н.А., Воротынцев И.В.

Нижегородский государственный технический университет

им. Р.Е. Алексеева

г. Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24, email antopetukhov@gmail.com

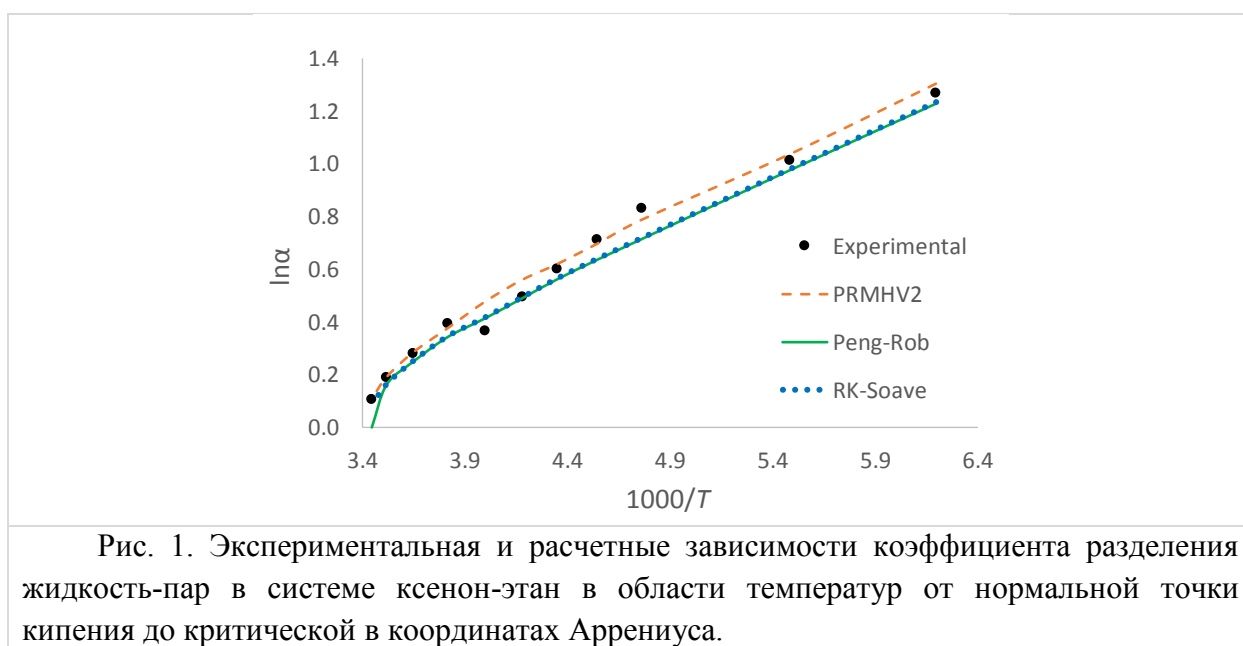
Жидкий высокочистый ксенон является одним из важнейших материалов, применяемых в детекторных системах в областях физики частиц и астрочастиц. Традиционно ксенон получают из воздуха, где его содержание на уровне 10^{-7} моль/моль, однако более перспективной технологией может стать выделение ксенона из природного газа, содержание в котором может достигать до 0.15 мол.% в зависимости от месторождения. Универсальным и эффективным методом глубокой очистки концентрата ксенона от выше и нижекипящих примесей будет служить метод периодической ректификации. В настоящей работе проводится исследование равновесия жидкость-пар в разбавленных системах на основе ксенона с микропримесями в широком диапазоне температур и давлений.

Для оценки возможностей моделирования процесса глубокой ректификационной очистки ксенона, выделенного из природного газа, рассмотрены бинарные системы ксенон-микропримесь с наиболее близкикипащими по отношению к ксенону компонентами: криптон, метан, этан, диоксид углерода. Проведен анализ экспериментальных литературных данных по коэффициенту разделения жидкость-пар α в данных системах в области малых содержаний примеси и в широком диапазоне температур и давлений от нормальной точки кипения ксенона до критической (161 – 289K). Для моделирования термодинамики паро-жидкостного равновесия использовалась среда химико-технологического симулятора Aspen Plus с применением следующих термодинамических пакетов на основе уравнений состояния (EoS): Peng Robinson, Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson-MHV2.

Результаты моделирования показывают, что рассмотренные термодинамические пакеты способны адекватно описывать равновесие жидкость-пар в разбавленных системах на основе ксенона в широком диапазоне температур и давлений. Отклонение от экспериментальных

данных в общем случае не превышает 15% во всем температурном диапазоне, и не превышает 10% в области близкой к нормальной точке кипения (165 – 220K). Наибольшее согласие с экспериментальными данными в целом по всем рассмотренным примесям демонстрирует пакет Soave-Redlich-Kwong.

Таким образом, проведенный анализ свидетельствует о возможности моделирования процесса глубокой очистки ксенона, выделенного из природного газа, методом периодической ректификации с применением термодинамических пакетов в среде Aspen Plus.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 17-79-20286.

УДК 66.081.63

МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ ДЛЯ
УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ

Полоцкая Г.А., Нестерова В.П., Пулялина А.Ю., Тойкка А.М.

Институт высокомолекулярных соединений РАН,

Санкт-Петербург, Россия

Санкт-Петербургский государственный университет,

Санкт-Петербург, Россия.

г. Санкт-Петербург, В. О. Большой пр., д.31, email g_polotskaya@mail.ru

В настоящее время одной из основных задач промышленности является оптимизация производства с целью уменьшения ресурсо- и энергопотребления. Мембранные методы обладают большими преимуществами в сфере выделения компонентов из жидких и газовых смесей по сравнению со стандартными методами разделения. Помимо минимальных энергетических и экономических затрат, мембранные методы экологичны, просты в эксплуатации, их легко внедрить в производство и обслуживать. Ультрафильтрация (УФ), баромембранный процесс, уже широко распространена в промышленности благодаря возможности очищать жидкости от многих видов частиц, от макромолекул до бактерий.

Основным направлением исследований в области УФ является разработка и совершенствование мембранных материалов, связи с ограниченностью ассортимента промышленных мембран с одной стороны и отсутствием у них необходимых транспортных свойств– с другой. Мембраны на основе полигетероариленов представляют собой перспективный тип материалов, поскольку обладают высокой термической, химической и механической устойчивостью. Однако требуется улучшение транспортных характеристик мембран. В настоящей работе были изготовлены асимметричные мембраны на основе со-полиамидокислоты (со-ПАК) и полибензоксазинонида (со-ПБОИ), полученного термическим преобразованием со-ПАК (Рис. 1).

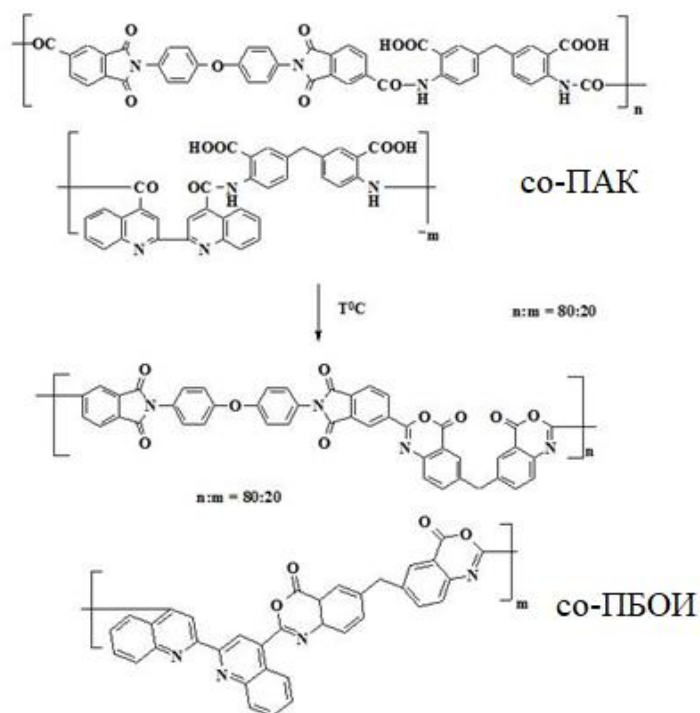


Рис. 1. Схема преобразования co-ПАК в co-ПБОИ.

Методом Фурье ИК спектроскопии была проконтролирована полнота превращения co-ПАК в co-ПБОИ. Морфология мембран была изучена методом сканирующей электронной микроскопии. С помощью термогравиметрического анализа была изучена термическая устойчивость мембран. Температура стеклования мембран была получена методом дифференциальной калориметрии. Также были изучены механические свойства мембран с помощью универсальной разрывной машины. Транспортные характеристики были исследованы путем проведения ультрафильтрационных экспериментов модельных растворов белков. Полученные мембраны обладают высокой разрешающей способностью и позволяют полностью фракционировать компоненты, молекулярные массы которых отличаются друг от друга менее чем в четыре раза

Исследование было проведено при поддержке гранта РНФ № 16-13-10164, а также было использовано оборудование Ресурсных центров СПбГУ: РЦ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», Образовательный центр по направлению Химия, Криогенный отдел, Междисциплинарного РЦ по направлению «Нанотехнологии».

УДК546.47:547.22:546.72

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ZnS:Fe КАК ЛАЗЕРНОГО МАТЕРИАЛА ИК-ДИАПАЗОНА

Потапова К.А., Мнекина К.В., Зыкова М.П., Аветисов И.Х.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева.**г. Москва, Миусская пл., д. 9, email aich@muctr.ru*

Монокристаллы на основе сфалеритной модификации ZnS , легированной Fe , являются перспективными материалами для создания мощных твердотельных лазерных систем среднего ИК-диапазона. Для решения проблемы синтеза подобных материалов методами рекристаллизации в условиях высокотемпературной изостатической обработки с заданными концентрациями на уровне атомных дефектов кристаллической решетки необходимы сведения о фазовых равновесиях вблизи нестехиометрической фазы $s\text{-ZnS:Fe}$.

В данной работе методами графической термодинамики с уточнением отдельных равновесий методом РФА был проведен анализ тройной системы Zn-S-Fe от состояния полного расплавления до состояния полной кристаллизации. Построено 72 изотермических сечения. Анализ изотермического сечения вблизи технологической температуры синтеза (Рис.1) показал, что растворимость Fe в $s\text{-ZnS}$ может достигать 30 мол.%, но выбор условий синтеза связан с формированием конкретных моно- или бивариантных равновесий.

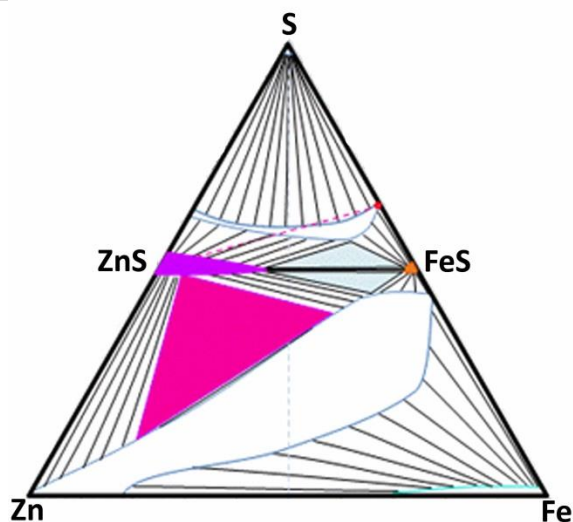


Рис. 1. Изотермическое сечение T - X - Y проекции P - T - X - Y диаграммы тройной системы Zn-S-Fe при температуре 1313 К (линии пара не показаны) Подпись к рисунку. Шрифт TimesNewRoman, 12 пт, выравнивание «по ширине»

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-33-50118.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ФАЗ
ОТВЕРЖДЕННЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

Потеряев А.А.¹, Черевинский А.П.¹, Хасбиуллин Р.Р.¹,

Райтман О.А.^{1, 2}, Шапагин А.В.¹

¹*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН*

г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, email shapagin@mail.ru

²*РХТУ им. Д.И. Менделеева*

г. Москва, Миусская площадь, 9, email rightman@mail.ru

Одним из направлений создания современных связующих композиционных материалов является модификация реактопластичных олигомеров термопластичными полимерами. Известно, что в процессе отверждения таких систем происходит нарастание эффективной молекулярной массы, снижение термодинамической совместимости компонентов, что приводит к формированию фазовых структур, изменению их состава и фиксации гетерогенной структуры при резком снижении коэффициентов диффузии после точки гелеобразования. Существует большое количество работ, в которых исследована фазовая структура отвержденных систем, а также рассмотрены механизмы фазового распада. При этом конечный состав фаз практически нигде не обсуждается, и авторы ограничиваются констатацией, что фаза обогащена одним из компонентов. В данной работе на примере эпоксиполисульфоновой композиции предпринята попытка определения состава фаз отвержденной гетерогенной композиции, а также степени конверсии, при которой была зафиксирована фазовая структура.

В качестве объектов исследования были выбраны эпоксидный олигомер ЭД-20 (Россия), отверждающий агент диэтилентриамин (ДЭТА) и полисульфон ПСК-1 (Россия). Концентрация термопласта в исследованных системах составляла 2.5, 5 и 7.5 масс%.

Фазовую структуру отвержденных композиций исследовали на СЭМ Philips SEM-500 (Нидерланды). Для выявления фазовой структуры сколы образцов травили в плазме кислородного разряда в вакуумном посту Edwards (Великобритания). Степень конверсии на разных стадиях химической реакции отверждения рассчитывали по термограммам, полученным на дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch DSC 204 F1 (Германия). Время фиксации гетерогенной структуры системы определяли по

изменению спектров поглощения в диапазоне длин волн от 200 до 800 нм на оптоволоконном спектрофотометре Avantes (Нидерланды).

Изучена фазовая структура исследуемых систем. Установлено, что все системы характеризуются структурой типа матрица – включения. По микрофотографиям гетерогенных структур методом секущих рассчитана объемная доля фаз. Исходя из правила «рычага» составлена система уравнений из которой рассчитана бинодальная концентрация дисперсной фазы и доверительный интервал. Получены термограммы отверждения модифицированных систем в изотермических условиях. Определено время, при котором была зафиксирована гетерогенная структура и рассчитана степень конверсии, соответствующая фиксации фазовой структуры в процессе отверждения системы ЭД-20+ДЭТА – ПСК-1.

Таким образом, обладая базовыми физико-химическими методами исследования, показана возможность определения бинодальных концентраций сосуществующих фаз и степени конверсии, соответствующих точке фиксации фазовой структуры отверждающихся реакто-термопластичных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (номер проекта 20-03-00722).

КОМПОЗИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ
ПОЛИАМИДОИМИД/DES ДЛЯ ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ

Пулялина А.Ю.¹, Файков И.И.¹, Ростовцева В.И.¹, Татауров М.В.¹

¹*Санкт-Петербургский государственный университет,*

Институт Химии

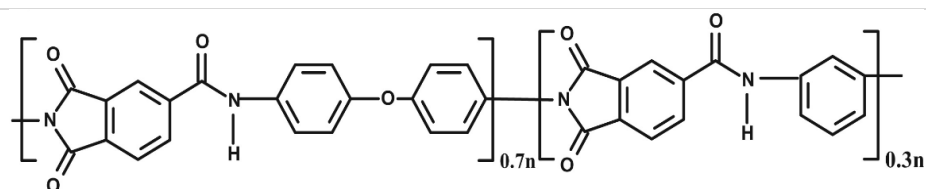
г. Санкт-Петербург, Университетский пр., д. 26,

email a.pulyalina@spbu.ru

Активное развитие мембранных технологий требует создания мембранных материалов с характеристиками, отвечающими промышленным требованиям: высокой производительностью и селективностью. Одним из распространенных способов регулирования морфологии, физико-химических свойств и улучшения функциональных свойств мембран является введение в их структуру различных модифицирующих наполнителей и добавок. Перспективным и в то же время недостаточно изученным направлением является использование глубоких эвтектических растворителей (DES) для модификации полимерных мембран. Данные соединения являются аналогами ионных жидкостей и наряду с ними обладают свойствами, отвечающими принципам «зеленой» химии. В то же время, DES имеют ряд преимуществ, включающих простоту получения, доступность составляющих компонентов и отсутствие необходимости в очистке.

Целью данной работы является разработка диффузионных мембран на основе композитов полимер/DES и исследование их характеристик в процессе газоразделения. В качестве материала полимерной матрицы был выбран коммерческий полиамидоимид (ПАИ) Torlon, обладающий высокой термической и химической устойчивостью, а также механической прочностью.

Введение DES изменяет морфологию, плотность упаковки макромолекул и влияет на физико-химические свойства мембраны на основе ПАИ. Транспортные свойства были исследованы при разделении и очистки газов промышленного назначения. Показано, что DES действует как пластификатор, изменяя проницаемость и селективность разделения.



Полиамидоимид

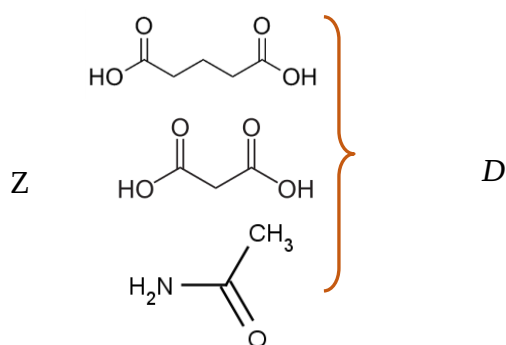


Рис. 1. Структура разработанных композитов полиамидоимид/DES.

Благодарность

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ МК-1280.2020.3. Также было использовано оборудование Ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета, а именно РЦ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования», Междисциплинарного РЦ «Нанотехнологии», образовательного РЦ по направлению Химия, РЦ «Криогенный отдел».

СТРУКТУРНАЯ ЕДИНИЦА ДЛЯ ОПИСАНИЯ
НЕКРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ СИММЕТРИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ
ЦЕПЕЙ – КОМПОНЕНТОВ МОЛЕКУЛ ФОСФОЛИПИДОВ

Рабинович А.Л.¹, Талис А.Л.²

¹*Институт биологии КарНЦ РАН,*

ФИЦ “Карельский научный центр РАН”,

Петрозаводск 185910, ул. Пушкинская, 11, email rabinov@krc.karelia.ru

²*Институт элементоорганических соединений*

им. А.Н. Несмеянова РАН,

Москва 119991, ул. Вавилова, 28

Структуру линейной углеводородной цепи можно аппроксимировать комбинацией линейных цепей из одинаковых правильных тетраэдров, объединенных по граням. Нами выделена симметричная структурная единица – тетраблок (Талис А.Л., Рабинович А.Л. // Кристаллография. 2019. Т.64, № 3. С.341-350). Это линейное объединение по граням 4-х правильных тетраэдров. Группа симметрии энантиоморфных вариантов тетраблока изоморфна проективной специальной линейной группе $PSL(2,7)$ порядка 168. С помощью тетраблока удастся выявить тетраэдрические цепи, характеризующиеся высокой некристаллографической симметрией.

Для тетракоординированных цепей также выделена симметричная структурная единица – комбинированный тетраблок; он реализуется в виде составного и декорированного тетраблоков (Рабинович А.Л., Талис А.Л. // Обозрение прикладной и промышленной математики. 2019. Т.26. Вып.1. С.84-86). Большое количество элементов симметрии тетраблока (или объединения тетраблоков) эквивалентно наличию высокой его энтропии (низкой свободной энергии), - это задает “идеальный прототип” для реальной структуры. Соответствие симметричным “прототипам” (инвариантам) – это необходимое (хотя и не достаточное) условие наибольшей распространенности таких объединений. Учет этих данных позволяет рассмотреть не только на структурном, но и на обобщенном симметричном (абстрактно-математическом) уровне разные молекулярные системы и, в частности, биологические мембраны. Они позволяют углубить понимание общей картины взаимосвязей “структура – свойства – функции” для цепей

разного строения в молекулах фосфолипидов. Выявленные “идеальные прототипы” могут быть использованы для направленного влияния на свойства молекулярной системы и конструирования новых систем с заранее заданными свойствами, которые приведут к возникновению новых материалов. При этом для мембранных систем могут быть изучены и особенности самоорганизации – одного из краеугольных принципов, использующихся в современных областях нанотехнологии.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (гос. зад. КарНЦ РАН № 0218-2019-0076, № г.р. АААА-А17-117031710039-3 - для А.Л.Р.).

ФОТОХРОМНЫЕ СИСТЕМЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ.
СПЕКТРОСКОПИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА.

Райтман О.А.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Миусская пл., 9

ИФХЭ РАН 119071, Москва, Ленинский просп., 31-4

rightman@mail.ru

В зависимости от области применения, фотохромные соединения используют в полимерных матрицах, жидких кристаллах, самоорганизованных монослоях на различных поверхностях, наночастицах, везикулах, мицеллах и т.д. Однако, для того, чтобы фотохромы могли функционировать как управляемые светом молекулярные машины, приводы, двигатели, элементы оптической памяти и логические устройства в системах хранения данных и информационных технологиях, необходимо обеспечить их закрепление на поверхности с сохранением функциональных свойств. Одним из перспективных методов получения подобных систем на наноуровне является техника Ленгмюра-Блоджетт, позволяющая собирать многослойные планарные структуры с управляемой толщиной пленки и ориентацией молекул в слоях. Одним из новых методов для изучения поведения супрамолекулярных систем на поверхности раздела является спектроскопия поверхностного плазмонного резонанса (ППР), обладающая несомненными преимуществами перед громоздкими и сложными спектрометрами, проведение одного эксперимента на которых занимает довольно продолжительное время. Возможность спектроскопии поверхностного плазмонного резонанса *in situ* оценивать оптические константы, геометрию тонких пленок и некоторые другие физическо-химические характеристики иммобилизованных на поверхности веществ предполагает использование этого метода в качестве средства контроля за механическими и информационными функциями молекулярных машин. Также пристальное внимание привлекает поверхностный плазмонный резонанс в сочетании с электрохимическими измерениями. Кроме того, одним из перспективных, но еще недостаточно освоенных направлений, является использование спектроскопии ППР для изучения поведения фотохромных систем на твердых подложках.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-01131_а

УДК 541.64: 532.72

НЕСИММЕТРИЧНАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ
МЕМБРАН НА ОСНОВЕ TORLON®(ПОЛИАМИД-ИМИДА)/ПЕРОВСКИТРостовцева В.А.¹, Пулялина А.Ю.¹, Силуков О.И.¹, Минич Я.А.¹,
Полоцкая Г.А.^{1,2}¹*Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург*²*Институт Высокомолекулярных Соединений, РАН, Санкт-Петербург
г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7-9, email
st017536@student.spbu.ru*

Полимерные мембраны широко распространены в сфере мембранных методов разделения из-за их легкой технологичности и низкой стоимости. Учитывая преимущества полимерных мембран, включение неорганических наночастиц в полимерную матрицу для изготовления гибридных мембран может быть интересным решением для разработки мембран с улучшенными эксплуатационными и транспортными свойствами.

Целью данной работы были разработка и комплексное исследование мембран с добавлением перовскитоподобных слоистых оксидов в полимерную матрицу. Особое внимание было направлено на изучение структуры гибридных мембран методами СЭМ и ЭДС, который выявил различные составы верхней и нижней поверхностей перовскитсодержащих мембран. Также было изучено влияние неорганических модификаторов на термические свойства, гидрофильность поверхности и плотность пленок.

Среди процессов мембранного разделения первапорация является эффективным способом разделения смесей органических растворителей, особенно в случае близкокипящих и азеотропных, так как позволяет снижать потребность в энергии и избавляет от необходимости добавления третьего компонента. Транспортные свойства мембраны ПАИ/Пер исследовали при первапорации смеси органических растворителей, в том числе для разделения 4х компонентной смеси. Гибридные мембраны продемонстрировали хорошие транспортные свойства, а также высокую эффективность очистки.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ), грант № 19-33-90048.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ
АМИНОКИСЛОТ ИЗ МИКРОЭМУЛЬСИОННЫХ ТРАНСПОРТНЫХ
СИСТЕМ МЕТОДОМ ¹H ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

Рыбакова А.И.¹, Саутина Н.В.¹, Малацион Н.С.², Блохин Д.С.², Ключков
В.В.², Галяметдинов Ю.Г.¹

¹*Казанский национальный исследовательский технологический
университет*

г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68

²*Казанский федеральный университет*

г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

email alenarybakova1994@mail.ru

Микроэмульсии (МЭ) являются перспективными системами доставки лекарственных и биологически активных веществ с целенаправленным высвобождением. К преимуществам микроэмульсий относятся наноразмерность капель, термодинамическая стабильность и способность к солюбилизации как гидрофильных, так и липофильных активных компонентов [1]. Для обеспечения оптимальной биодоступности вводимого компонента необходимо иметь информацию о локализации его в транспортной системе и особенностях высвобождения из микроэмульсии. Так как большинство белковых препаратов претерпевают трудности в доставке, исследование взаимодействия аминокислота – ПАВ способствует более точной оценке возможности транспорта пептидных структур с помощью микроэмульсий. Аминокислоты – модельные соединения, являющиеся структурными элементами белков, имеющие небольшие размеры, и их свойства существенно зависят от боковых функциональных групп.

Целью данной работы было исследование кинетики массопереноса аминокислот различной структуры (β - аланин и глицин) из микроэмульсионных транспортных систем вода / АОТ / изопропилмиристат через полупроницаемую мембрану, а также анализ компонентов диализата.

Методом поляризационно-оптической микроскопии, динамического рассеяния света, ЯМР-спектроскопии изучены физико-химические свойства (стабильность, оптическая изотропность, наноразмерность капель, размер водного пула) микроэмульсионной транспортной системы, а также оценено влияние на них добавки аминокислоты [2,3]. Показано, что введение β -аланина несколько влияет на размер частиц, ввиду его гидрофобности и частичной локализации в хвостах ПАВ, глицин же, являясь простейшей аминокислотой, находится полностью в водном пуле МЭ, не влияет на размер системы. По ЯМР - спектрам, полученным на приборе AVANCEII-700 Bruker, определено, что при введении в микроэмульсию 1% масс. аланина протоны функциональных групп АОТ испытывают сдвиг в область более

высоких частот, что говорит о взаимодействии ПАВ - аминокислота, тогда как сигналы изопропилмиристата мало зависят от добавленного компонента.

Высвобождение аминокислот из МЭ исследовали методом равновесного диализа через полупроницаемую модельную мембрану в физиологический раствор (раствор Рингера) с использованием ячейки Франца. Концентрацию целевого компонента в диализате оценивали методом УФ-спектроскопии. Исследована кинетика массопереноса аминокислот. Установлено, что скорость высвобождения глицина подчиняется линейному закону и полный выход аминокислоты происходит за 30 минут, в то время как β -аланин полностью высвобождается за 330 минут. Исследован состав диализата после высвобождения методом ЯМР-спектроскопии на приборе AVANCEII-700 Bruker. Определено, что через мембрану проходят только молекулы аминокислоты и ПАВ. Присутствие ПАВ в диализате определяли по интегральным интенсивностям спектральных пиков по сравнению с интенсивностью сигналов водных растворов АОТ разных концентраций. Молекулы АОТ в диализате идентифицируются в незначительном количестве, не образуют мицеллярных структур, находясь в мономерной форме, и не взаимодействуют с молекулами аминокислот.

Полученные результаты позволяют прогнозировать кинетику высвобождения более сложных лекарственных веществ белковой природы из транспортных систем на основе обратных микроэмульсий, расширяют возможности выбора систем переноса и инкорпорированных веществ в процессах доставки и релизинга активных молекул, а также способствуют управлению этими процессами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00187 А.

Литература

1. Paliwal H., Solanki R.S., Chauhan C.S., Dwivedi J. Pharmaceutical considerations of microemulsion as a drug delivery system // *Journal of Drug Delivery and Therapeutics*. – 2019. – Т. 9. – №. 4-s. – С. 661-665.
2. Саутина Н.В., Рыбакова А.И., Галяметдинов Ю.Г. Кинетика массопереноса L-лизина в обратных микроэмульсиях, стабилизированных АОТ // *Жидк. крист. и их практич. использ.* – 2019. – №19. – С. 26-32.
3. Саутина, Н.В., Галяметдинов Ю.Г. Влияние L-лизина на температуру фазовых переходов в трехкомпонентной системе вода/бис-2 - этилгексилсульфосукцинат натрия/изопропилмиристат // *Журнал физической химии*, 2019. – Т.93. - №5. – С. 694-699.

УДК 535.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ ДИНАМИКИ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА С ПОМОЩЬЮ КРИОГЕННОЙ СПЕКТРОМИКРОСКОПИИ ОДИНОЧНЫХ МОЛЕКУЛ

Савостьянов А.О.^{1,2,3}, Еремчев И.Ю.¹, Горшелев А.А.¹, Наумов А.В.^{1,3},
Старухин А.С.⁴

¹ *Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва, Россия*

² *Физический институт им П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия*

³ *Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия*

⁴ *Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

108840 г. Москва, г.Троицк, ул. Физическая, 5,

email: savostianov.a@isan.troitsk.ru, Web-page: www.single-molecule.ru

Элементарные энергетические возбуждения различных типов (колебательные, туннельные, релаксационные) оказывают значительное влияние на макроскопические параметры неупорядоченных твердых сред (стекол различных типов, аморфных полимеров и т.д.). Начиная с 50-х годов 20-го столетия, когда низкотемпературное поведение теплоемкости и теплопроводности органических стекол было объяснено в рамках предположения о существовании в них помимо фононов возбуждений туннельного типа [1], вопрос о микроскопической структуре и динамике подобных возбуждений не теряет своей актуальности.

Эффективным методом исследования процессов, происходящих в аморфных материалах на нанометровом пространственном масштабе, является криогенная спектроскопия одиночных примесных молекул [2]. Данный метод основан на высокой чувствительности спектрального отклика т.н. бесфононных оптических линий (БФЛ) молекул, искусственно внедренных в твердотельную среду в качестве примеси.

В настоящей работе исследованы низкотемпературные спектры возбуждения флуоресценции и спектральные траектории (последовательно измеренные спектры) отдельных молекул Mg-тетраазапорфирина в матрицу аморфного полиизобутилена. Обнаружена спектральная диффузия (наблюдаемое в спектрах изменение энергии электронного перехода) в

спектральном диапазоне вплоть до 1 нм, что не может быть удовлетворительно объяснено в рамках существующей теории туннелирующих двухуровневых систем. Продемонстрированы наблюдаемые в спектрах возбуждения флуоресценции фононные крылья, по своим параметрам, соответствующие взаимодействию примесных хромофоров с низкочастотными квазилокализованными колебательными модами матрицы. Приведены параметры (энергия и время жизни) двух таких мод. Принципиальная возможность наблюдения проявления отдельных, хорошо различимых фононов в спектрах одиночных молекул может стать важным фактором для экспериментальной проверки и дальнейшего развития существующих теорий электрон-фононного взаимодействия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научной темы "Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике" и РФФИ (проект № 20-03-00923).

Список литературы:

- 1) Anderson, P. W., B. I. Halperin, and C. M. Varma., *Philosophical Magazine* 25.1 (1972): 1-9.
- 2) Наумов, А. В. (2013). УФН, 183(6), 633-652.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОЦЕССА НАРАЩИВАНИЯ
ОБОЛОЧКИ НА ПАРАМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК
CU:CDSE

Сагдеев Д.О., Шамилов Р.Р., Галяметдинов Ю.Г.

*Казанский национальный исследовательский университет,
г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68, email demsagdi@yandex.ru*

КТ халькогенидов кадмия, допированные ионами меди, ввиду сочетания оптических и магнитных свойств, представляют научный интерес для их использования в качестве универсальных биометок для различных методов медицинской визуализации.

Известно, что ионы меди (II) в процессе образования и роста кристаллов Cu:CdS и Cu:CdSe при использовании ряда стабилизаторов могут восстанавливаться до не проявляющего магнитные свойства состояния Cu^+ . Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) позволяет однозначно установить внедрение ионов меди в КТ степени окисления +2 и определить их окружение.

Нами была разработана методика, позволяющая получать КТ Cu:CdSe, допированные ионами Cu^{2+} и проявляющие парамагнитные свойства. Однако, полученные данным методом КТ типа «ядро» показывают низкую интенсивность люминесценции, увеличить которую возможно путём наращивания пассивирующих оболочек из более широкозонных полупроводников. Однако в ряде работ показано, что ионы меди в степени окисления +2 в КТ халькогенидов кадмия могут существовать только при их адсорбции на поверхности кристаллов.

В связи с этим целью нашей работы было изучение методом ЭПР влияния наращивания пассивирующей оболочки CdS на состояние ионов меди в составе КТ Cu:CdSe.

В процессе наращивания оболочки CdS в качестве стабилизаторов была использована смесь олеиновой кислоты и додекантиола. В результате из воднодиспергируемых КТ Cu:CdSe (стабилизированных тиогликолевой кислотой) были получены наночастицы Cu:CdSe/CdS, диспергируемые в органических растворителях.

Показано, что в процессе наращивания оболочки происходит изменение соотношения интенсивностей сигналов ЭПР от ионов меди, находящихся в различном окружении (рис. 1).

В исходных квантовых точках Cu:CdSe, стабилизированных тиогликолевой кислотой, наблюдаются сигналы от одиночных ионов меди (II), находящихся в кристаллической решётке в виде «твёрдого раствора» CuSe в CdSe (сверхтонкая структура), а также сигналы от ионов меди, адсорбированных на поверхности КТ, и связанных со стабилизатором (уширенная линия).

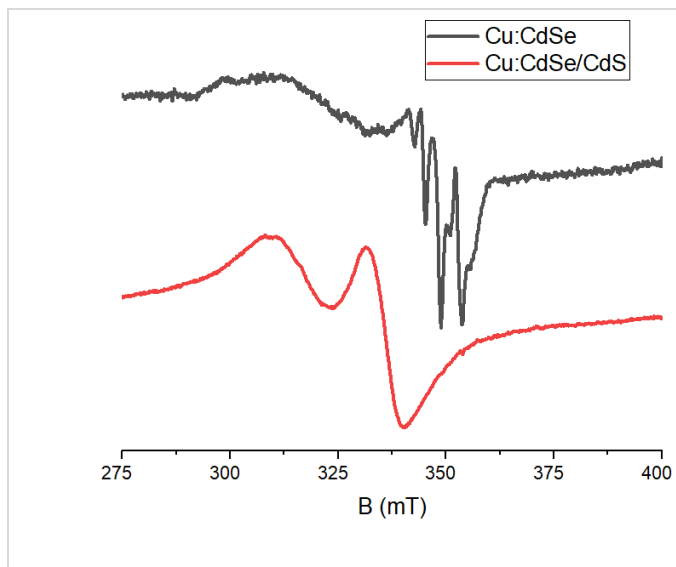


Рис. 1. Спектры ЭПР порошка квантовых точек $\text{Cd}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{Se}$ до и после наращивания оболочки CdS.

Установлено, что после наращивания оболочки CdS сигналы ЭПР от ионов Cu^{2+} сохраняются, однако их вид претерпевает изменения. Так, регистрируемые для КТ «ядро-оболочка» спектры характерны только для ионов меди (II), находящихся на поверхности КТ. Подобное изменение спектров ЭПР может указать на процесс вытеснения примесных ионов из кристаллической решётки CdSe в ходе формирования оболочки и замены лиганда.

При этом нами не наблюдалось каких-либо изменений в спектрах люминесценции КТ, что может свидетельствовать об отсутствии вклада ионов меди в кристаллической решётке полупроводника в люминесценцию квантовых точек Cu:CdSe.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 20-03-00620 А

ОЦЕНКА ЭЛЕКТРО- И ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРНОГО
КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И
РАСТИТЕЛЬНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Садритдинов А.Р., Салихов Р.Б., Хуснуллин А.Г., Захаров В.П.

Бакирский государственный университет

г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32, email: aynur.sadritdinov@mail.ru

Полимеры являются высокоэффективными в технологическом, потребительском и, в конечном счете, в экономическом плане материалами. Получение изделий полимеров, а в особенности полимерных композитов на их основе – высокорентабельное производство со сроком окупаемости капиталовложений в пределах одного-трех лет. Полимерные композиты как правило совмещают в себе несколько полезных свойств, например, конструкционную прочность на уровне металлов, минимальную плотность, коррозионную стойкость и другие [1,2].

Наряду с другими свойствами, важными являются электропроводность и теплопроводность полимерных композитов. Поэтому, целью данной работы стало изучение электро- и теплопроводности полимерных композитов на основе вторичного полипропилена (ПП) и наполнителя растительного происхождения.

В качестве связующего использовали вторичный ПП, полученный из пластмассовых изделий, приготовленных методом литья под давлением из исходного гомополимера – полипропилена марки PP H350 FF/3. Полимерные композиты получены из вторичного ПП, наполненного рисовой шелухой (РШ). Отношение массовых частей (м.ч.) наполнителя рассчитывалось на 100 м.ч. полимера. Опытные образцы получали методом литья под давлением на инжекционной формовочной машине Babyplast 6/10P при температуре по зонам 225°C, 235°C, 220°C, давлении впрыска 65 bar, скорости впрыска 30%, усилия смыкания 35 bar. Температура подачи охлаждающей воды в пресс-форму составляла 12°C, время выдержки в пресс-форме 10 с. Измерения электропроводности опытных образцов проводились согласно ГОСТ 6433.2-71, а теплопроводности – ГОСТ 23630.2-79.

Результаты соответствующих испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1. Электро- и теплопроводность полимерных композитов.

Образец	Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К			Сопротивление, 10^{12} Ом	Удельное сопротивление, 10^{14} Ом×см
	при 40°C	при 60°C	при 80°C		
ПП	0,094	0,099	0,099	50	4,185
ПП + 5 м.ч. РШ	0,098	0,113	0,100	49	3,968
ПП + 30 м.ч. РШ	0,149	0,149	0,132	70	3,270
ПП + 50 м.ч. РШ	0,151	0,135	0,128	77	3,763

Как видно из полученных результатов, использованный наполнитель оказывает незначительное влияние на электрические свойства исследованных образцов. Что же касается результатов коэффициента теплопроводности, то в зависимости от трех фиксированных рабочих температурах (40, 60 и 80°C), в большинстве случаев происходит незначительное изменение значений при разных степенях наполнения в большую сторону.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90087.

Список литературы:

1. Крыжановский В.К., Кербер М.Л., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д. Производство изделий из полимерных материалов / Учеб. пособие. СПб: Профессия, 2004. – 464с.
2. Композиты на основе полиолефинов / Под ред. Д. Нвабунмы, Т. Кю. Пер. с англ. – СПб: Научные основы и технологии, 2014. – 744 с.

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ
МЕМБРАН НА ИХ ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА

Сазанова Т.С.¹, Отвагина К.В.¹, Крючков С.С.¹, Зарубин Д.М.¹,
Воротынцев И.В.^{1,2}

¹*Нижегородский государственный технический университет
им. Р.Е. Алексеева, г. Нижний Новгород, ул. Минина, д.24,
email yarymova.tatyana@yandex.ru*

²*Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Миусская пл., д. 9*

Разработка функциональных полимерных материалов с контролируемой структурой и свойствами сопровождается различными физическими, химическими и материаловедческими проблемами. Для решения этих проблем требуется фундаментальное всестороннее исследование структуры полимеров и их функциональных свойств.

В настоящее время существует целый ряд методов изучения полимерных материалов. Каждый из этих методов имеет свои достоинства и недостатки, которые определяют его область применения. И поскольку известно, что физико-химические и физико-механические свойства полимерных материалов не только зависят от их химической природы, но и коррелируют со структурой их поверхности, изучение этого вопроса является важной задачей.

Известно, что проникновение газа через мембрану начинается с его сорбции на поверхности. Следовательно, площадь поверхности мембраны может влиять на проницаемость наряду с ее объемом. Исходя из этого, было бы логично предположить, что чем выше шероховатость поверхности мембраны, тем больше будет ее фактическая площадь, и с ростом этой площади проницаемость также должна увеличиться, то есть газотранспортные свойства должны улучшаться. Однако для оценки влияния поверхностных характеристик мембраны на ее газотранспортные свойства более универсальными являются смачиваемость и свободная энергия поверхности, а не шероховатость, поскольку именно эти характеристики закладываются не только рельефом поверхности, но и природой полимера.

В этой работе было изучено влияние шероховатости поверхности непористых полимерных мембран на их газоразделение и механические свойства в контексте ее свободной энергии. Образцы мембран готовили на основе стеклообразных полимеров с различной жесткостью цепи, а именно полисульфона (ПСФ), триацетата целлюлозы (ТАЦ) и поливинилового спирта (ПВС). Для установления корреляций типа «структура поверхности/свойства» образцы мембран с заданной шероховатостью изучали с помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) с последующими измерениями индивидуальной газопроницаемости, смачиваемости и механических характеристик. Удельную свободную энергию поверхности (включая ее полярную и дисперсионную составляющие) для полимеров рассчитывали методом Оуэнса-Вендта.

Было доказано, что шероховатость поверхности полимерных мембран влияет на обе энергетические составляющие; однако степень этого влияния зависит от природы соответствующего полимера. Установлено, что дисперсионная энергетическая составляющая обратно пропорционально коррелирует с общей проницаемостью любых газов, а полярная – с проницаемостью газов, склонных к локализованным взаимодействиям с материалом мембраны. Также было показано, что поверхностная энергия также влияет и на механические свойства полимерных мембран, а именно ее дисперсионная составляющая.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-19-00453.

МЕХАНИЗМЫ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ХИТОЗАНА И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Сазанова Т.С., Отвагина К.В., Шаблыкин Д.Н., Воротынцев И.В.

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е.

Алексеева

г. Нижний Новгород, ул. Минина, д.24,

email yarymova.tatyana@yandex.ru

Биоразлагаемые полимеры вызывают повышенный интерес в широком спектре сфер применения, например, в мембранных технологиях газоразделения. И поскольку одним из первых этапов газоразделения является контакт газовой смеси с поверхностью мембраны, важной задачей является изучение особенностей структурирования ее поверхности и их взаимосвязь с механическими и физико-химическими свойствами. В этом контексте атомно-силовая микроскопия (АСМ) является одним из фундаментальных инструментов для глубокого изучения морфологии и структурных свойств на микро- и наноразмерных уровнях.

В настоящей работе АСМ-метод применен для изучения особенностей структурирования поверхности блок- и привитых сополимеров хитозана (ХТЗ) с полиакрилонитрилом (ПАН) и полистиролом (ПС), модифицированных ионными жидкостями (ИЖ) на основе катиона 1-бутил-3-метилимидазолия (bmim) с различными анионами ($[BF_4]$, $[PF_6]$ и $[Tf_2N]$) на каждой стадии модификации.

С целью изучения устойчивости структуры поверхности сополимеров ХТЗ применяли методы математической статистики. В результате статистической обработки данных установлено, что структура поверхности блок-сополимеров более устойчива по сравнению с привитыми.

Также изучено влияние структуры поверхности исходных и модифицированных сополимеров на их механические свойства. Установлено, что иммобилизация ИЖ приводит к снижению плотности упаковки поверхности сополимеров, что приводит к ухудшению их механических свойств. При этом блок-сополимеры более устойчивы к этому эффекту, чем привитые. Однако прочностные и упругие свойства ХТЗ-сополимеров с ПАН лучше, чем с ПС.

Представленный в настоящей работе подход к изучению структурирования поверхности важен для разработки методики формирования модифицированных мембран (для процессов газоразделения) и других функциональных материалов на основе полимеров с контролируемой структурой и свойствами.

Представленные результаты получены в рамках выполнения Государственного задания в сфере научной деятельности (тема № FSWE-2020-0008, проект 0728-2020-0008) и проекта РФФИ (№ 18-08-01356 А).

ПАРОПРОНИЦАЕМЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ИОНОМЕРОВ

Сазонов О.О., Закиров И.Н., Низамов А.А., Файзулина З.З.,

Коробкина А.А., Давлетбаева И.М.

Казанский национальный исследовательский технологический университет.

г. Казань, ул. Карла Маркса д.68

Email: sazonov.oleg1995@yandex.ru.

В качестве основы для синтеза полиуретановых иономеров с использованием триэтаноламина, *орто*-фосфорной кислоты и полиоксипропиленгликоля / полиоксиэтиленгликоля синтезированы разветвленные аминоэфиры соответствующей кислоты (АЭФК). В этих соединениях центром ветвления является третичный аммоний, а функцию последующих центров ветвления выполняют фосфаты [1] (рис. 1).

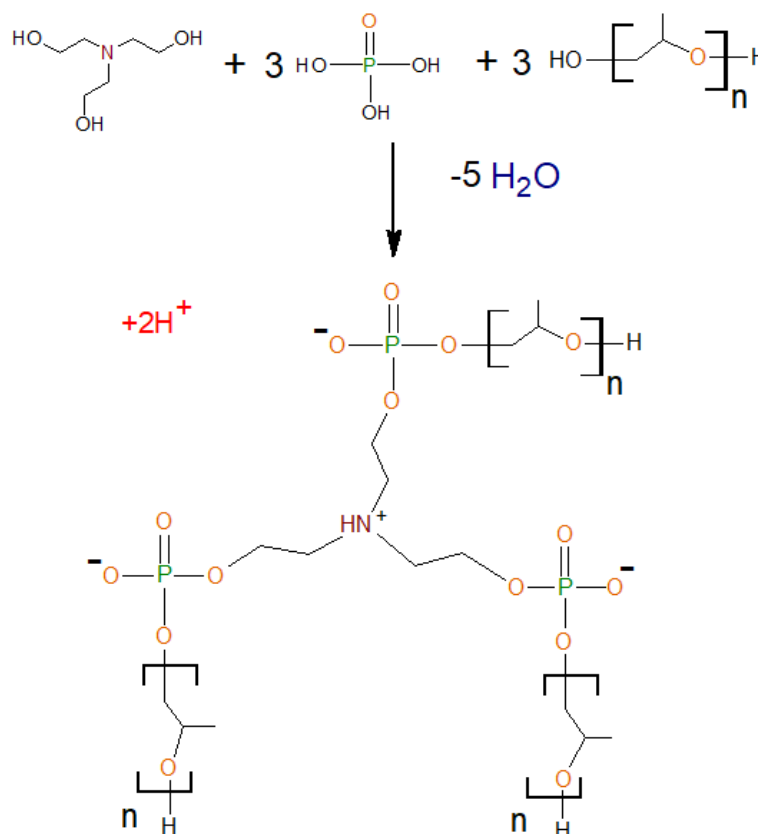


Рис. 1. Схема формирования аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты (АЭФК).

Изучены особенности синтеза и химического строения АЭФК в зависимости от мольного соотношения исходных реагентов и природы используемого олигоэфирдиола. Было показано, что с увеличением доли *орто*-фосфорной кислоты в составе АЭФК, в реакцию этерификации могут

вступать обе гидроксильные группы, находящиеся на концах полиоксипропиленгликоля. С использованием метода динамического светорассеяния было установлено, что размеры частиц АЭФК претерпевают заметные изменения с ростом доли *орто*-фосфорной кислоты при их синтезе. Низкие значения ККМ и σ , определенные для АЭФК, являются следствием того, что входящий в его структуру фосфат-анион существует в водной среде в большом отдалении от протонов. Существование терминальных гидроксильных групп в составе АЭФК явилось основой использования их для синтеза полиуретановых иономеров. Было установлено, что на свойства пленочных полиуретановых материалов, получаемых на основе АЭФК, определяющую роль оказывает использование растворителя и общее содержание нелетучих компонентов в полимеробразующем растворе. Установлено, что паропроницаемость полученных полимеров является термочувствительной, а на ее значения значительное влияние оказывают природа и молекулярная масса использованной олигооксигликолевой компоненты и природа используемых для отверждения полиизоцианатов.

Литература

1. I.M. Davletbaeva, O.O. Sazonov, A.R. Fazlyev, R.S. Davletbaev, S.V. Efimov, V.V. Klochkov // RSC Adv. - 2019, №9 - P.18599-18608.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМОВ ГАЗОГИДРАТНОЙ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ
ИЗВЛЕЧЕНИИ КСЕНОНА ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА
Сергеева М.С.¹, Петухов А.Н.¹, Шаблыкин Д.Н.¹, Мохначев Н.А.¹,
Воротынцев В.М.¹, Воротынцев И.В.^{1,2}

¹*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева*

г. Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24, email sergeeva.m.s@rambler.ru

²*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
г. Москва, Миусская пл., д. 9*

В связи с развитием мировой экономики, спрос на ксенон (Xe) продолжает расти. Xe используется во многих областях промышленности. В промышленном масштабе Xe получают методом низкотемпературной ректификации. Однако данный метод обладает некоторыми недостатками: низкая концентрация Xe в воздухе ($9.00 \cdot 10^{-6}$ об.% [Godish, T. Air quality / T. Godish, W.T. Davis, J.S. Fu. – Boca Raton: CRC Press, 2014. – 542 p.]), конструктивная сложность, высокие энергозатраты, Xe является побочным продуктом при получении O₂, и таким образом, предложение Xe обусловлено спросом на O₂.

Концентрация Xe в природном газе (0.15 об.% [Пат. RU2466086C2 Рос. Федерация : МКП C01B 23/00.]) на 4 порядка выше, чем в воздухе. В связи с этим, нами была предложена энергоэффективная технология газогидратной кристаллизации для выделения Xe из природного газа. Процесс газогидратной кристаллизации обладает следующими преимуществами: низкие энергозатраты (процесс возможен при температуре выше 273.15 К), простота экспериментальной установки, высокая эффективность газоразделения из-за различия в давлениях диссоциации, высокая емкость газов в газогидратной фазе, простота масштабируемости процесса, единственным материалом является вода, которая может быть восстановлена, а также отсутствуют разрушающие материалы, таким образом, технология является экологически безопасной.

С целью повышения эффективности газогидратной кристаллизации при внедрении в промышленность нами были исследованы следующие режимы: направленная, при постоянном давлении, непрерывная и непрерывная мембранно-газогидратная кристаллизация. Моделирование было проведено на модельной газовой смеси (CH₄ (94.85 мол.%) / CO₂ (5.00 мол.%) / Xe (0.15

мол.%)), приближенной к составу природного газа при 272.15 и 274.15 К в пилотном модуле объемом 4.17 л в течение 4 ч.

При рассмотрении направленной газогидратной кристаллизации (наиболее изученного в литературе режима) получено, что до 1 ч после начала процесса гидратообразования, наблюдаются пики, которые разделяют 2 зоны гидратообразования: 1 – кинетическая зона, связанная с быстрым ростом газовых гидратов; 2 – диффузионная зона, связанная с уменьшением диффузии газа в газогидратную фазу.

При сравнении эффективности режимов газогидратной кристаллизации при 272.15 и 274.15 К получено, что при уменьшении экспериментальной температуры эффективность гидратообразования увеличивается. Температурная зависимость связана со степенью переохлаждения. Увеличение степени переохлаждения приводит к ускорению кинетики и увеличению газовой адсорбции.

Фактор разделения Xe/CH_4 в 2 раза больше, чем Xe/CO_2 . Это связано с большей разницей в давлениях диссоциации газового гидрата Xe и CH_4 ($P_{\text{дис}}(\text{Xe})=0.21$ МПа, $P_{\text{дис}}(\text{CH}_4)=2.99$ МПа), чем Xe и CO_2 ($P_{\text{дис}}(\text{Xe})=0.21$ МПа, $P_{\text{дис}}(\text{CO}_2)=0.91$ МПа) при 272.15 К. Большее давление диссоциации газового гидрата CH_4 связано с меньшей глубиной межмолекулярной потенциальной ямы, что приводит к меньшей энергии взаимодействия молекул воды и газа.

Также установлено, что максимальный процент газогидратного извлечения смеси составляет 40.05% при кристаллизации при постоянном давлении при 272.15 К. Максимальный процент газогидратного извлечения Xe составляет 93.05% при непрерывной мембранно-газогидратной кристаллизации при 272.15 К. При рассмотрении непрерывной мембранно-газогидратной кристаллизации разделение осуществляется в едином массообменном аппарате и происходит концентрирование Xe в газогидратной фазе, нахождение CH_4 в газовой фазе и транспорт CO_2 через мембрану. Идеальная мембранная селективность МДК-1 мембраны для CO_2/Xe равна 1.58. Однако несмотря на такое малое значение, мембранный процесс, выполняемый в тех же условиях (температура, давление, скорость отбора), что и непрерывное разделение, обеспечивает повышенную эффективность разделения, что приводит к увеличению извлечения Xe более чем на 10%. Поскольку разделение осуществляется при низких температурах 272.15 и 274.15 К и высоких давлениях выше 2 МПа, эффективная мембранная селективность увеличивается.

Коэффициенты диффузии для МДК-1 мембраны для CH_4 , CO_2 , Xe сопоставимы и равны 3.21, 3.36, $3.04 \cdot 10^{-10}$ м²/с, соответственно. Между тем, коэффициент сорбции для CH_4 ($0.24 \cdot 10^{-3}$ моль/(м³·Па)) на порядок ниже, чем

для CO_2 и Xe (1.81 и $1.27 \cdot 10^{-3}$ моль/(м³·Па), соответственно). Исходя из этого, очевидно, что идеальная мембранная селективность для CH_4/Xe и CO_2/Xe в основном определяется вкладом сорбционной составляющей. Таким образом, эти два фактора приводят к увеличению селективности мембраны, что приводит к увеличению извлечения Xe .

Исследование показало, что мембранно-газогидратная кристаллизация эффективна при разделении природного газа, т.к. природный газ содержит компоненты с высокой проницаемостью через мембрану и высоким давлением диссоциации газового гидрата.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-79-20286).

УДК 691.175

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ И МЕХАНИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ
ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕСиндаров Т.О., Ахмедов Р.И., Андрианова К.А., Амирова Л.М.*Казанский национальный исследовательский технический университет**им.А.Н.Туполева**г. Казань, ул. Толстого, 15, e-mail: tina_a@mail.ru*

Контроль вязкости и процесса отверждения эпоксидных связующих при изготовлении изделий из полимерных композиционных материалов является важной задачей. Существующие на сегодняшний день методы исследования вязкости и отверждения не позволяют контролировать изменение данного параметра во время технологического процесса производства изделия в режиме реального времени. Наиболее перспективными в этом отношении являются диэлектрические характеристики, в частности ионная вязкость (величина обратная ионной проводимости), которая определяется из диэлектрических характеристик связующего. В литературе обнаружены работы по исследованию корреляции одновременно проводимых реологических и диэлектрических измерений, однако такие измерения проводились лишь для единичных объектов, например связующего RTM-6 фирмы Hexcel.

В данной работе сделана попытка исследования реологических и диэлектрических характеристик широкого круга эпоксидных олигомеров (эпоксидиановых, новолачных, фосфорсодержащих) как отечественных, так и зарубежных и процесса их отверждения.

Реологические свойства эпоксидных олигомеров определяли на ротационном реометре DHR2 (TA Instruments). Измерения проводили с помощью системы «плоскость-плоскость» в режиме осцилляции при различных скоростях нагрева. В технологических процессах получения композиционных материалов возникают сдвиговые деформации связующего в очень широком диапазоне частот, существующие реологические приборы очень часто не позволяют анализировать поведение связующего при данных условиях. Для решения этой проблемы сейчас часто используется принцип температурно – временной суперпозиции, который заключается в измерении реологических параметров в доступном диапазоне частот при различных температурах и приведении их к одной температуре. Применив принцип температурно-временной суперпозиции, были построены обобщенные

зависимости динамических модулей. На основании проведенных реологических исследований для широкого круга эпоксидных олигомеров сделан вывод о возможностях обобщенных частотных зависимостей реологических параметров для оценки упруго-деформационного поведения эпоксидных связующих в условиях технологического процесса. Проведена корреляция параметров обобщенных частотных зависимостей компонентов комплексного модуля G' и G'' и молекулярно-массовых характеристик олигомеров.

Исследование диэлектрических параметров проводилось на диэлектрическом анализаторе DEA 288 (NETZSCH) при частотах 1 Гц, 10 Гц, 100 Гц, 1 кГц, 10 кГц в изотермическом и динамическом режимах. Было показано, что участок падения ионной вязкости при нагреве эпоксидного олигомера совпадает с изменением динамической вязкости в том же температурном диапазоне. Это позволяет рассчитывать динамическую вязкость связующего, измеряя методом диэлектрического анализа ионную вязкость непосредственно в технологическом процессе, что невозможно проводить на существующих реологических приборах.

На основании полученных экспериментальных данных проведено математическое описание параметров ионной и динамической вязкости эпоксидных смол. Проанализированы полученные уравнения в зависимости от химического состава, молекулярной массы и вязкости эпоксидного олигомера. Полученные данные позволят в дальнейшем проводить прогнозирование реологического поведения различных эпоксидных связующих при изменении температуры.

Сопоставление данных реологии и ДЭА по временам гелеобразования в процессе отверждения эпоксидных связующих, также показало корреляцию обоих методов.

Таким образом, показано, что диэлектрический анализ позволяет с высокой точностью и в режиме реального времени контролировать вязкость эпоксидного связующего и его отверждение на разных этапах технологического процесса (например, на различных участках подачи связующего) и в разных частях формируемой детали.

УДК 544.723

ТОНКАЯ СТРУКТУРА ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И НАНОФИБРИЛЛ ХИТИНАСмотрина Т.В.^{1,2}, Дресвянина Е.Н.^{3,4}, Гребенников С.Ф.⁴,
Юдин В.Е.³, Добровольская И.П.³¹*Марийский государственный университет,*²*Поволжский государственный технологический университет,*³*Институт высокомолекулярных соединений РАН,*⁴*Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна**г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, д.1, email tatyana-smotrina@yandex.ru*

Хитозан, производный природного полисахарида хитина, обладает комплексом уникальных свойств, к числу которых можно отнести биосовместимость, биоразлагаемость, отсутствие цитотоксичности, бактерицидность, гидрофильность. Это обуславливает его широкое применение в медицине при создании раневых покрытий, гемостатических материалов, а также в качестве матриц для клеточных технологий и тканевой инженерии.

Вследствие высокой гидрофильности для материалов на основе хитозана характерно изменение структуры под влиянием воды, ведущее к снижению механических и релаксационных свойств при эксплуатации во влажной среде. Одним из способов регулирования свойств материалов из хитозана является их модификация нанофибриллами хитина, который, вследствие близкой к хитозану структуре, обладает необходимой биосовместимостью и способностью к биорезорбции [1]. Образование прочных водородных связей между макромолекулами хитозана и хитина и дополнительное формирование кластерной структуры нанофибрилл хитина («жесткой структурной сетки») приводит к снижению молекулярной подвижности, повышению модуля Юнга и разрывных напряжений композиционных образцов [2].

Настоящая работа посвящена изучению особенностей взаимодействия с водой пленок из хитозана и композиционных пленок, содержащих 0.5–30 мас. % нанофибрилл хитина, с привлечением методов сорбции и релаксационной спектроскопии ЯМР.

Сравнительный анализ зависимостей амплитуды и времени спин-спиновой релаксации короткой и длинной компонент сигнала свободной индукции, а также времени спин-решеточной релаксации от

влажностного содержания показал, что пленки из хитозана, характеризующиеся сильной взаимосвязью сорбент – сорбат, обладают наиболее лабильной, менее упорядоченной структурой по сравнению с композиционными пленками. Подвижность макромолекул в пленке из хитозана значительно возрастает с увеличением влажностного содержания.

Введение наночастиц хитина приводит к увеличению подвижности сорбированной воды, в то время как подвижность протонов полимерной матрицы с увеличением влажностного содержания изменяется незначительно, что указывает на более плотную упаковку макромолекул в композиционной пленке.

На образование более плотной упаковки молекул хитозана в композиционных пленках указывают и более низкие по сравнению с чистым хитозаном концентрации первичных центров сорбции и максимальной сорбционной емкости, а также более высокие значения степени кристалличности, рассчитанной по данным сорбции паров воды.

Исходя из полученных экспериментальных данных, а также характера изменения дифракционной картины пленок хитозана при введении в них наночастиц хитина сделан вывод о формировании в композиционных пленках упорядоченной структуры хитозана на поверхности наночастиц хитина.

Литература

1. Dobrovol'skaya I.P., Ivan'kova E.M., Elokhovskii V.Y., Kasatkin I.A., Yudin V.E. // [Polymer Science. Series A](#). 2015. V. 57. № 1. P. 52.
2. Yudin V.E. Dobrovolskaya I.P., Neelov I.M., Dresvyanina E.N., Popryadukhin P.V., Ivan'kova E.M., Elokhovskii V.Yu., Kasatkin I.A., Okrugin B.M., Morganti P. // Carbohydr. Polymers. 2014. V. 108. P. 176.

УДК 541.18 : 541.6 : 539.21

СОРБЦИЯ ВОДЫ КОМПОЗИЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ НА
ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И БИОПОЛИМЕРОВСмотрина Т.В.^{1,2}, Северин А.В.³¹*Марийский государственный университет,*²*Поволжский государственный технологический университет,*³*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова
г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, д.1, email tatyana-smotrina@yandex.ru*

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию кальций-фосфатных соединений, биосовместимых с организмом человека. Среди подобных соединений особое место занимает гидроксиапатит кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГАП), являющийся аналогом минеральной составляющей костной ткани человека. В последние годы появилось большое число работ, посвященных синтезу и исследованию наноразмерных биологически активных комплексов ГАП с природными и синтетическими полимерами [1-3].

Известно, что кристаллизация ГАП на органических матрицах, а также доставка биокомпозитных препаратов к поврежденным тканям в виде гидрогелей и суспензий осуществляется из водных сред, поэтому интерес представляло изучение особенностей взаимодействия с водой композиционных материалов на основе ГАП и биополимеров.

Исследовали образцы ГАП, синтезированные в растворах гиалуроновой кислоты и казеината натрия различных концентраций.

Сравнительный анализ изотерм сорбции водяного пара, зависимостей амплитуды гауссовой и лоренцевой компонент сигнала твердотельного эха, времени спин-решеточной релаксации, а также времен спин-спиновой релаксации компонент релаксационного сигнала от величины сорбции показал, что синтез ГАП в растворах биополимеров приводит к образованию ассоциированных органо-минеральных комплексов, обладающих более высоким по сравнению с чистым гидроксиапатитом средством к воде.

Показана адекватность уравнений квазихимической модели сорбции Лаатикайнена - Линдстрема и изоморфной ей модели полимолекулярной адсорбции Гуттенхама-Андерсона-Бура для описания сорбции паров воды индивидуальными ГАП, казеинатом и гиалуроновой кислотой [4], а также органо-минеральными комплексами на их основе.

Проведено разделение вкладов прочно связанной и относительно свободной воды в общую сорбционную емкость исследуемых материалов, корректность которого подтверждена данными ЯМР-релаксации. Обнаружено, что с ростом содержания модифицирующей биодобавки в растворе происходит увеличение вклада полимерной составляющей в сорбцию воды, при этом механизм сорбции изменяется от адсорбционного, характерного для ГАП, до абсорбционного, свойственного биополимеру.

На основании экспериментальных данных высказано предположение, что при синтезе ГАП в растворах биополимеров происходит адсорбция их молекул на поверхности формирующихся нанокристаллов, что препятствует их агрегации и росту. При сорбции воды такими частицами происходит, по нашему мнению, ослабление адсорбционного взаимодействия ГАП – полимер за счет образования связей биополимер – вода, сопровождающееся увеличением подвижности макромолекул и, как следствие, изменением формы линии от гауссовой к лоренцевой для наиболее подвижных протонов полимерной составляющей органокомплекса.

Литература

1. Захаров Н.А., Ежова Ж.А., Коваль Е.М., Чалых А.Е., Калинин В.Т. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т.7. № 5. С. 791.
2. Severin A.V., Ivanov P.L., Kostina J.V., Kalmykova T.P., Antonov S.V., Khabarov V.N. // Polymer Science Series B. 2016. V. 58. № 4. P. 428.
3. Murugan R., Panduranga Rao K. // Macromol. Res., 2003, V. 11. P. 14.
4. Smotrina T.V., Severin A.V., Shcheglova N.V. // Polymer Science. Series B. 2019. V. 61. №. 4. P. 442.

УДК 543.421

ИК-СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТРИАЗОЛА И
ЕГО КОМПЛЕКСОВ С ВОДОЙСпирин И.А., Капустин Р.В., Гринвальд И.И., Петухов А.Н.*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е.**Алексеева, 603950, Россия, г.Нижний Новгород, ул.Минина, д.24*ivan.sn.92@mail.ru

Производные триазолов применяются в качестве биологически активных веществ различного действия, используются как лиганды в металлоорганических комплексах, полупродукты для получения пластификаторов, в качестве ингибиторов коррозии, гербицидов, катализаторов. Возможность внутримолекулярного переноса протона, а также результаты измерений вращательных спектров позволили различным авторам сделать заключение о существовании 1,2,4-триазола в виде двух изомеров. В данной работе методом ИК-Фурье спектроскопии совместно с квантово-химическими расчетами в рамках теории DFT рассмотрена структура 1,2,4-триазола и ее изменение под влиянием добавок воды.

Наличие трех атомов азота в пятичленном кольце может привести не только к существованию молекулы в виде различных протонных изомеров, но и к движению протона вдоль ароматической плоскости, что отражается в виде широкой полосы в высокочастотной области спектра триазола. Это определяет полимерную структуру кристаллов триазола, разрушение которой происходит под влиянием акцепторных протонных свойств водного кластера. На рисунке 1 представлено сравнение спектров пленок 1,2,4-триазола и 2,3,5-трифенилтетразолий хлорида, полученных кристаллизацией на оптическое окно, в области высоких частот.

По сравнению со спектром 2,3,5-трифенилтетразолий хлорида, в котором отсутствуют С-Н и N-H связи в гетероцикле, в спектре 1,2,4-триазола в области валентных колебаний С-Н связей наблюдается широкая полоса в диапазоне частот 3100-2050 см⁻¹. Добавление воды в систему приводит к возникновению в ИК-спектре полос, относящихся к колебаниям иона Н₃О⁺, что свидетельствует о «гидроксониевом» механизме взаимодействия триазола с водой. Квантово-химические расчеты, проведенные в рамках теории функционала плотности (DFT) в базисе 6-311++G(2d,2p) с использованием функционала B3LYP, в определенной степени объясняют зафиксированные в эксперименте новые полосы при формировании комплекса триазола с водой.

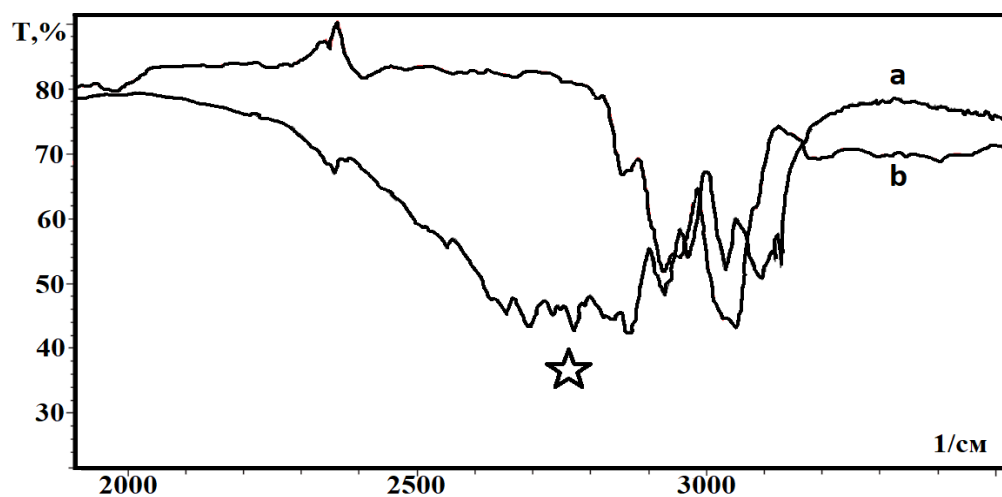


Рис. 1. ИК-спектры 2,3,5-трифенилтетразолий хлорида (a) и 1,2,4-триазола (b) в области валентных колебаний C-H и N-H связей

УДК 544.032

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ
СЛОЁВ СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВЧалых А.Е., Степаненко В.Ю.*ФГБУН ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН**E-mail: 4niko7@list.ru*

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния функциональных групп мономерных звеньев статистических сополимеров на их энергетические характеристики поверхности в зависимости от архитектуры макромолекул, термической предыстории и состава цепей. В качестве объектов исследования были использованы статистические сополимеры бутилакрилата и винилацетата, винилхлорида и винилацетата и стирола с бутадиеном различного состава и ММ. Все измерения проводили на пленках сополимеров толщиной 100-150мк, полученных из растворов методом полива на стеклянные подложки.

После сушки образцы подвергали термической обработке при температурах выше температур стеклования с последующей закалкой в жидком азоте. Измерения проводили методом сидячей капли с привлечением системы анализа формы капли EasyDrop. В качестве тестовых жидкостей использовали воду, глицерин, трикрезилфосфат, йодистый метилен. Измерения проводили на поверхности пленки со стороны воздуха и после отделения от поверхности стекла.

Показано, что для статистических сополимеров при температурах выше температуры стеклования характерна аддитивность их энергетических характеристик..

При температурах ниже температуры стеклования наблюдается зависимость поверхностной энергии от термической предыстории образцов. Определены диапазоны температур, в которых наблюдается невоспроизводимость состава сополимера и поверхностной энергии. Показано, что отмеченный эффект связан с заторможенностью конформационных перестроек сегментов, связанных с стеклованием поверхностных слоев сополимеров.

Все данные по поверхностной энергии были подтверждены методами рентгеноструктурной спектроскопией и РФЭС.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (номер проекта 20-03-00722).

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩИХ
ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ НА ОСНОВЕ БИСФЕНОЛА F

Тарасов И.В., Киреев В.В., Борносуз Н.В.,

Константинова А.Н., Жуков Р.О., Сиротин И.С.

*ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева»*

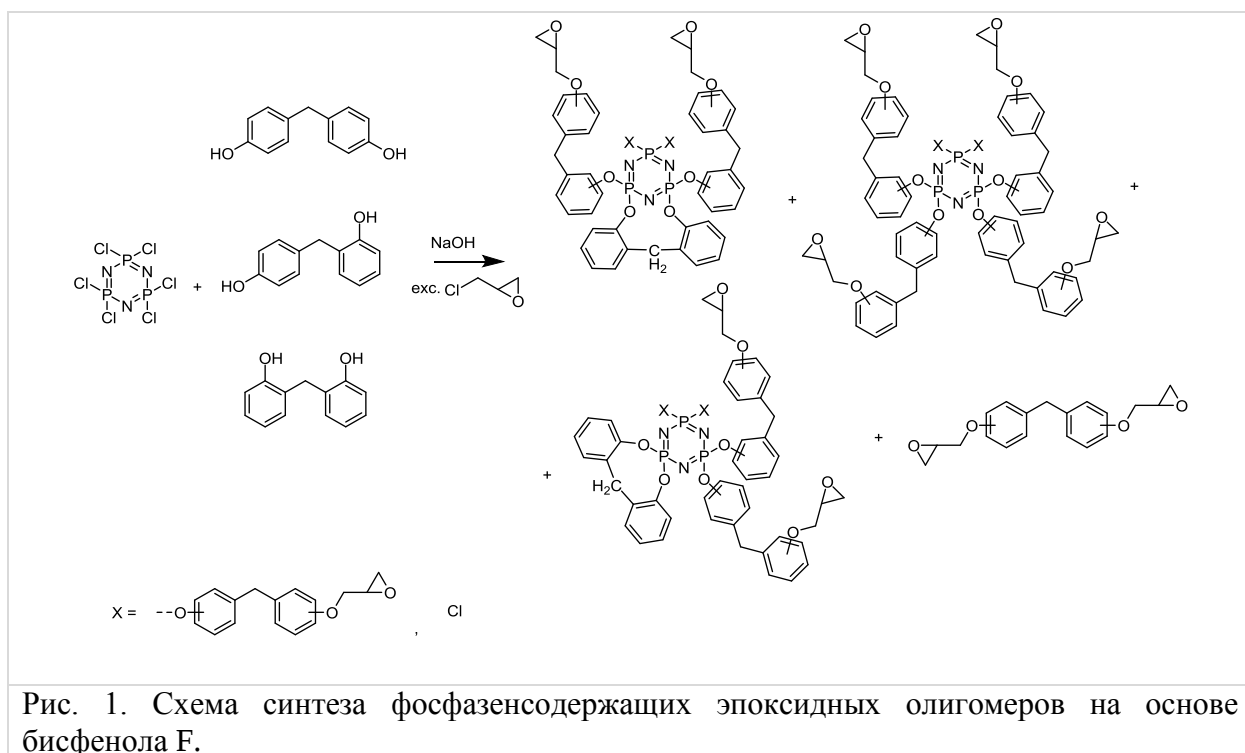
Факультет нефтегазохимии и полимерных материалов

г. Москва, Миусская пл., д. 9, email itarasov@muctr.ru

Эпоксидные смолы имеют много достоинств, однако достаточно высокая горючесть ограничивает области их практического применения. Перспективными способами повышения термостойкости и огнестойкости эпоксидных смол является их модификация органофосфазенами [1], однако [1] представляет преимущественно научный интерес в связи с трудоемкостью и дороговизной процесса получения органозамещенных циклофосфазенов, [2] является более технологичным и простым, но получаемые смолы обладают относительно высокой вязкостью. Поэтому в настоящее время актуальна задача разработки более простых и технологичных способов синтеза функциональных органофосфазенов, обладающих при этом более низкой вязкостью для повышения технологичности.

В настоящей работе был осуществлен (рис. 1) одностадийный синтез модифицированных эпоксидных олигомеров, содержащих органопроизводные гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ). Реакцию проводили при мольном соотношении ГХФ и бисфенола F равном от 1:24 до 1:6 в избытке эпихлоргидрина и гидроксида калия или натрия. Полученные эпоксидные олигомеры представляли смесь низкомолекулярного олигоэпоксида с молекулярной массой в пределах 300-1000 с преобладанием диглицидилового эфира бисфенола F и высокомолекулярной фосфазеновой фракции (средняя молекулярная масса около 1500 по данным масс-спектрометрии MALDI-TOF и ГПХ). В полученном продукте с использованием комбинации методов ЯМР (на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P) и масс-спектрометрии MALDI-TOF выявлен характер замещения атомов хлора в фосфазеновом цикле с преимущественным образованием гекса- и пентазамещённых производных с одним спиро- либо анса-фрагментом (рис. 1). Полученные фосфазеносодержащие смолы содержали до 4% фосфора, имели меньшую вязкость в сравнении с аналогичными олигомерами на основе

бисфенола А и могут в будущем найти применение в качестве компонентов связующих для полимерных композиционных материалов с пониженной горючестью, повышенной теплостойкостью и механическими свойствами.



Литература

1. Shui-Yu Lu. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers // Prog. Polym. Sci. 2002. №27. P. 1661–1712
2. Sirotin I.S. et al. Single-stage synthesis of phosphazene-containing epoxy oligomers // Polym. Sci. Ser. B. 2014. Vol. 56, № 4. P. 471–476.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего РФ в рамках соглашения No 075-15-2019-1698. Уникальный идентификатор проекта RFMEFI60419X0231.

АССИМЕТРИЧНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЛИМЕРА ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

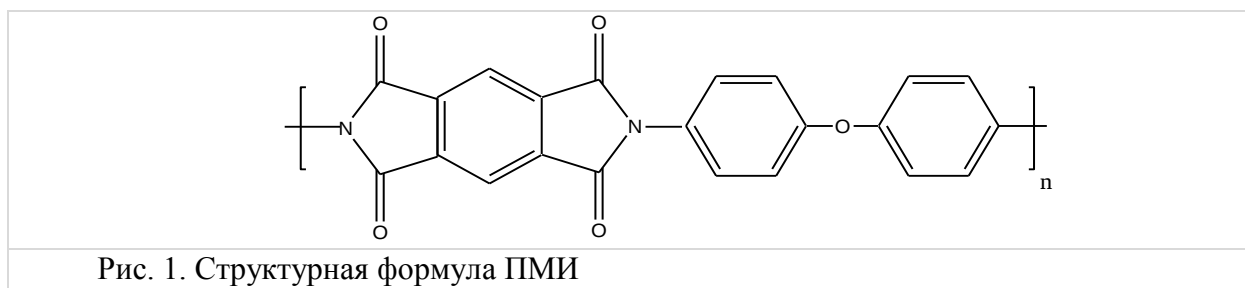
Татауров М.В., Пулялина А.Ю., Полоцкая Г.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия.

г. Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр., д. 26, email maksimuspiter@gmail.com

В настоящее время проблема очистки топлива с помощью мембранных методов заключается в высокой стоимости и ограниченных эксплуатационных свойствах полимерных материалов. В данной работе был использован промышленный полиамидоимид (ПИ), который уже зарекомендовал себя как дешевый и механически-стабильный полимер, используемый в различных областях. Основной целью была разработка оптимальных условий формования первапорационных мембран из полимера данного полимера, в том числе с асимметричной структурой.

Для формования непористых и асимметричных мембран использовали растворы поли-(4,4'-оксидифенилен)пиромеллитамидокислоты в N,N-диметилформамиде (ДМФ). Концентрация формовочного раствора по полимеру составляла 10-14 мас.%. Структурная формула ПМИ представлена на рис.1.



Формование мембран проводили путем нанесения на стеклянную подложку формовочного раствора с помощью щелевой фильеры с зазором 0.3 – 0.4 мм. В качестве осадителя использовали воду. Сформованную мембрану импрегнировали высококипящим наполнителем, после чего прогревали до 200°C. Гомогенные пленки (ПМИ) отливали из тех же форполимерных растворов, из которых формовали асимметричные мембраны, и затем прогревали при тех же режимах.

В данной работе, в качестве изучаемой системы, была выбрана смесь метанол/метил-трет-бутиловый эфир(МТБЭ). В настоящее время в качестве одной из наиболее эффективной присадки для получения более экологически чистого топлива с высоким октановым числом используют эфиры (такие как метил-трет-бутиловый эфир и этил-трет-бутиловый эфир).

В ходе первапорационного эксперимента установлено, что и плотная, и ассиметричная мембраны демонстрируют высокую селективность по отношению к метанолу (содержание метанола в пермеате более 87 масс.%), в том числе вблизи точки азеотропа, что говорит о перспективности и их применения первапорации для очистки МТБЭ по сравнению с традиционными методами разделения.

Ассиметричная мембрана является наглядным примером улучшения транспортных свойств гомогенных мембран путем добавления пористой подложки и уменьшением толщины плотного селективного слоя. Как видно из представленных данных, создание ассиметричной мембраны позволяет до 25 раз увеличивать производительность разделения (в частности, в 15 раз увеличивать производительность разделения смеси азеотропного состава).

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (проект № 18-79-10116).

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ
ГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНОВ

Юдин Н.В., Терентьев А.Г.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева
г. Москва, Миусская пл., д. 9, e-mail: gLsp_9@muctrl.ru*

Производные каркасного гетероциклического амина -2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло [5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}] додекана (2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана, ИВ) были впервые синтезированы в 80-х годах прошлого века. Наиболее известным из них является 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан (HNIW, CL-20) – мощное взрывчатое вещество. Ряд производных 2,4,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (ТАИВ) проявляют свойства биологически активных веществ[1], которые активно изучаются в настоящее время. Аналитическое сопровождение таких работ является обязательным условием успешного решения поставленных задач.

В настоящей работе исследованы направления масс-фрагментации 11 производных ТАИВ содержащих в 8 и 10 положениях ацетильные, трифторацетильные, формильные, и бензильные группы. Использованы методы масс-спектрометрии с ионизацией электронами, химической ионизацией с регистрацией положительных и отрицательных ионов и tandemную масс-спектрометрию с диссоциацией индуцируемой соударением (ДИС).

Определено, что практически для всех соединений характерным процессом является последовательное отщепление функциональных групп с сохранением изовюрцитанового каркаса. Установлено, что данный процесс происходит с перегруппировкой атома водорода, только при элиминировании второго и последующих фрагментов.

Проведено сравнение процессов фрагментации при электронной ионизацией и химической ионизацией изобутаном.

В результате проведенной работы установлены характерные для исследуемой группы веществ ионы при использовании различных аналитических методов, определены оптимальные энергии диссоциации индуцируемой соударением, создана база данных масс-спектров веществ.

Список литературы:

1. Пат. 2565766 РФ. 4-(3,4-дибромтиофенкарбонил)-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]додекан в качестве анальгетического средства и способ его получения / С.Г. Крылова, Е.Н. Амосова, Е.П. Зуева, Т.Г. Разина и др. опубл. 23.09.2015.

УДК 535.378

ПРИМЕНЕНИЕ СОНОТРИБОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СУСПЕНЗИЙ СОЛЕЙ ЛАНТАНИДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В АЛКАНАХ

Тухбатуллин А.А., Абдрахманов А.М., Шарипов Г.Л.

¹Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАНРоссия, г. Уфа, ул. Пр. Октября, 141, email: adis0501@mail.ru

Сообщается о возможности использования сонотриболюминесценции (СТЛ, свечение при ультразвуковом воздействии на суспензии) для определения содержания ароматических углеводородов в алканах. Исследовались СТЛ суспензий кристаллов сульфата тербия и европия в н-алканах при добавлении в эти суспензии бензола, толуола и ксилола.

Отметим, что в высших н-алканах (от декана до гексадекана) в спектрах СТЛ суспензий, помимо свечения иона Ln^{3+} регистрируются также интенсивные линии N_2 (в УФ области) от 300 нм. В спектрах СТЛ суспензий неорганических солей лантанидов в бензоле, толуоле и ксилоле регистрируются интенсивные полосы свечения молекул ароматических углеводородов в УФ области с максимумами при 280-290 нм [1]. Таким образом, линии N_2 не препятствуют регистрации свечения ароматических углеводородов в алканах. Например, из анализа спектров СТЛ суспензий в этих системах, путем регистрации свечения молекул аренов в алканах во время ультразвукового воздействия на суспензии солей лантанидов выявлены пределы обнаружения п-ксилола в октане ~ 1 мкл/л (рис. 1).

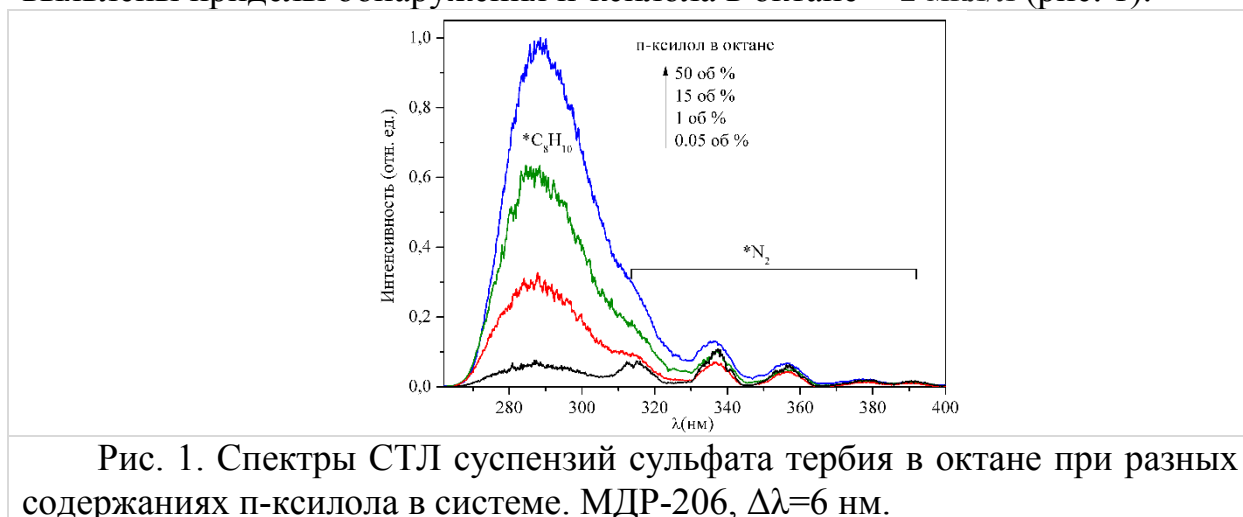


Рис. 1. Спектры СТЛ суспензий сульфата тербия в октане при разных содержаниях п-ксилола в системе. МДР-206, $\Delta\lambda=6$ нм.

Полученные результаты подтвердили возможность применения триболюминесцентного метода для анализа содержания аренов в алканах, с определением пределов регистрации содержания ароматического углеводорода в этих системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-73-00017

1. Tukhbatullin A. A. et al. // Ultrasonic. Sonochem. 2019, V.50, P. 251.

МОДИФИКАЦИЯ МИКРОПОРИСТЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ
АССОЦИИРОВАННЫМИ В ОЛИГОМЕРНОЙ СРЕДЕ АМФИФИЛЬНЫМИ
ПРОИЗВОДНЫМИ КРЕМНЕЗЕМА

Файзулина З.З.¹, Джаббаров И.М.¹, Давлетбаев Р.С.², Гумеров А.М.¹,
Зарипов И.И.¹, Давлетбаева И.М.¹

¹*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, 420015 Карла Маркса 68*

²*Казанский национальный исследовательский технический
университет, Казань, 420111 Карла Маркса 10,
email: faizulina.alin@yandex.ru*

Для блок-сополимеров характерным является способность к выстраиванию разнообразных надмолекулярных структур, приводящих к возникновению пустот и даже ячеистой пористой морфологии. Интересными с точки зрения возможности управления как макромолекулярной, так и надмолекулярной архитектурой являются мультиблок-сополимеры (МБС), получаемые на основе макроинициаторов, представляющих собой триблок-сополимеры оксидов пропилена и этилена и 2,4-толуилендиизоцианата.

В данной работе исследовано влияние ассоциированных в олигомерной среде амфифильных производных кремнезема (ASiP) на термо-механические и динамо-механические свойства МБС. Было продемонстрировано, что добавление ASiP в полимеры до 0,3% масс.% приводит к уменьшению их деформации при растяжении с 60% до 20%. Обнаружено, что наиболее значимый деформационный эффект наблюдается в температурной области, превышающей 200 °С и соответствующий релаксационным процессам с участием О-полиизоцианатных жестких блоков. Показано, что происходит увеличение прочности, относительного удлинения и изменение плотности, модуля Юнга для полимеров при низких концентрациях ASiP. Снижение плотности микропористых полимеров является следствием активного влияния ASiP на процессы их надмолекулярной организации. Было выявлено, что модификатор на границе раздела фаз между термодинамически несовместимыми фрагментами макроцепей выполняет функцию узлов пространственной полимерной сетки. Это приводит к значительному увеличению межмолекулярного взаимодействия, структурной организации жесткоцепного компонента и росту механических свойств модифицированных микропористых полимеров. Влияние ASiP на сорбционную емкость и на химическое строение внутренней полости пор микропористых полимеров было исследовано с использованием красителя Родамина 6G.

УДК 678

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭПОКСИБЕНЗОКСАЗИНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

Хамидуллин О.Л.^а, Амирова Л.М.^а, Бурилов А.Р.^б^а*Казанский национальный исследовательский институт
им.А.Н.Туполвека-КАИ*^б*Институт органической и физической химии им.А.Е.Арбузова
г.Казань, ул.К.Маркса д.10, email khamidullinoskarl@mail.ru*

В условиях борьбы за снижение веса и объема изделий появляется необходимость применения «умных» материалов, сочетающих в себе несколько функциональных свойств. Широко используемым функциональным свойством является эффект памяти формы (ЭПФ) материалов, определяющий способность материала прогнозируемо изменять свои геометрические размеры в ответ на внешние раздражители. Материалы с ЭПФ широко используются в различных изделиях, от искусственных мышц и материалов биомедицинских устройств до структур аэрокосмического назначения.

Полибензоксазины являются перспективными материалами проявляющими ЭПФ, по прочности сравнимыми с эпоксидными, а по рабочей температуре с бисмалеимидными полимерами. Широкий диапазон структур исходных бензоксазинов и их способность образовывать сополимеры открывает широкие возможности в регулирование, как параметров ЭПФ, так и технологичности связующих.

В работе изучался процесс отверждения бензоксазина (рис.1), синтезированного из бисфенола-А, анилина и ароматического диамина, а также его сополимеризация с эпоксидной смолой DER330.

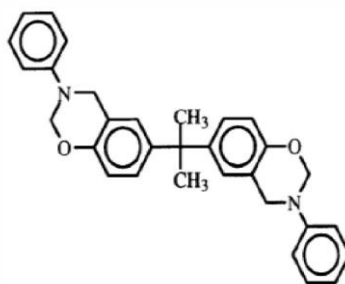


Рис. 1. Структура синтезированного бензоксазина «ВА-а»

В работе проводилась оценка вязкости и параметров экзотермического эффекта отверждении смесей BA-a/DER330 с эквимолекулярным соотношением компонентов от 1:0 до 1:1.

Показано увеличение величины экзотермического эффекта с увеличением количества эпоксидной смолы, что связано с образованием дополнительных узлов сшивки при реакции эпоксидных групп с образованными в процессе раскрытия оксазиновых колец гидроксильными группами.

Методом динамического механического анализа, термомеханического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии изучены параметры перехода стеклования, коэффициент термического расширения и теплоемкость полученных полимеров и сделан вывод о подвижности и средней молекулярной массы межузловых сегментов полученных сополимеров.

Оценено влияние влияния эпоксидной смолы на параметры памяти формы материала. Показано увеличение коэффициента фиксируемости и восстанавливаемости формы у сополимеров по сравнению с чистыми бензоксазинами.

УДК 537.561+544.173.7

ОБ ЕЩЕ ОДНОМ МЕХАНИЗМЕ РЕЗОНАНСНОГО ЗАХВАТА
ЭЛЕКТРОНОВ МОЛЕКУЛАМИ: ПРЕДЫОНИЗАЦИОННЫЕ РЕЗОНАНСЫ

Хатымова Л.З., Хатымов Р.В., Муфтахов М.В.

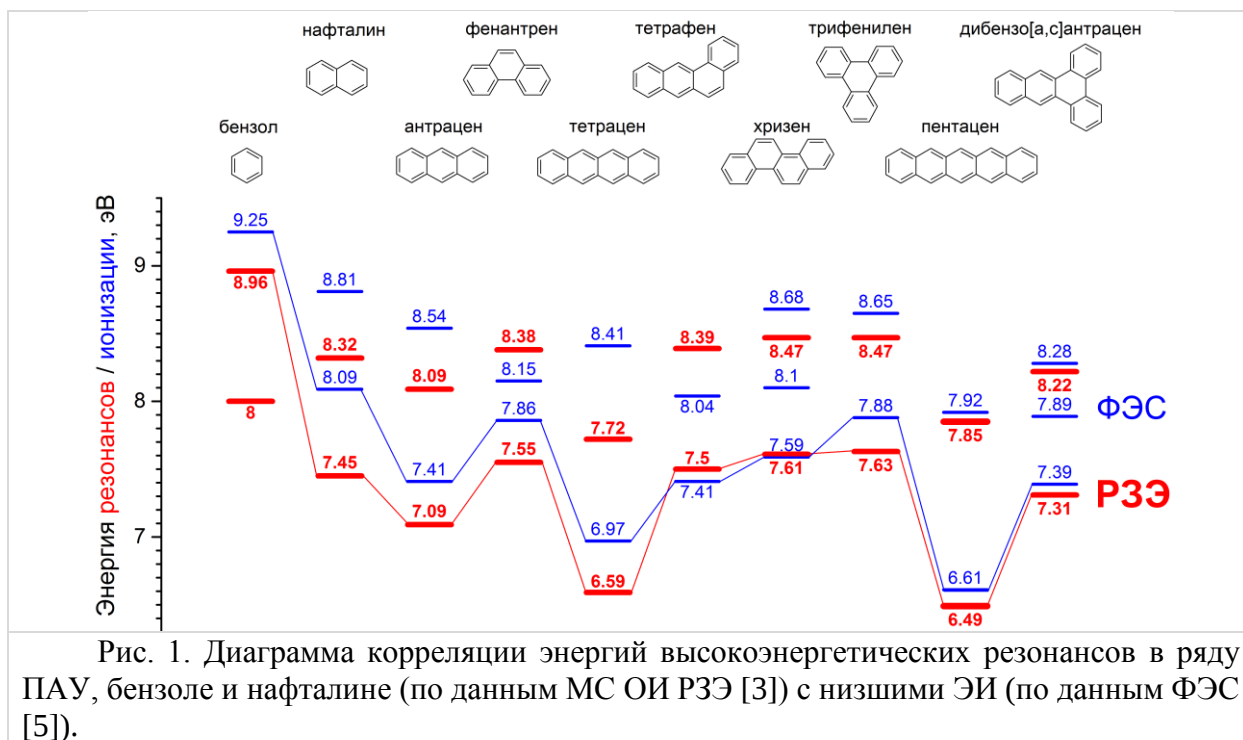
*Институт физики молекул и кристаллов – обособленное структурное
подразделение Федерального государственного бюджетного научного
учреждения Уфимского федерального исследовательского центра**Российской академии наук.**г. Уфа, пр. Октября, 151, e-mail: rustem@anrb.ru*

При бомбардировке молекул электронами с энергией E_e , превосходящей энергию ионизации (ЭИ), образуются положительные ионы. При меньших энергиях (E_e от 10–15 эВ вплоть до ~0 эВ) электроны "прилипают", захватываются молекулами, и образуют временноживущие отрицательные ионы (ОИ) – резонансы. Резонансный захват электронов (РЗЭ) происходит строго при определенных энергиях, отвечающих характерным для каждого соединения дискретным энергетическим уровням (орбиталям) или переходам между ними. Общеизвестными механизмами торможения и присоединения электронов являются [1]: (1) колебательно-возбужденный резонанс Фешбаха (КВФР), который объясняет захват самых медленных, тепловых электронов ($E_e \sim 0$ эВ) молекулами с положительным электронным сродством (ЕА); (2) резонанс формы, возникающий для более быстрых налетающих электронов ($0 < E_e < \sim 4$ эВ) из-за удерживающего потенциального барьера, и (3) электронно-возбужденный фешбаховский резонанс (ЭВФР), при котором налетающий электрон теряет свою энергию на электронное возбуждение молекулы и оказывается в составе молекулярного ОИ, энергетически более стабильного, нежели (родительская) электронно-возбужденная нейтральная молекула.

Электронная конфигурация ЭВФР такова, что захваченный электрон размещается с антипараллельным спином на той же вакантной молекулярной орбитали (МО), куда возбудился собственный электрон молекулы. Ожидалось, что для возникновения ЭВФР предпочтительны энергетически более низколежащие триплетно-возбужденные родительские состояния, с энергиями которых и должны коррелировать эти резонансы. Однако ожидания не оправдывались. Впоследствии для многих классов соединений была обнаружена неумолимая корреляция энергии резонансных пиков ОИ с

энергией первых полос оптических УФ-спектров поглощения, как известно, синглетно-возбужденного происхождения. Эта корреляция была объяснена существованием межоболочечных (inter-shell) резонансов, в конфигурации которых добавочный электрон располагается не на той же (валентной), а на другой вакантной МО – квазиридберговской [2].

В настоящей работе докладывается об обнаружении еще одного вида резонансов, которые так же демонстрируют корреляцию с энергиями синглет-синглетных переходов в УФ-спектрах, но гораздо лучше коррелируют и близки по энергии с первыми двумя полосами фотоэлектронных спектров (ФЭС) (рис. 1). Эти резонансы были обнаружены по кривым эффективного выхода ОИ $[M-H]^-$ в масс-спектрах ОИ РЗЭ многочисленной группы полициклических углеводородов (ПАУ) [3], но могут быть отнесены, как ни удивительно, и к всесторонне изученным бензолу и нафталину (см. рис. 1).



Наблюдаемое энергетическое расположение обоих резонансов практически вплотную к первой и второй ЭИ, вероятно, свидетельствует в пользу возбуждения электрона из двух верхних занятых МО на одну и ту же ридберговскую «предыонизационную» орбиталь, на которую происходит и захват добавочного электрона. Подобные электронные конфигурации вполне жизнеспособны, так как материнские ридберговские электронно-возбужденные состояния могут удерживать добавочный электрон в связанном состоянии [4]. Действительно, по рис. 1 видно, что обсуждаемые

резонансы в большинстве своем располагаются на несколько десятых эВ ниже своих «предыонизационных» возбужденных состояний, что может свидетельствовать о положительном ЕА последних.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ и Академии наук Республики Башкортостан в рамках гранта № 17-42-020643р_а.

Литература

1. Christophorou L.G. *The Lifetimes of Metastable Negative Ions*, in *Advances in Electronics and Electron Physics*, (Ed. L. Marton) 1978, Academic Press. Pp. 55-129.
2. Khvostenko V.I., Vorob'yov A.S., and Khvostenko O.G. // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 1990. **23**(12): Pp. 1975-1977.
3. Муфтахов М.В., Хатымов Р.В., Туктаров Р.Ф. // Структура и динамика молекулярных систем: сб. статей. Под ред. Щербиной А.А., 2017. **XXIV**, С. 72-82.
4. Weiss A.W. and Krauss M. // *J. Chem. Phys.*, 1970. **52**(9): Pp. 4363-4368.
5. Schmidt W. // *The Journal of Chemical Physics*, 1977. **66**(2): Pp. 828-845.

УДК 539.194+544.173.7

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ С МОЛЕКУЛАМИ СОЕДИНЕНИЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Хатымов Р.В., Муфтахов М.В.

*Институт физики молекул и кристаллов – обособленное структурное
подразделение Федерального государственного бюджетного научного
учреждения Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук.*

г. Уфа, пр. Октября, 151, e-mail: rustem@anrb.ru

Электронные устройства на элементной базе из органических материалов находят всё более широкое применение. Среди их неоспоримых преимуществ перед традиционной «кремниевой» электроникой можно перечислить экологичность, миниатюрность, гибкость, прозрачность, малый вес, дешевизну и простоту изготовления. Такие многогранные качества обеспечены широким выбором органических соединений и полимеров, пригодных для создания материалов с требуемыми свойствами.

Когда отдельные молекулы объединяются в кристаллическое образование, возмущение, оказываемое на их электронную структуру соседними молекулами, не столь существенно, поскольку межмолекулярное взаимодействие оказывается слабее, нежели внутримолекулярные силы взаимодействия зарядов [1]. Поэтому каждую молекулу, внедренную в твердофазное окружение, в определенной степени можно принять за изолированную. Для аморфных слабоупорядоченных структур доминирующим считается прыжковый механизм проводимости. Здесь проводимость обеспечивается локализованными на отдельных молекулах носителями заряда и их термически активированным переносом последовательно от одной молекулы к другой, соседней. Проводимость р-типа создают "дырки", возникающие в области занятых орбиталей в результате возбуждения одного из электронов с переходом на вакантную орбиталь. В случае же полупроводников n-типа проводимость ассоциируется с электронным переносом, или кратковременным присоединением электрона к молекуле с образованием отрицательного иона (ОИ) в промежутке между прибытием электрона от предыдущей молекулы и последующим отщеплением электрона при его перескоке на следующую молекулу.

В конденсированной среде электроны могут обладать только низкой, доионизационной кинетической энергией. В этой связи, исследования характерных особенностей процессов взаимодействия низкоэнергетических электронов с молекулами в модельных газофазных условиях могут способствовать более глубокому пониманию явлений, происходящих в конденсированной среде. В газовой фазе при низких энергиях электронов происходит их резонансный захват изолированными молекулами. Хотя этот процесс отличается от электронного переноса или проводимости в конденсированной фазе, модельные газофазные эксперименты важны для установления индивидуальных свойств молекул, для калибровки теории и

для оценки влияния матрицы. В частности, первичным ориентиром при оценке пригодности тех или иных соединений для органической электроники служат энергетические параметры молекул (электронное сродство, энергия ионизации, энергетическая щель HOMO/LUMO, реже энергия диссоциации связей и др.). Эти параметры индивидуальных молекул могут быть измерены, в частности, масс-спектрометрическими методами. Кроме того большой проблемой для органической электроники является короткий срок службы органических полупроводниковых материалов из-за различных трудноконтролируемых процессов деградации. Среди причин внутренней деградации могут быть и электронно-индуцированные процессы, понимаемые в газовой фазе как диссоциативный захват электронов молекулами, который является предметом изучения с помощью метода масс-спектрометрии ОИ резонансного захвата электронов (МС ОИ РЗЭ)[2].

В докладе представлены результаты исследований образования и распада ОИ в низкоэнергетических электронно-молекулярных столкновениях для соединений, используемых в органических полупроводниковых материалах методом МС ОИ РЗЭ. Большинству органических полупроводников характерно наличие ароматической, развитой π -сопряженной электронной системы. Круг исследований охватывает представительный ряд соединений как р-типа, так и n-типа проводимости, имеющих для органической электроники равное значение, поскольку без создания р-n-перехода электроника не имела бы смысла. Особое внимание уделяется способности молекул к образованию долгоживущих молекулярных ОИ и измерению их времени жизни относительно автоотщепления электрона, а также разработанному на этой основе параметрической модели по статистической теории РРКМ для оценки адиабатического электронного сродства молекул [3]. Рассматривается также вопрос о фрагментационной устойчивости молекул под воздействием низкоэнергетических электронов [4].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ и Академии наук Республики Башкортостан в рамках гранта № 17-42-020643р_а.

Литература

- [1] A. Troisi. // *Chemical Society Reviews*. **2011**;40:2347-2358.
- [2] В. А. Мазунов, П. В. Щукин, Р. В. Хатымов, М. В. Муфтахов. // *Масс-спектрометрия*. **2006**;3:11-32.
- [3] R. V. Khatymov, P. V. Shchukin, M. V. Muftakhov, I. K. Yakushchenko, O. V. Yarmolenko, E. Y. Pankratyev. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2020**;22:3073-3088.
- [4] М. В. Муфтахов, Р. В. Хатымов, Р. Ф. Туктаров // *Журнал технической физики*. **2018**;88:1893-1899.

СУПЕРКОНСТРУКЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ

Хаширова С.Ю., Жанситов А.А., Мусов И.В., Слонов А.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет

им.Х.М. Бербекова

Кабардино-Балкарская Республика, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173,

email new_kompozit@mail.ru

В настоящее время, для получения изделий из полимерных материалов, все большую популярность набирает 3D печать. Высокотехнологичное формование изделий сложной конфигурации с использованием 3D технологий предъявляет к полимерным материалам высокие требования по потребительским характеристикам и технологичности. Перспективными для этих целей являются суперконструкционные полимеры и композиты на их основе. Однако их применение в 3D печати ограничивается рядом сложных проблем, пути решения которых освещены в настоящем докладе.

Представлены результаты исследований по разработке высокотехнологичных процессов получения суперконструкционных полимеров различного химического строения и композитных материалов на их основе, адаптированных к применению в аддитивных технологиях.

Выявленные закономерности могут стать фундаментом научно-обоснованной направленной разработки полимерных материалов нового поколения для 3D печати с прогнозируемыми свойствами, востребованных не только на рынке аддитивных технологий, но и в машиностроении, радиотехнике, авиакосмической технике, судостроении, медицине и других областях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках соглашений №14.577.21.0278 и №14.577.21.0240 от 26 сентября 2017 года.

УДК 544.653.3

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ CO_2 В ВОДНОМ РАСТВОРЕ КОМПЛЕКСА ПЕКТАТА НАТРИЯ С МЕДЬЮ.Холин К.В.^{1,2}, Широбоков В.П.², Минзанова С.Т.^{1,2}, Кадиров М.К.^{1,2}¹ *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ**Казанский научный центр РАН**г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8*² *Казанский национальный исследовательский технологический университет**г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68*email kholin06@mail.ru

Использование углекислого газа в качестве сырья для получения продуктов с добавленной стоимостью является одной из самых привлекательных идей современности. В результате наших исследований впервые в качестве кандидата на роль перспективных катализаторов восстановления углекислого газа предлагается комплекс пектата натрия с медью.

В качестве среды для проведения исследований нами была выбрана деионизованная вода. Прямое одноэлектронное восстановление молекулы CO_2 до анион-радикала $\text{CO}_2^{\cdot-}$ происходит при высоком отрицательном потенциале -2.21 В отн. НКЭ. В то же время возможны многоэлектронные восстановительные реакции в присутствии молекул воды, абсолютные значения стандартных электродных потенциалов которых значительно меньше. Кроме того, вода является наиболее доступным и дешевым растворителем, что является плюсом в случае масштабирования процесса. Водорастворимость используемых нами комплексов обеспечивается предварительной полной деэтерификацией пектина с образованием пектата натрия.

Одной из главных проблем в изучении электрокатализа восстановления CO_2 является наличие конкурирующего процесса восстановления ионов H^+ до водорода (Hydrogen Evolution Reaction, HER). Кроме того, во многих случаях катализ реакции восстановления CO_2 сопровождается катализом HER. Но и этим дело не ограничивается: при насыщении раствора углекислым газом значительно меняется в кислотную сторону его уровень pH из-за образования угольной кислоты. Для решения этой проблемы мы использовали 0,5 М натрий-фосфатный буфер и постоянно контролировали уровень pH растворов в ходе экспериментов. Он же выступал в качестве фонового электролита при проведении электрохимических экспериментов.

В ходе восстановления буферного раствора до -1.5 В отн. Ag/AgCl без добавления комплекса, как и следовало ожидать, мы не наблюдаем каких-либо пиков. При onset потенциале -1.1 В отн. Ag/AgCl начинается нелинейный рост тока, обусловленный протеканием HER. Стоит отметить,

что кривые циклической вольтамперометрии (ЦВА) полностью совпадают для случаев насыщения раствора Ar и CO_2 (Рис. 1, черная кривая). Это свидетельствует о стабильности уровня pH раствора, иначе при насыщении его CO_2 наблюдалось бы увеличение тока за счет увеличения концентрации протонов.

Далее в 20 мл буферного раствора добавлялся 1 мл раствора комплекса пектата натрия с медью ПГ- NaCu (15 мг/мл), предварительно помещавшегося в ультразвуковую ванну на 10 мин. Оптимальные объемы и концентрации были определены опытным путем.

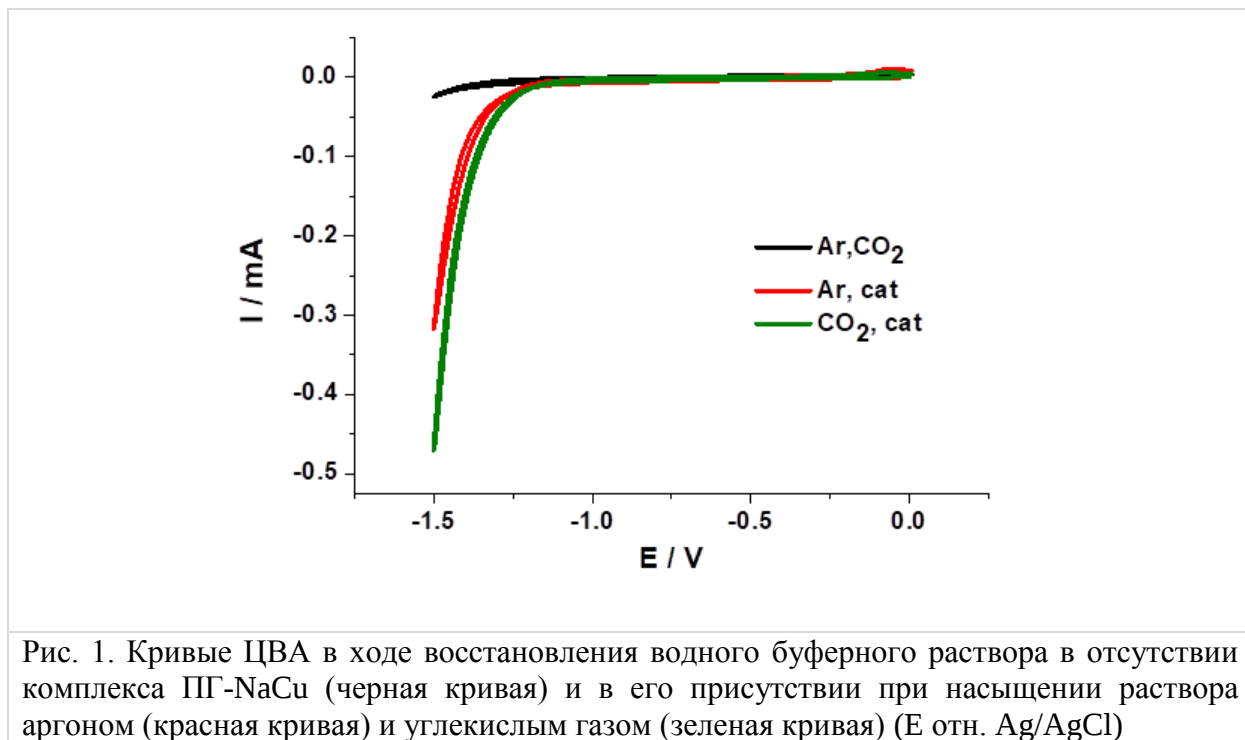


Рис. 1. Кривые ЦВА в ходе восстановления водного буферного раствора в отсутствии комплекса ПГ- NaCu (черная кривая) и в его присутствии при насыщении раствора аргоном (красная кривая) и углекислым газом (зеленая кривая) (E отн. Ag/AgCl)

Кривые ЦВА, записанные после насыщения образовавшегося раствора газами Ar и CO_2 , также можно увидеть на рис. 1. Резкое увеличение токов в этих двух случаях является результатом электрокатализа реакции восстановления H^+ до водорода (красная кривая) и реакции восстановления углекислого газа (зеленая кривая). Ток зеленой кривой является интегральным и обусловлен одновременно протекающими обеими реакциями. При получасовом электролизе с постоянным потенциалом -1.5 В нам удалось достичь увеличения тока относительно случая без катализатора в 150 раз.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-70060.

УДК 539.194: 535.37

ЭНЕРГИИ НИЗШИХ ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ ЦИТОЗИНА В ОПТИЧЕСКОМ СПЕТРЕ ПОГЛОЩЕНИЯ В РАСТВОРЕ ВОДЫ

Цеплина С.Н., Цеплин Е.Е., Хвостенко О.Г.*Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН**г. Уфа, пр. Октября, 151, SN_Tseplina@mail.ru*

Свойства цитозина, как структурного элемента нуклеотидов, продолжают привлекать к себе повышенное научное внимание. В одной из последних работ по исследованию электронного строения цитозина методом потери электронной энергии были определены вертикальные энергии двух низших триплетных состояний – 3.50 и 4.25 эВ и проведен анализ величин синглет-триплетного расщепления для вертикальных и адиабатических переходов [1]. При этом экспериментальные значения адиабатических переходов в триплетные состояния были не известны.

Наличие в структуре молекулы карбонильной группы, наряду с тяжелыми атомами, увеличивает спин-орбитальное взаимодействие [2, 3], что в ряде случаев позволяет наблюдать в спектрах поглощения таких соединений полосы, соответствующие запрещенным синглет-триплетным переходам [4, 5]. Молекула цитозина в своей структуре содержит карбонильную группу, что позволяет предположить о возможности обнаружения в ее спектре полос синглет-триплетного поглощения и определить их энергии.

В настоящей работе получен спектр оптического поглощения цитозина в водном растворе (Рис. 1а). Синглетная часть спектра в области энергий 4.3–6.4 эВ соответствует спектру поглощения цитозина, полученному ранее [6]. Впервые в спектре оптического поглощения цитозина зарегистрированы две слабоинтенсивные полосы в области энергий 3.37–4.15 эВ. Первая очень слабоинтенсивная полоса с максимумом при энергии 3.50 эВ имеет интенсивность 0.4 моль/м², что соответствует интенсивности триплетных переходов в спектрах поглощения соединений с карбонильной группой [4, 5]. Расчет электронного спектра цитозина методом TDDFT B3LYP/6-311+G(d, p) воспроизводит спектр поглощения и дает энергию первого триплета 3.44 эВ (Рис. 1б). Максимум энергии этой полосы также соответствует максимуму энергии первого триплета, определенного в газовой фазе с помощью спектроскопии потери электронной энергии [1]. Таким образом, зарегистрированная полоса в спектре поглощения цитозина в области 3.37–3.9 эВ соответствует электронному переходу $\pi_{(C=C)} \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$ в первое триплетное состояние. Адиабатическая энергия перехода равна 3.37 эВ, вертикальная – 3.50 эВ. Начало второй слабоинтенсивной полосы поглощения регистрируется в области 3.92–4.15 эВ. Далее она перекрывается первой интенсивной синглетной полосой. Согласно данным расчета и работы [1], вероятнее всего, эта полоса соответствует переходу $\pi_{(C=N)} \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$ во второе триплетное состояние с энергией адиабатического перехода 3.92 эВ.

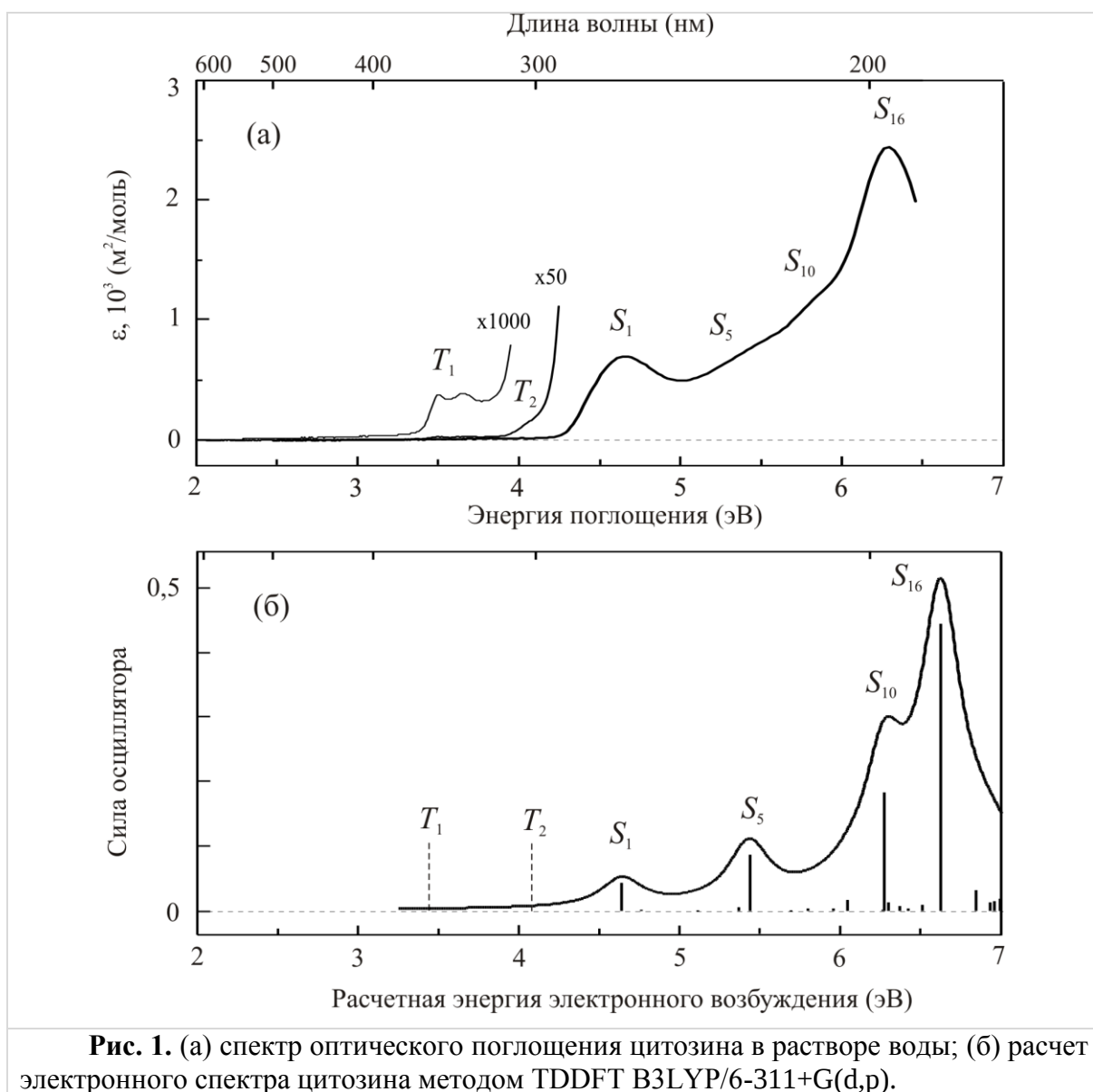


Рис. 1. (а) спектр оптического поглощения цитозина в растворе воды; (б) расчет электронного спектра цитозина методом TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p).

Список литературы:

- [1] Abouaf R., Pommier J., Dunet H., Quan P., Nam P.-C., Nguyen M.T. // J. Chem. Phys. 2004. V.121. № 23. P. 11668.
- [2] Sun W., Wang Z., Wang T., Yang L., Jiang J., Zhang X., Luo Y., Zhang G. // J. Phys. Chem. A. 2017. V. 121. P. 4225.
- [3] Zhang G., Chen J., Payne S.J., Kooi S.E., Demas J.N., Fraser C.L. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 29. P. 8942.
- [4] Itoh T. // Chem. Rev. 1995. V. 95. № 7. P. 2351.
- [5] Tseplin E.E., Tseplina S.N. // Chem. Phys. Lett. 2019. V. 716. P. 142.
- [6] Zaloudek F., Novros J.S., Clark L.B. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 7344.

УДК 539.194: 535.37

СТРУКТУРА ПЕРВИЧНОЙ ГИДРООБОЛОЧКИ 1,2-НАФТОХИНОНА
И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА СДВИГИ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯЦеплин Е.Е., Цеплина С.Н., Хвостенко О.Г.*Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН**г. Уфа, пр. Октября, 151, tzeplin@mail.ru*

Учет влияния растворителя является важной задачей для многих областей научно-технической деятельности, особенно, таких как синтетическая химия, молекулярная биология и материаловедение. Наибольший практический интерес представляют водные растворы, как естественная биологическая среда, в связи с чем сольватная оболочка, образуемая молекулами воды, является наиболее исследуемой. Вместе с тем, структура именно водной сольватной оболочки остается на сегодняшний день плохо моделируемой, и в зависимости от способа ее моделирования, различные авторы получают различные по количеству и строению первичные гидрооболочки для одного и того же соединения, например, урацила [1-3].

Поскольку сдвиги полос поглощения при переходе от неполярных растворителей к полярным обусловлены изменением межмолекулярного взаимодействия между молекулами растворенного вещества и молекулами растворителя, то по величине сдвига можно рассмотреть обратную задачу – оценить изменение взаимодействия между молекулой растворенного вещества и молекулами растворителя в пределах погрешности расчетной теории и метода расчета. Метод PCM TDDFT хорошо описывает сдвиги полос поглощения и люминесценции в различных растворителях, что позволяет использовать этот метод в настоящей работе для оценки первичной сольватной гидрооболочки 1,2-нафтохинона (12NQ).

В работе получены спектры оптического поглощения 12NQ в неполярном (*n*-гексан) и полярном (вода) растворителях. Интерпретация полос поглощения была выполнена нами ранее [4]. Получено, что расчет электронных спектров методом TDDFT B3LYP/6-311+G(d, p) с применением модели PCM воспроизводит экспериментальные спектры поглощения и наблюдаемые сдвиги полос поглощения в растворе воды по сравнению с раствором в *n*-гексане.

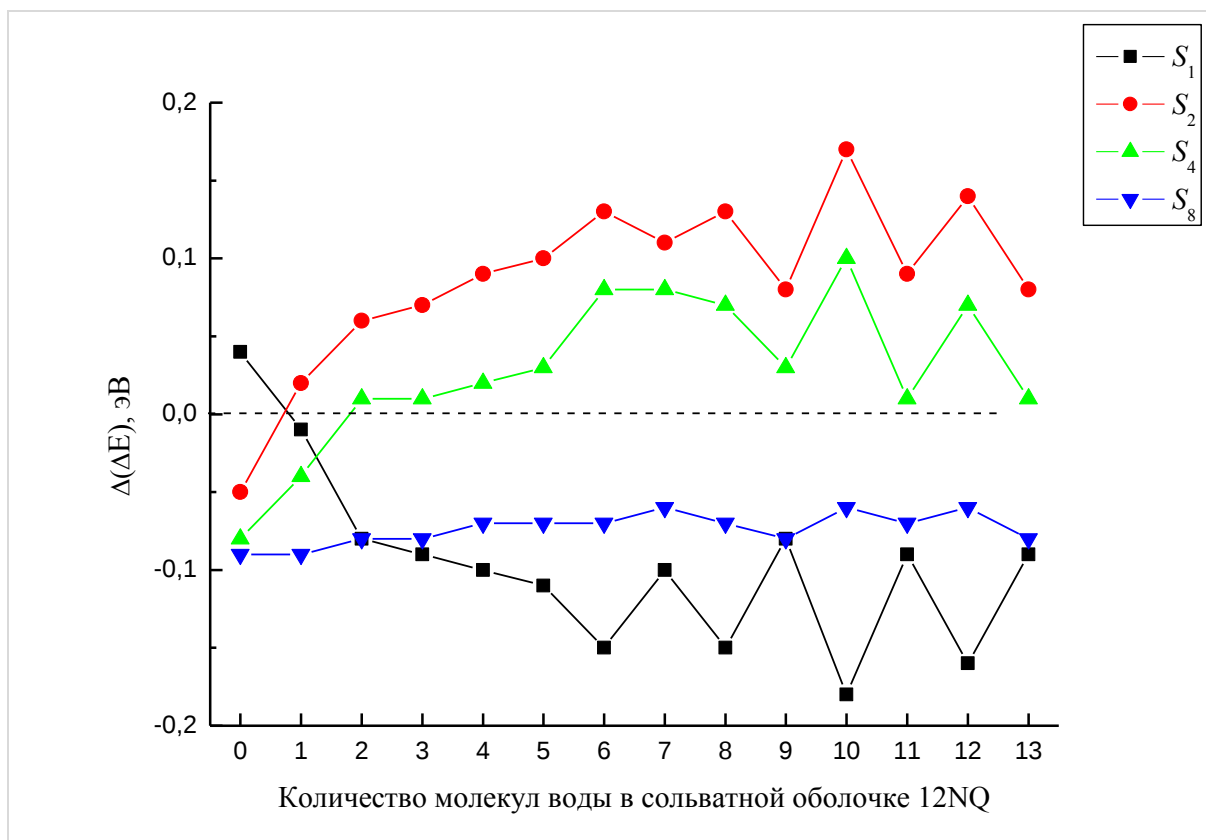


Рис. 1. Графики зависимости отклонений энергий сдвига ($\Delta(\Delta E) = \Delta E^{\text{exp}} - \Delta E^{\text{calc}}$) от количества молекул воды в первичной сольватной оболочке 1,2-нафтохинона ($n = 1-13$), построенных для четырех полос поглощения 1,2-нафтохинона (соответствующих переходам в состояния S_1 , S_2 , S_4 и S_8). ΔE^{calc} – разность энергии электронного перехода 1,2-нафтохинона в водном кластере в континууме воды и его энергии в континууме n -гексана, рассчитанных методом PCM TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p). ΔE^{exp} – экспериментальная энергия сдвига полосы поглощения 1,2-нафтохинона в растворе воды по сравнению с раствором в n -гексане.

На основе данных расчета PCM TDDFT B3LYP/6-311+G(d, p) получена зависимость отклонений расчетных сдвигов полос от экспериментальных для различного количества молекул воды ($n = 1-13$) в ближайшей сольватной оболочке молекулы 12NQ (Рис. 1). Как видно из рис.1, наименьшие отклонения энергий расчетных сдвигов от экспериментальных наблюдаются для одиночной молекулы 12NQ в континууме воды ($n = 0$) и ее водородных комплексов с одной ($n = 1$) и двумя ($n = 2$) молекулами воды. При дальнейшем увеличении количества молекул воды в сольватной оболочке молекулы 12NQ, сначала ($n = 3-5$) для первых трех полос поглощения (состояния S_1 , S_2 , S_4) наблюдается возрастание $\Delta(\Delta E)$, а затем ($n = 6-13$) пилообразное изменение $\Delta(\Delta E)$. При этом, если в кластере содержится более одной молекулы воды, то согласно расчетным данным образуются минимум две водородные связи между двумя группами $>\text{C}=\text{O}$ и молекулами воды. Также из рис. 1 видно, что если в сольватной оболочке ($n = 6-13$) находится четное количество молекул воды, то $\Delta(\Delta E)$ увеличивается, а если нечетное –

уменьшается. Выше отмеченные закономерности позволяют сделать предположение, что в растворе воды молекула 12NQ образует две водородные связи между ее карбонильными группами и двумя молекулами воды, которые, по-видимому, являются частью водородного водного кластера с нечетным количеством молекул воды.

Список литературы:

- [1] *Improta R., Barone V.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. №. 44. P. 14320.
- [2] *Gaigeot M.-P., Sprik M.* // J. Phys. Chem. B 2004. V. 108. № 22. P. 7458.
- [3] *Van Mourik T.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. № 14. P. 2886.
- [4] *Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н., Хвостенко О.Г.* // Опт. и спектр. 2016. Т. 120. № 2. С. 286.

РАЗРАБОТКА И АПРОБАЦИЯ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ПРОЧНОСТИ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ ВОЛОКНО-МАТРИЦА
DROP-STING TEST

Черевинский А.П., Потеряев А.А., Будылин Н.Ю., Шапагин А.В.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, email shapagin@mail.ru

Основная функция матрицы в композиционных материалах (КМ) – равномерно распределять нагрузку между армирующими волокнами, поэтому состояние граничного слоя «волокно–матрица» во многом определяет степень реализации прочности армирующего наполнителя в композите. В связи с этим, изучение прочности в элементарной ячейке «волокно-матрица» является актуальной задачей для достижения максимальных физико-механических характеристик волокнистых КМ. Важно, что имеющиеся микромеханические методы прямого измерения не позволяют работать со сверхтонкими волокнами с низкой когезионной прочностью. В этой связи, целью работы являлась разработка и апробация методики определения адгезионных свойств в системе «волокно-матрица», применимой к волокнам микрометрических размеров (углеродным волокнам).

В качестве тестовой системы для апробации разрабатываемой методики был выбран эпоксидный олигомер ЭД-20 (Россия), отверждающий агент диэтилентриамин и углеродное волокно (УВ) Toho Tenax HTS-F13-12K (Япония).

Разработанная методика принципиально отличается от описанных ранее тем, что специальное оборудование для получения образцов элементарных ячеек КМ позволяет регулировать глубину погружения волокна в связующее с последующим отверждением. Таким образом, варьируя удельную поверхность волокна в матрице, достигаем условия, когда прочность системы «волокно-матрица» ниже когезионной прочности волокна.

Для реализации данной методики, получившей название DROP-STING TEST, разработан способ управляемого прецизионного позиционирования компонентов тестового образца по осям O_x , O_y , O_z . Полученные образцы после фиксации в держателях рамочного типа испытывали на разрывной машине Zwick/Roell Z010 (Германия). Установлено, что после вырывания волокна из матрицы на нем остается мениск (рис. 1). Получены

деформационно-прочностные зависимости, на которых идентифицирован пик, соответствующий прочности мениска, напряжение разрушения и модуль упругости системы. Зафиксировано мгновенное удаление волокна после разрушения адгезионного контакта. Установлено, что механизм разрушения системы УВ–эпоксидное связующее – адгезионный. Рассчитано среднее взвешенное значение адгезионной прочности в системе УВ–эпоксидное связующее 51 МПа с коэффициентом вариации 12%. Показано, что с ростом площади адгезионного контакта значения адгезионной прочности на межфазной границе волокно-связующее снижаются.

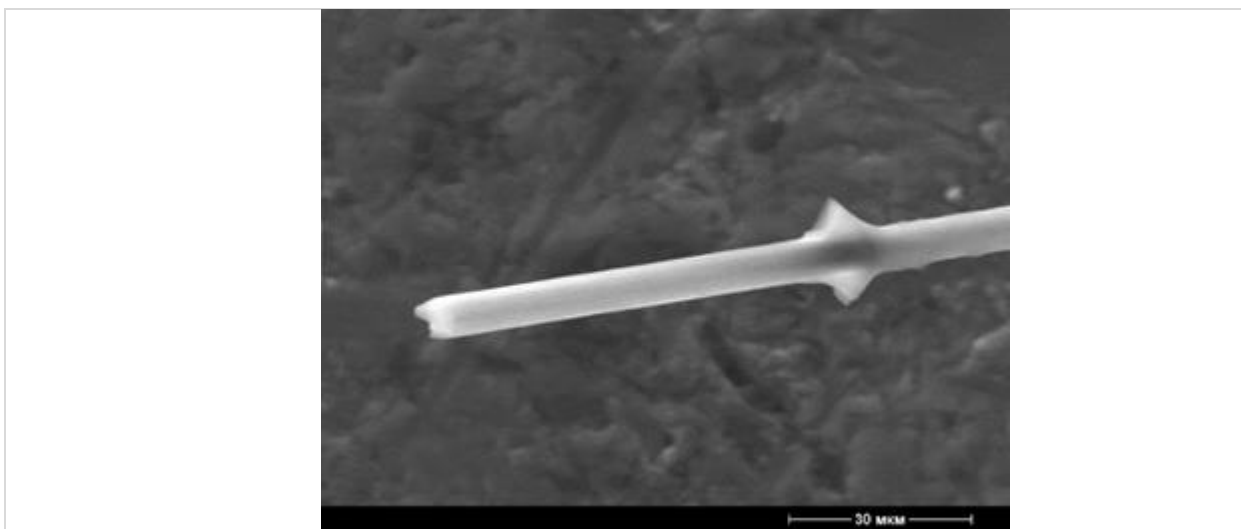


Рис. 1. Типичное СЭМ-изображение извлеченного филамента УВ из связующего по методике DROP-STING TEST

Таким образом, разработана и апробирована оригинальная методика исследования прочностных характеристик и механизма разрушения системы «волокно-матрица», отличающаяся от созданных ранее микромеханических методик регулированием удельной поверхности волокна в связующем, что позволяет исследовать системы, армированные сверхтонкими волокнами с низкой когезионной прочностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (номер проекта 20-03-00722).

АМИНОСОДЕРЖАЩИЕ ЛИНЕЙНЫЕ
ОЛИГООРГАНОФОСФАЗЕНОВЫЕ НОСИТЕЛИ НУКЛЕОТИДНЫХ
ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ, ОБЛАДАЮЩИХ ИНСЕКТИЦИДНОЙ
АКТИВНОСТЬЮ

Чернышева А.И., Горлов М.В., Бредов Н.С.,
Карпова Е.А., Киреев В.В.

*Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева
г. Москва, Миусская пл., д. 9, email anna950795@mail.ru*

Потребность в создании современных эффективных препаратов, обладающих инсектицидной активностью, обусловлена ожидаемым ростом численности листогрызущих насекомых, влекущим за собой увеличение количества потребляемых пестицидов. Существующие на российском рынке инсектициды обладают рядом недостатков: высокой токсичностью, долгим периодом полураспада, небезопасностью и неизбирательным действием. Перспективным для защиты растений является постгеномный подход, базирующийся на применении нуклеотидных последовательностей [1]. Однако в виду низкой эффективности проникновения нуклеотидов через клеточную мембрану и недостаточно высокой вероятности эндосомального побега целесообразно создание комплексного инсектицида, сочетающего в себе генный материал и носитель.

В качестве такого носителя возможно использовать линейные олигоорганосфазены, функциональные группы которых обеспечивают преодоление вышеуказанных недостатков нуклеотидных последовательностей, а также водорастворимость, биоразложение на нетоксичные продукты распада и возможность комплексообразования с генным материалом. Разработанная инновационная методика получения базового хлорфосфазена путём одностадийного синтеза из доступных исходных реагентов позволяет тонко регулировать молекулярно-массовые характеристики, а также обеспечивает низкую себестоимость итогового препарата [2]. Лёгкость дериватизации фосфазенового скелета позволяет контролировать физико-химические характеристики итоговых продуктов [3], что в перспективе может способствовать созданию носителей для доставки генного материала в целевые клетки, обеспечивающих пролонгированное действие активного вещества и выполняющих другие функции, важные не только для развития ДНК-инсектицидов, но и для медицины, в частности, лечения онкологических заболеваний.

Связывание генного материала и фосфазенового носителя достигается благодаря наличию положительного заряда органофосфазена и отрицательного заряда олигонуклеотида [4]. Для обеспечения эффективного связывания возможно использование аминных заместителей, а именно N,N-

диметиламиноэтилендиаминовых фрагментов, в качестве боковых групп. В представленной работе были синтезированы образцы олиго[бис(N,N-диметиламиноэтилендиамин)фосфазена] в качестве носителей генного материала, а также были разработаны короткие антисмысловые фрагменты антиапоптозных генов непарного шелкопряда, проявляющие инсектицидную активность. В ходе исследования было достигнуто ожидаемое образование полиплексов на основе синтезированных олигофосфазена и антисмыслового олигонуклеотида, стабильность и оптимальный состав полиплекса были определены с помощью электрофореза в агарозном геле. Также было изучено влияние разработанных комплексных ДНК-инсектицидов на смертность насекомых, а также на уровень накопления биомассы личинками. Было установлено существенное повышение инсектицидной активности антисмысловых фрагментов генов при использовании олигоорганфосфазенового носителя выраженное в повышенном проценте смертности и скорости достижения определённого процента смертности. Также было определено, что применение полиплекса позволяет достичь смертности для резистентного вида – Австралийского желобчатого червеца – более 80%, в то время как в отсутствие фосфазенового носителя смертность за тот же период достигает лишь 45%. Тем не менее, была установлена достаточно высокая токсичность носителя, которая, вероятно, связана с некомпенсированным положительным поверхностным зарядом, способным разрушать структуру клеточной мембраны. В дальнейшем планируется создание и исследование олигомерных фосфазенов, содержащих заместители смешанного типа, одни из которых способны обеспечить пониженную токсичность за счёт уменьшения положительного заряда при сохранении высокой гидрофильности, а также улучшенный транспорт итогового полиплекса в клетку.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-01-00001.

Литература:

1. Nyadar P. et al. Biological control of gypsy moth (*Lymantria dispar*): an RNAi-based approach and a case for DNA insecticides // *Arch biol sci (Beogr)*. 2016. Vol. 68, № 3. P. 677–683.
2. Gorlov M.V. et al. A direct synthesis of Cl₃P NSiMe₃ from PCl₅ and hexamethyldisilazane // *Journal of Organometallic Chemistry*. 2016. Vol. 818. P. 82–84.
3. Teasdale I., Brüggemann O. Polyphosphazenes: Multifunctional, Biodegradable Vehicles for Drug and Gene Delivery // *Polymers*. 2013. Vol. 5, № 1. P. 161–187.
4. Luten J. et al. Water-soluble biodegradable cationic polyphosphazenes for gene delivery // *Journal of Controlled Release*. 2003. Vol. 89, № 3. P. 483–497.

ДИФФУЗИОННОЕ ЗАТУХАНИЕ СПИНОВОГО ЭХА И СПИНОВАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ЧАСТИЦЫ, ДВИЖУЩЕЙСЯ В СЛУЧАЙНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Шагвалеев Р.Р., Фаткуллин Н.Ф.

*Институт Физики, Казанский Федеральный Университет**г. Казань, ул. Кремлевская, д. 16а, email shagvaly@yandex.ru*

Различие магнитных восприимчивостей компонент пространственно-неоднородных сред индуцирует случайные вариации магнитного поля в различных точках пространства. Последнее может влиять на измеряемый методом спинового эха коэффициент самодиффузии и порождать дополнительный механизм для спин-решеточной и спин-спиновой релаксации [1-5].

Проведен сравнительный анализ упомянутых эффектов для трех различных типов спада пространства корреляционных функций случайных магнитных полей: гауссового (а), экспоненциального (b) и подобному потенциалу Юкава (с). Соответствующие определения каждой из них представлены ниже.

$$\langle B_z^*(\mathbf{r}(t))B_z^*(\mathbf{r}(0)) \rangle_B = \frac{1}{3} \cdot \langle \mathbf{B}^{*2} \rangle \cdot \exp \left\{ -\frac{(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2}{\xi^2} \right\} \quad \text{a)} \quad ($$

$$\langle B_z^*(\mathbf{r}(t))B_z^*(\mathbf{r}(0)) \rangle_B = \frac{1}{3} \cdot \langle (\mathbf{B}^*)^2 \rangle \cdot \exp \left\{ -\frac{|\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|}{\xi} \right\} \quad \text{b)} \quad ($$

$$\langle B_z^*(\mathbf{r}(t))B_z^*(\mathbf{r}(0)) \rangle_B = \frac{1}{3} \frac{\langle (\mathbf{B}^*)^2 \rangle a_0}{r} \cdot \exp \left\{ -\frac{|\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|}{\xi} \right\} \quad \text{c)} \quad ($$

где $\langle \dots \rangle_B$ – усреднение по всем реализациям случайного магнитного поля, ξ – длина корреляции, a_0 – характерный размер неоднородности среды.

Предполагалось, что пространственные перемещения могут быть описаны гауссовым пропагатором:

$$W(r) = \frac{1}{\left(\frac{2}{3} \pi \langle r^2 \rangle \right)^{3/2}} \cdot \exp \left\{ -\frac{3r^2}{2\langle r^2 \rangle} \right\}$$

где $\langle r^2 \rangle$ – известное среднеквадратичное смещение спинов за время t .

Показано, что влияние случайного магнитного поля на измеряемый коэффициент диффузии при разных соотношениях величин характеристических временных параметров, таких как длина корреляций случайного магнитного поля, средний коэффициент самодиффузии частицы и временные интервалы в последовательностях импульсов ЯМР дает различные результаты. Измеряемый коэффициент самодиффузии может быть как больше, так и меньше истинного. При достаточно сильных внешних магнитных полях частотная зависимость времен спин-решеточной и спин-спиновой релаксаций характеризуется аномальной по сравнению с предсказаниями теории Бломбергена-Парсела-Паунда для диполь-дипольного механизма релаксации. Детали этих различий отражают характер спада пространственной двухточечной корреляционной функции случайного поля и особенности диффузии спина в неоднородной среде.

[1] Callaghan P. T. Translational dynamics and magnetic resonance: principles of pulsed gradient spin echo NMR. – Oxford University Press, 2011.

[2] Valiullin R. (ed.). Diffusion NMR of Confined Systems: Fluid Transport in Porous Solids and Heterogeneous Materials. – Royal Society of Chemistry, 2016. – Т. 9.

[3] Fatkullin N. F. Spin relaxation and diffusional damping of the spin-echo amplitude of a particle moving in a random Gaussian magnetic field //Zh. Eksp. Teor. Fiz. – 1992. – Т. 101. – С. 1561-1571.

[4] Audoly B. et al. Correlation functions for inhomogeneous magnetic field in random media with application to a dense random pack of spheres //Journal of Magnetic Resonance. – 2003. – Т. 164. – №. 1. – С. 154-159.

[5] Vasenkov S. et al. Determination of genuine diffusivities in heterogeneous media using stimulated echo pulsed field gradient NMR //Journal of Magnetic Resonance. – 2001. – Т. 149. – №. 2. – С. 228-233.

СЛАБАЯ ОБЛАСТЬ В ДИФфуЗИОННОЙ ЗОНЕ ЭПОКСИДНЫЙ
ПОЛИМЕР - ПОЛИЭФИРСУЛЬФОН

Шапагин А.В., Алиев А.Д., Чалых А.Е.

Институт физической химии и электрохимии

им. А.Н. Фрумкина РАН

г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, email shapagin@mail.ru

Для получения композиционных материалов, модифицированных термoplastичными жесткоцепными волокнами, с высокой прочностью на межфазной границе волокно-связующее, можно создать технологические условия формирования диффузионной области термопласт – реактопласт с последующим ее отверждением. Данная работа была направлена на изучение межфазной диффузионной зоны волокно – связующее для выявления принципов формирования в ней слабой области, по которой будет происходить разрушение композиции.

Целью работы было изучение растворимости исходных компонентов, формирования диффузионной зоны, структурообразования на межфазной границе и выявление слабой области в диффузионной зоне эпоксиполиэфирсульфоновых отвержденных систем.

Объекты исследования: эпоксидный олигомер (ЭО) ЭД-20; полиэфирсульфон (ПЭСФ) с молекулярной массой 34000 г/моль; отвердитель диаминодифенилсульфон (ДДС) с температурой отверждения 180 °С.

Методом оптической интерферометрии (ОДА-2, Россия) изучены диффузионные зоны в системе ПЭСФ – ЭО. Построены диаграммы фазовых состояний эпоксидного олигомера с полиэфирсульфоном исходных и отвержденных смесей. Установлено, что система ПЭСФ – ЭД-20 относится к классу систем с аморфным расслоением и характеризуется нижней критической температурой смешения. Кинетические исследования диффузионной зоны исходных компонентов показали, что при температуре 180 °С фазовые частицы, сформировавшиеся по обе стороны от фазовой границы со временем, растворяются, при этом концентрационный скачок на фазовой границе сохраняется.

Методом электронной сканирующей микроскопии (Jeol JSM-U3, Япония) изучена фазовая структура в диффузионных зонах отвержденных систем. Методом рентгеноспектрального микроанализа (Eutex, Германия) идентифицирован концентрационный скачок в области концентраций близкой к чистому ПЭСФ. Установлено, что величина концентрационного скачка и ширина области диффузионной зоны, характеризуемая скачком концентрации при ее формировании, определяются температурой выдержки системы на стадии взаимодиффузии. Получена информация для прогнозирования локализации трещины при приложении механических полей к отвержденной градиентной системе ПЭСФ – ЭД-20+ДДС.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (номер проекта 20-03-00722).

УДК 666.11.01

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОДЛОЖКИ НА ОСНОВЕ
ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ С НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА ДЛЯ
СПЕКТРОСКОПИИ ГКР

Шахгильдян Г.Ю., Черевута О.С., Михайлов А.А.,

Липатьев А.С., Сигаев В.Н.

Российский химико-технологический университет

им. Д.И. Менделеева

г. Москва, Миусская пл., д. 9, email georgiy.shahgildyan@gmail.com

Возможность детектирования и идентификации следовых количеств молекул, в том числе биомолекул, востребована во многих аналитических методиках для применений в медицине, криминалистики и других областях. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света является универсальной исследовательской методикой, предоставляющей богатую спектральную информацию о молекулярной структуре объекта с микронным пространственным разрешением. При использовании эффекта гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР), удастся получить большое усиление сигнала с молекул, что делает возможным детектирование неизвестных веществ с высокой чувствительностью.

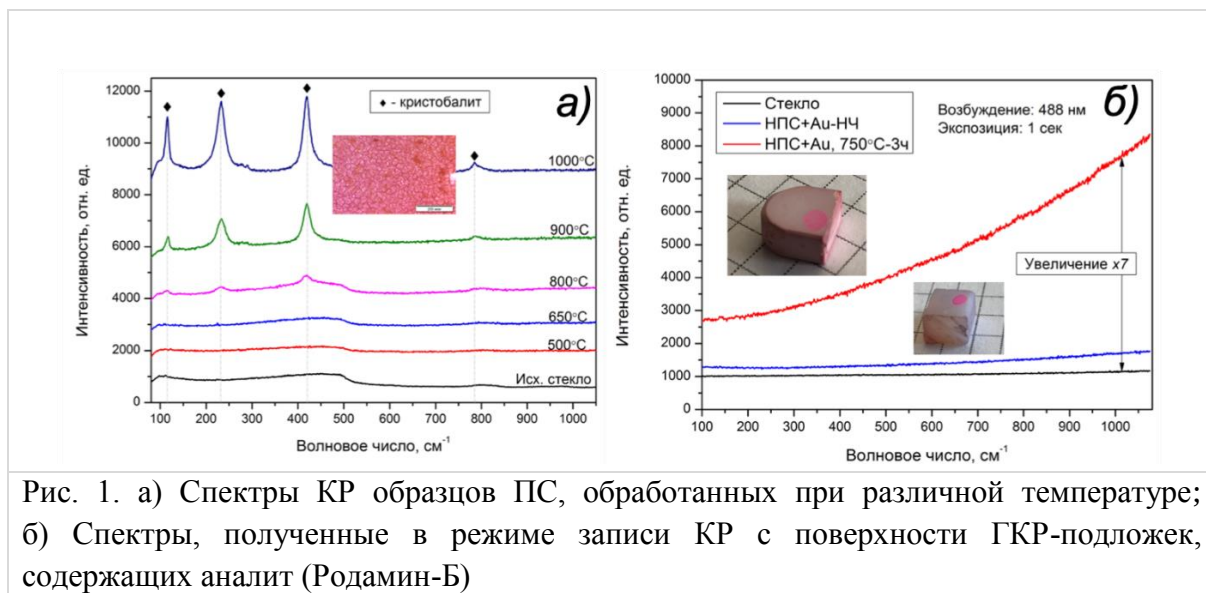
Принцип действия подложек для ГКР основан главным образом на усилении амплитуды электромагнитного поля вблизи искривленных и наноструктурированных поверхностей благородных металлов. Усиление поля наблюдается на острых краях металлической поверхности, на отдельных либо агрегированных металлических наночастицах, на наноструктурированных металлических поверхностях. Согласно сложившемуся представлению об электромагнитном механизме ГКР, усиление обусловлено плазмонным откликом металлической наноструктуры и локализовано в ее приповерхностной зоне.

На сегодняшний день исследуется большое количество различных подложек с использованием благородных металлов в форме наночастиц, островковых пленок и др., которые внедряются в различные матрицы-подложки – полимеры, керамику, кристаллы, стекла, бумагу. Помимо эффективности усиления сигнала КР важным требованием для ГКР-подложек является возможность их многократного использования и невысокая стоимость производства. Большинство текущих способов изготовления таких подложек не предполагают возможность повторного использования, а методы нанесения наночастиц часто сопряжены со

сложными и дорогостоящими технологиями. В этой связи в данной работы мы рассмотрели возможность использования пористого стекла, пропитанного наночастицами золота, для использования в качестве ГКР-подложки.

Пористое стекло (ПС) представляет собой продукт химического травления фазового разделенного натриеборосиликатного стекла (НБС). Структура ПС образована силикатным каркасом и большим количеством пор, размеры которых могут варьироваться от 2-10 нм до 100-200 нм в зависимости от условий химической обработки. Благодаря своей структуре ПС химически и термически стойко, а разветвленная пористая структура позволяет функционализировать ПС различными наполнителями.

В данной работе мы использовали ПС, полученное по стандартной технологии травления образцов НБС в растворе H_2SO_4 в ультразвуковой ванне в течение суток при постоянной температуре $80^\circ C$. Полученные образцы ПС размером в среднем $10 \times 10 \times 5$ мм были помещены в $0,1M$ водный раствор $HAuCl_4$ на срок 5 суток. По истечению этого времени образцы были просушены на воздухе и обработаны в лабораторной печи при температурах в диапазоне $500-1000^\circ C$ в течение 3 ч для формирования наночастиц золота в поровом пространстве. Также, один из образцов ПС после синтеза был пропитан в растворе наночастиц золота со средним размером 5 нм и не подвергался дальнейшей температурной обработке.



На спектрах КР (рис. 1а) видно, что с увеличением температуры обработки образцов ПС выше $800^\circ C$ происходит поверхностная кристаллизация образцов. Дальнейшее повышение температуры ведет к формированию на поверхности кристаллов кристобалита, что связано с перекристаллизацией силикатной фазы ПС. Наличие кристаллической фазы

может негативно влиять на работу ГКР-подложек, в то же время, желательно использовать подложки с максимальной температурной обработкой, в силу больших размеров наночастиц золота, формируемы в порах. Поэтому для дальнейшей работы по изучению усиления сигнала аналита были выбраны образцы ПС после обработки при 750°C и ПС, пропитанное наночастицами.

В качестве аналита в работе использовался раствор Родамина-Б. Капли раствора были помещены на ПС подложки, а также на подложку из покровного стекла. На рис. 1б видно, что интенсивность сигнала от образца ПС после термообработки в 7 раз превышает сигнал образца сравнения. Спектры КР в работе зафиксировать не удалось, из-за сильной люминесценции аналита. Тем не менее, полученные данные говорят о перспективности использования ПС для создания недорогих, многоразовых ГКР-подложек.

Работы выполнены при поддержке Гранта Президента РФ для молодых ученых кандидатов наук №МК-1194.2020.3.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НОВЫХ ПОРИСТЫХ СОРБЕНТОВ НА
ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Щербина А.А.^{1,2}, Артюхов А.А.¹, Штильман М.И.¹, Чалых А.Е.²

¹ *Российский химико-технологический университет имени
Д.И.Менделеева, г. Москва, Миусская пл., д. 9; e-mail: asherbina@muctr.ru*

² *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, г. Москва, Ленинский просп., д. 3, к. 4*

Обеззараживание воздуха в различных помещениях является важной задачей, решаемой в различных областях на границе медицинских, гигиенических, санитарно-эпидемиологических, материаловедческих и технологических подходов.

Особенно остро стоит вопрос обеззараживания воздуха замкнутых пространств, в которых люди пребывают достаточно длительное время. В первую очередь это относится к космическим аппаратам, таким как Международная космическая станция (МКС), где общий объем воздуха ограничен и не может быстро заменяться путем принудительной внешней вентиляции.

В настоящее время наиболее распространенными подходами к обеззараживанию воздуха являются химические и физические методы. К химическим методам можно отнести использование бактерицидных аэрозолей, фотокаталитическое воздействие на микроорганизмы, озонирование. К физическим же методам относят УФ-облучение, воздействие электрических полей, фильтрацию. Все описанные методы, за исключением физической фильтрации, имеют ряд особенностей, которые делают их использование невозможным в замкнутых пространствах.

В связи с этим, мы поставили перед собой задачу создать новые композитные фильтрующие системы для обеззараживания воздуха с биodeградируемыми компонентами на основе пористых полимерных матриц. Данные системы должны обеспечить многократный контакт воздушной массы с формируемой в них биоцидной поверхностью, предназначенной для обеззараживания.

На первом этапе работы нами разработаны методики приготовления пористых криогелей ПВС и оценена морфология поверхности полученных образцов.

Образцы готовили по следующей методике: к раствору ПВС ($M_w = 165$ кДа) с концентрациями от 1 до 10 г/100мл добавляли персульфат аммония в количестве от 2,5 до 15 мас. % (от массы полимера). Раствор замораживали в криостате со скоростью не более 5 К/мин и выдерживали при температуре 253К в течение 1-1,5 часа, после чего помещали в лиофильную сушку. Высушенные образцы переносили в термошкаф и выдерживали при температурах от 353 до 373 К в течение от 15 мин до 2 час.

Пористую структуру образцов криогелей ПВС исследовали методом сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа на микроскопе JSM-U3 (Jeol, Япония), снабженным спектрометром энергетической дисперсии WINEDEX (Германия). Исследовали торцевые поверхности срезов, полученных с помощью микротомы. Типичные структурно-морфологические картины для системы, сформированной в соответствии с технологией синтеза, представлены далее. Установлено, что метод рентгеноспектрального электроннозондового микроанализа анализа может быть использован для количественного элементного анализа пористых сорбентов, полученных на основе ПВС.

Пористая структура образца, представлена на рисунке 1, характеризуется бимодальным распределением сквозных пор по размерам. Крупные поры имеют средний размер ~ 30 мкм, микропоры – $3\div 5$ мкм в поперечном диаметре. Стенки пор образованы ламеллами ПВС, толщина которых составляет $\sim 0,5\text{--}1,0$ мкм. Поры, расположенные в объеме образца, имеют бутылкообразную форму. Часть пор с морфологической точки зрения являются щелями, расположенными между ламеллами. В целом, все поры связаны между собой и характеризуются достаточно сложной геометрией, что свидетельствует о ступенчатом механизме фазового распада раствора ПВС при криогенном замораживании.

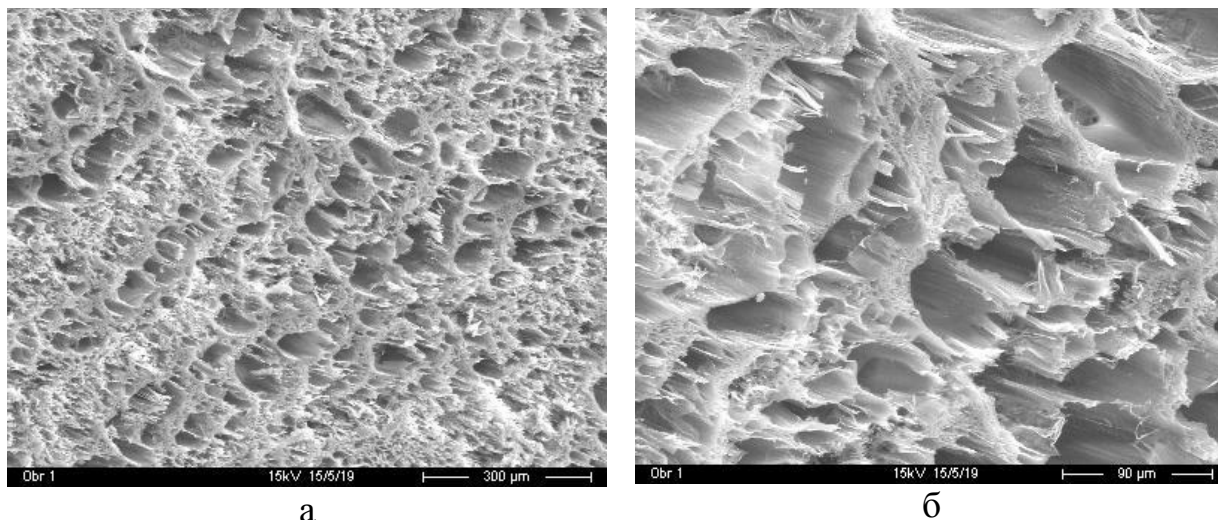


Рисунок 1 – Микрофотографии пористой структуры торцевого среза образца криогеля ПВС.

На следующем этапе работы планируется исследовать влияние наночастиц серебра, вводимых в пористый гель поливинилового спирта, оценить влияния количества введенного биоцида на свойства получаемого пористого гидрогеля, а также проанализировать распределения наночастиц серебра в массе гидрогеля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-29-18039.

УДК 539.3:539.6:541.66:541.68

МОДИФИКАЦИЯ СЕТКИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЗАЦЕПЛЕНИЙ В НОВЫХ
ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТАХ С РЕГУЛИРУЕМЫМИ ФИЗИКО-
МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ И СТРУКТУРОЙ

Щербина М.А., Чвалун С.Н.

Институт синтетических полимерных материалов

им. Н.С. Ениколопова РАН,

117393 г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 70, e-mail shcherbina@ispm.ru

Работа посвящена фундаментальной проблеме современного материаловедения – развитию научных принципов создания и модификации новых эластомерных материалов с регулируемой молекулярной структурой (молекулярная масса, состав, стереорегулярность) и физико-механическими характеристиками, установлению взаимосвязи между структурой и свойствами полимеров. Особое внимание уделено структурным и термодинамическим аспектам перехода пластик–эластомер в широком диапазоне условий для разработки материалов. Нами разработан комплексный подход к исследованию таких материалов, включающий рентгеновское рассеяние в больших и малых углах, дифференциальную сканирующую калориметрию, получение истинных кривых деформация–напряжение и их интерпретацию на основе негауссовых теоретических подходов – модели предельной растяжимости Хаварда-Текерея, а также скользящих углов сетки молекулярных зацеплений Дои и Эдвардса. В качестве объектов исследования использовали полипропилен различной степени изотактичности, полиэтилен и сополимеры этилена с октеном варьируемой плотности.

Применение упомянутых моделей позволяет не только качественно описывать механическое поведение частично кристаллических полимеров, но и определять роль тех или иных дефектов в механическом и теплофизическом поведении системы. В результате проведенных исследований получены новые данные о механизме и специфике деформационного поведения термоэластопластичных материалов, что позволяет давать научно обоснованные рекомендации по направленному изменению их характеристик, а также пополнить общие представления о взаимосвязи между структурой и свойствами полимерных систем. Возможность сравнительно дешевой модификации современных крупнотоннажных и широко распространенных полимеров (полиэтилен, полипропилен, резины) введением небольшого количества добавок, значительно повышающих механические и теплофизические свойства материала и, соответственно, качество промышленного продукта обеспечивает актуальность представленного подхода для широкого ряда коммерческих применений.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№19-13-00391)

УДК 677.467

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ГИДРОДИНАМИКИ В ПРОЕКТИРОВАНИИ ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ РАСТВОРЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛЮЗЫ В 4-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДЕ

Бубнов М.А.^{1,2}, Сиротин И.С.¹, Онучин Д.В.¹, Горлов М.В.¹, Тупиков
А.С.¹, Мягков К.А.^{1,3}, Еремин В.Б.^{1,4}, Пятаков Ю.А.^{1,4}, Щербина А.А.¹

¹РХТУ им. Д.И. Менделеева

²ИМАШ РАН им. А.А.Благодатова

³ПАО Опытнo-конструкторское бюро им. А. Люльки – филиал ОДК-
Уфимского моторостроительного производственного объединения

⁴ВНИИ автоматики им.Н.Л.Духова

г. Москва, Миусская пл., д. 9, email isirotin@muctr.ru

Лиоцельный процесс получения гидратцеллюлозных нитей – современная, экологичная и ресурсосберегающая альтернатива морально и технологически устаревшего вискозного процесса. В настоящее время в мире производится 300 тыс. тонн текстильного лиоцельного волокна. В России до сих пор не налажено производство волокна по лиоцельной технологии.

Одним из барьеров к созданию отечественного производства лиоцельного волокна является необходимость использования нестандартного оборудования на стадии образования растворов целлюлозы в ММО и из-за их очень высокой вязкости, длительности и высоких энергетических затрат процесса. Диссольвер в лиоцельном процессе выполняет одновременно функцию экструдера и тонкопленочного растворителя, так как растворение целлюлозы происходит при удалении избыточной влаги из системы. Компаниями Buss, LIST, Lenzing разработаны собственные варианты аппаратного оформления процесса растворения.

В нашей работе был выбран одновальный горизонтальный диссольвер с собственным дизайном ротора и лопаток (рис.1). Для определения геометрических параметров и последующего прочностного расчета рабочего элемента диссольвера помощью двумерного физико-математического моделирования исследовалось поведение продукта при перемешивании и дегазации в последней трети установки диссольвера. Вязкость продукта варьировали в пределах от 1 до 100 Па*с/м². Поскольку расчеты производились в двумерном плоском сечении, речь идет о погонной вязкости на единицу площади контакта. Принимая допущение о равномерном контакте по ширине лопатки в 100мм и установленной конструктивно высоте ножа в 10 мм, для площади контакта в 1000 мм² данные значения соответствовали диапазону истинной кинематической вязкости 1000 – 100 000 Па*с.

Решение было выполнено методом конечных объемов (VOF – volume of fluid) [1] методами вычислительной гидродинамики (Computational Fluid Dynamics) с применением модели пристеночной турбулентности SST k-omega [2-4].

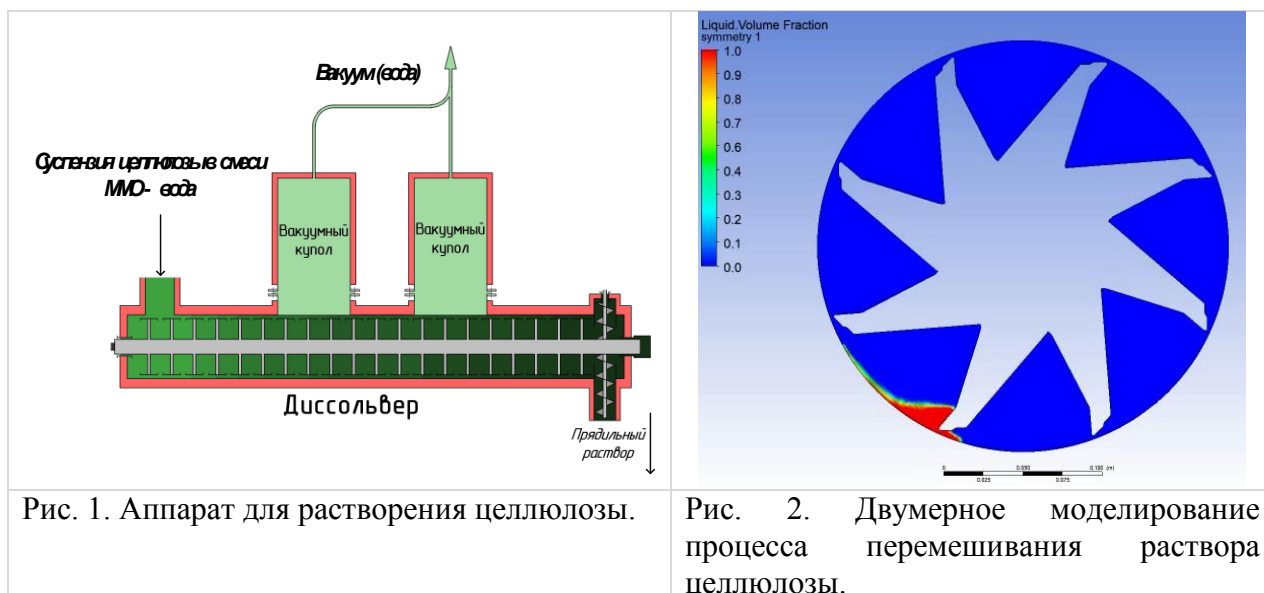


Рис. 1. Аппарат для растворения целлюлозы.

Рис. 2. Двумерное моделирование процесса перемешивания раствора целлюлозы.

Для упрощения расчетов было введено допущение о фактической несжимаемости потока. На первом этапе исследовались 3 варианта конструктивного исполнения перемешивающего вала с 4, 6 и 8 лопатками, оснащенными ножами для врезания в вязкий продукт, 3 варианта вязкостей, изменяемых в логарифмическом масштабе ($1, 10$ и $100 \text{ Па}\cdot\text{с}/\text{м}^2$) и 2 варианта угловой скорости вращения – $0,6$ и 6 оборотов в минуту. Пример модели приведен на рис. 2. Также было выполнено дополнительное исследование сеточной сходимости на сетках от 20 до 100 тысяч конечных объемов с введением от 2 до 10 элементов по толщине зазора, принятой в первом приближении постоянной и равной $2,3 \text{ мм}$. Данное значение было выбрано по результатам предварительной конструктивной проработки. Влияние величины зазора, как и теплопроводности стенок диссольтвера и лопаток, является предметом дальнейших исследований.

Целью расчетов на первом этапе было установление непротиворечивой физической картины растекания продукта при перемешивании с учетом сил инерции, вязкости и адгезионно/когезионных сил. На рис.2. представлен внешний вид данной физической картины для вязкости в $10000 \text{ Па}\cdot\text{с}$ и угловой скорости перемешивания $0,01 \text{ об}/\text{с}$.

Список литературы

1. Флетчер К. Вычислительные методы в динамике жидкости. – М.: Мир, 1991, Т.1. 502с., Т.2. 552с.
2. Смирнов П.Е. Тестирование одно- и двухпараметрических моделей турбулентности на трехмерной задаче, типичной для организации пленочного охлаждения // В кн.: Проблемы газодинамики и тепломассообмена в энергетических установках. Тр. XIV школы-семинара под руководством акад. А.И. Леонтьева, Рыбинск, 26-30 мая 2003г. – М.: МЭИ, 2003, Т.1, 462с., с.125-128.
3. Chien K.Y. Predictions of channel and boundary-layer flows with a lowReynolds-number turbulence model // AIAA Journal, 1982, Vol.20, No.1, pp.33-38.
4. ANSYS Fluent Users Guide v2020R1. ANSYS Inc, 2020.

УДК 678.072

ПРЕДСКАЗАТЕЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ
И СОПОЛИМЕРОВ ЭПОКСИДОВ И БЕНЗОКСАЗИНОВ В BIOVIA
MATERIALS STUDIOСиротин И.С., Борносуз Н.В., Воробьева В.В., Тарасов И.В., Горлов
М.В., Онучин Д.В.*РХТУ им. Д.И. Менделеева**г. Москва, Миусская пл., д. 9, email isirotin@muctr.ru*

Разработка новых материалов предполагает обширную экспериментальную работу и испытания в различных условиях. Синтез полимеров с заданными свойствами является сложной задачей, которая часто требует значительного времени и ресурсов. Возможность прогнозировать свойства новых материалов имеет большое значение, поскольку она позволяет определять и корректировать направление исследований и ускоряет цикл разработки.

Предсказательное моделирование и расчет физических свойств полимеров в настоящее время перестало быть сугубо теоретической областью науки о полимерах и все чаще применяется для решения прикладных задач не только научными организациями и университетами, но и коммерческими организациями. Данный раздел науки о высокомолекулярных соединениях позволяет предсказывать физические и химические свойства полимеров исходя только из знания их химического строения.

В настоящее время расчеты методом молекулярной динамики производятся с использованием разнообразного специализированного программного обеспечения. В настоящей работе использовали BIOVIA Materials Studio.

Детальный атомистический подход (молекулярная динамика) к прогнозированию свойств полимера очень привлекателен в долгосрочной перспективе, однако эти моделирования требуют дорогостоящего вычислительного времени для получения практически полезных результатов и все еще плохо подходят для термореактивных систем. В настоящей работе рассмотрена практика получения трехмерной модели элементарной ячейки с периодическими граничными условиями термореактивных полимеров на основе бензоксазинов, систем эпексид-амин и эпексид-бензоксазин и определение температуры стеклования и механических свойств полученного полимера (рис. 1). Разработанный подход также позволяет регулировать конверсию мономеров и определять зависимость свойств от конверсии.

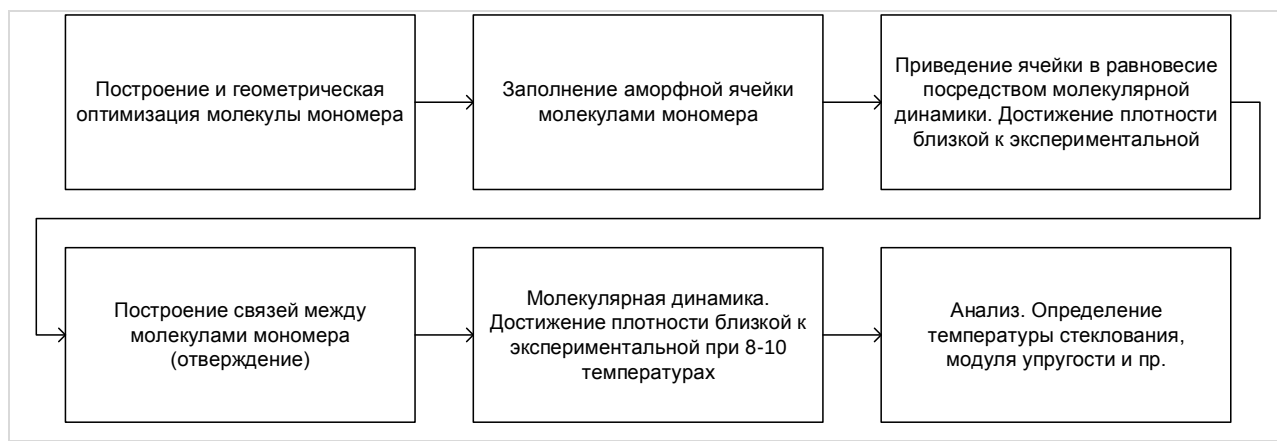


Рис. 1. Процедура расчета свойств термореактивного материала методом молекулярной динамики в программной среде BIOVIA Materials Studio.

Сопоставление расчетных и экспериментальных величин показало удовлетворительную точность (ошибка не превышает 5-10%), что является удовлетворительным результатом, особенно для абсолютно новых, неописанных мономеров и полимеров на их основе и позволяет сделать предварительный вывод о целесообразности синтеза этих новых полимеров и проведения натурных экспериментов по определению их свойств.

Так, например, для системы «диглицидиловый эфир бисфенола F»-«диаминидифенилметан» температура стеклования полимера при конверсии мономеров 59, 76 и 87% составила 440, 455 и 480 К (168, 182 и 207 °С) соответственно, что удовлетворительно согласуется с реальными системами. Рассчитанные температуры стеклования полибензоксазинов на основе мономеров ВА-а, ВF-а, Р-d и Р-q составили 166, 171, 205 и 195, а экспериментальные 168, 173, 195 и 190 соответственно.

Установлено, что для молекулярно-динамических симуляций наилучший результат можно получить с использованием силовых полей COMPASSII и COMPASSIII.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках соглашения 075-15-2019-1698. Уникальный идентификатор проекта RFMEFI60419X0231.

УДК 678.742.2

АДГЕЗИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ
ЭТИЛЕНАСтоянов О.В., Старостина И.А., Темникова Н.Е., Софьина С.Ю.,
Русанова С.Н.*Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования Казанский национальный
исследовательский технологический университет».
г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68, email ov_stoyanov@mail.ru*

Для защиты нефтепроводов, водопроводов и газопроводов применяют антикоррозионные покрытия на основе полимеров. Для нанесения покрытия используют напыление, экструзия, а также их комбинацию. Наибольшее распространение получили трехслойные полимерные покрытия, состоящие из эпоксидного праймера, внешнего защитного слоя и промежуточного слоя адгезионной композиции. Каждый слой выполняет свою функцию: наружный – защищает от механических и химических воздействий, изготавливается из химически стойких полимеров (полиэтилен); слой адгезива – улучшает сцепление между внешним покрытием и праймером, обеспечивая целостность покрытия.

При эксплуатации магистральных газо- и нефтепроводов отдельные участки трубопровода разогреваются до 60°C. Из-за чего снижается адгезионная и когезионная прочность системы, что требует необходимости в создании теплостойких покрытий. На данный момент не существует отечественных аналогов покрытий, сохраняющих адгезионную прочность при данной температуре. Перспективным решением может стать покрытие, состоящее из ПЭНД и СЭВА.

В настоящее время в качестве клеящего подслоя в практике антикоррозионной защиты стальных трубопроводов применяют сополимеры этилена с винилацетатом, малеинизированный полиэтилен, композиции на основе полиэтилена и сэвилена. В последние годы ассортимент сополимеров этилена с мономерами, имеющими в своей структуре полярные группы существенно расширился. Химическая промышленность выпускает двойные сополимеры этилена с метил-, этил- или бутилакрилатом, тройные сополимеры этилен/ акрилат/малеиновый ангидрид а также этилен/метилакрилат/глицидилметакрилат, обладающие хорошей адгезией к различным субстратам.

Для расширения ассортимента полимерных адгезивов представляет интерес использование некоторых двойных и тройных сополимеров этилена

с акрилатами в качестве компонента полиолефиновых композиций адгезионного назначения.

В качестве компонентов такой смеси использовались сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА 11104-030), сополимеры этилена с акрилатными сополимерами.

Испытания прочности адгезионного контакта смесей СЭВА с акрилатными сополимерами к стали показали, что эти композиции имеют значительное (в 1,6 - 4,8 раза) превышение показателей над аддитивными значениями. Что делает их перспективными для использования в качестве адгезивов при изоляции труб, подверженных атмосферному воздействию.

УДК 547.995.12

СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРИМОГО СОПОЛИМЕРА ХИТОЗАНА С
АРАБИНОГАЛАКТАНОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО
ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ

Попырина Т.Н., Иванов П.Л., Демина Т.С., Аكوпова Т.А.

*Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова РАН, г.Москва, ул. Профсоюзная, д.70
tanjapopyrina@yandex.ru*

Хитозан – нетоксичный, биоразлагаемый и биологически совместимый полисахарид, состоящий из звеньев глюкозамина и N-ацетилглюкозамина, соединенных 1,4-β-гликозидными связями. Производные хитозана, наравне с ним самим, обладают широким спектром биологических свойств, которые позволяют использовать их в биомедицине и фармацевтике. Хитозан, в особенности частицы с низкой молекулярной массой, может проникать через клеточную стенку бактерии, соединяясь с ДНК и ингибируя синтез мРНК и транскрипцию ДНК. Частицы хитозана с высокой молекулярной массой могут взаимодействовать с клеточной поверхностью и, следовательно, изменять проницаемость клетки или, наоборот, образовывать непроницаемый слой вокруг нее, что определяет перспективность использования хитозана для систем адресной доставки лекарств. Важным фактором является изменение химической структуры хитозана для регулирования существующих и придания ему новых свойств. Именно синтез с таким природным полимером, как арабиногалактан, обладающим хорошей водорастворимостью, высокой биологической активностью, а также высокой мембранностью, благодаря которой есть возможность применять его для повышения всасываемости лекарственных средств, позволит улучшить свойства хитозана.

Целью работы являлся синтез водорастворимого сополимера хитозана с арабиногалактаном и исследование его пленкообразующих свойств.

Синтез сополимера хитозана с арабиногалактаном (АГ) проводили методом твердофазного реакционного смешения компонентов в двухшнековом экструдере Berstorff ZE–40 (Германия). Использовали хитозан с ММ 350 кДа, СА 20% и арабиногалактан с ММ 17 кДа. Для получения хитозана готовили смесь хитина и NaOH в равном массовом соотношении и проводили обработку при 160 °С и скорости вращения шнеков 60 об/мин в отсутствие жидкой дисперсионной среды и времени обработки 30 мин. Обработку смесей хитозана с АГ проводили при температуре 50-70 °С и

скорости вращения шнеков 60 об/мин в отсутствие жидкой дисперсионной среды и времени обработки 30 мин. Для получения образцов смесей хитозана с АГ использовали как очищенный хитозан (итоговый сополимер АГХ), так и полупродукт, полученный сразу после приготовления хитозана щелочным дезацетилированием хитина и не выделенный из реакционной смеси (итоговый сополимер АГХщ). Продукты реакционного смешения очищали от низкомолекулярных веществ с помощью диализа, фракционировали в водных средах с разной рН и сушили лиофильно. Весовым методом и качественной реакцией на наличие первичных аминогрупп обнаружено образование фракций привитых сополимеров в полученных смесевых образцах. дополнительная обработка ультразвуком при 22.7 кГц в течение 3 мин суспензий полученных образцов приводит к увеличению выхода растворимых в нейтральных водных средах фракций по сравнению со стандартными условиями растворения. Установлено, что относительно низкомолекулярный полисахарид арабиногалактан обладает плохими пленкообразующими свойствами, тогда как все плёнки, содержащие до 50% арабиногалактана и хитозан, независимо от его молекулярной массы демонстрировали хорошие механические свойства, были визуально прозрачны и обладали однородной структурой.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-53-45048.

УДК: 54.057

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ БИОСОВМЕСТИВЫХ СОПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫКиляшова Л.А.¹, Хайбуллин З.И.², Иванов П.Л.²,
Демина Т.С.², Акопова Т.А.²*1 – Московский авиационный институт (национальный
исследовательский университет), Москва, Россия,**2 – Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.
Ениколопова РАН, Москва, Россия.**lyuba-97@mail.ru*

Хитозан является нетоксичным биосовместимым полимером, содержащим в своем составе N-ацетилглюкозаминовые и глюкозаминовые звенья. Отличительные свойства хитозана – способность к комплексообразованию, так как он является катионом; мукоадгезивность, что делает его применимым в областях создания и доставки лекарств через слизистые оболочки тела; биосовместимость и способность к биodeградации, что определяет возможность его применения в различных областях биомедицины. Использование хитозана и формирование материалов на его основе в большинстве случаев требует его растворения, но традиционным для него растворителем являются кислые водные среды, что не всегда приемлемо для медицины. Модифицирование химической структуры хитозана позволяет придать ему растворимость в нейтральных водных средах и расширить возможности его применения для создания систем доставки лекарств. Целью данной работы является синтез водорастворимых сополимеров хитозана и гидроксипропилцеллюлозы (ГЭЦ) с помощью механохимического подхода.

Сополимеры получали методом твердофазного реакционного смешения хитозана (ММ 80 кДа и СД 0.85) и гидроксипропилцеллюлозы (ММ 90 кДа) в промышленном двухшнековом экструдере марки «Berstorff», с диаметром шнеков 40 мм, при температуре 50 °С. Образцы отличались соотношением хитозан/ГЭЦ в реакционной смеси, а также добавлением NaOH. После синтеза образцы очищали от щелочи, фракционировали в водных средах с различным рН и исследовали с помощью ИК-спектроскопии, элементного анализа, динамического лазерного светорассеяния. В зависимости от условий синтеза образцы содержали 43-78 мас.% растворимой в дистиллированной воде фракции, содержащей до 18 мас.% звеньев хитозана. Взаимодействие ГЭЦ с хитозаном вероятно протекает с образованием альдиминовых связей при взаимодействии концевых звеньев ГЭЦ в альдегидной форме и аминогрупп хитозана. Способность синтезированных сополимеров к растворению в водных средах обеспечивает возможность использования их в качестве макромолекулярных платформ для создания новых лекарственных форм.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-53-45048.

ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА 1',3'-ДИГИДРО-3',3'-ДИМЕТИЛ-6-
НИТРО-1'-ОКТАДЕЦИЛ-[1-БЕНЗОПИРАН-2,2'-ИНДОЛ]-8-МЕТИЛ
ПИРИДИНИЙ ХЛОРИДА В МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА И ПЛЕНКАХ НА
ТВЕРДОЙ ПОДЛОЖКЕ.¹

Коряко Н.Е.^{1,2}, Любимов А.В.³, Зайченко Н.Л.³, Арсланов В.В.¹,
Райтман О.А.^{1,2}

¹*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Миусская пл., д.9*

²*ИФХЭ РАН, Москва, Ленинский пр-т, д.31, корп.4*

³*ИХФ РАН, Москва, Россия*

E-mail: rightman@muctr.ru

В настоящее время высокий интерес к фотохромным соединениям обусловлен широкими возможностями их практического применения, например, в устройствах записи и обработки информации. В то же время развиваются другие потенциально значимые области использования функциональных материалов, такие как преобразование солнечной энергии, разработка хемосенсорных систем, систем снижения заметности, маскировочной одежды и покрытий, автоматически меняющих окраску в зависимости от интенсивности солнечного излучения и др.

К одним из наиболее перспективных и широко изучаемых классов органических фотохромов относятся спиропираны и их производные, обладающие узкой полосой поглощения, высокой термической стабильностью, и проявляющие фотохромизм в растворах, полимерных матрицах и адсорбционных слоях. Большинство известных спиросоединений обладают положительной фотореакцией, то есть под действием УФ света обратимо переходят в окрашенную форму, что сопровождается появлением и ростом полосы поглощения в видимой области. Однако меньше внимания уделяется синтезу и исследованию свойств оптически активных молекул с отрицательным фотохромизмом, заключающемся в исчезновении окраски под действием видимого света и ее восстановлении в темноте. В то же время для применения большинства фотоактивных соединений в качестве рабочих элементов устройств молекулярной электроники необходимо обеспечить закрепление молекул на твердых подложках с сохранением их функциональных свойств. Одним из наиболее перспективных методов получения планарных структур является метод монологов Ленгмюра и техника Ленгмюра-Блоджетт, которые обеспечивают возможность контролировать толщину пленки и ориентацию молекул в слоях. Однако в связи с определенными трудностями, возникающими при синтезе дифильных отрицательных фотохромов, их количество невелико, а свойства в монослоях до сих пор остаются малоизученными. В настоящей работе представлены результаты исследования физико-химических свойств 1',3'-дигидро-3',3'-диметил-6-нитро-1'-октадецил-[1-бензопиран-2,2'-индол]-8-метил пиридиний

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-01131_a

хлорида (SP2) на границе раздела воздух/вода и в пленках на твердых подложках. На основании анализа данных изотерм сжатия установлено, что отрицательный спиропиран сохраняет фоточувствительность при переходе из растворенного в двумерное упорядоченное состояние. Показано, что SP2 формирует стабильный истинный монослой. Выявлено, что SP2 сохраняет свои фотохромные свойства при его нанесении на твердую подложку с помощью техники Ленгмюра-Блоджетт. Полученные результаты свидетельствуют о широких перспективах использования отрицательных фотохромов в качестве рабочих элементов молекулярных механизмов и оптических устройств.

ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ БАЗАЛЬТОПЛАСТИКОВ

Орлов М.А., Поликарпова И.А., Калинин А.Н., Богачёв В.В.

ФГБОУ ВО «МГТУ им. Н.Э. Баумана»

г. Москва, 2-я Бауманская ул., 5/1, email: oma@emtc.ru

Базальтопластики успешно конкурируют с изделиями из металла, превосходя их по коррозионной стойкости и ряду других характеристик. В настоящей работе рассмотрено влияние поверхностной плотности армирующей ткани и методов изготовления на трещиностойкость, прочность при растяжении, сжатии и изгибе базальтопластиков, изучена связь структуры и их физико-механических свойств, обсуждены механизмы разрушения.

Образцы базальтопластиков на основе получали пропиткой под давлением, вакуумной пропиткой, прессованием и пултрузией. В качестве связующих применяли эпоксидные олигомеры, которые отверждали аминами и ангидридами. Армирующими наполнителями служили базальтовые ткани (ООО «Каменный век») с разной поверхностной плотностью (таблица 1) и директ ровинг НРБ-14-400.

Таблица 1. Характеристики армирующих тканей

Марка ткани	Поверхностная плотность, г/м ²	Тип плетения
ТБК-100	210	Полотняное
В-UD-380	380	Однонаправленная ткань 0-90
В-UD-1010	1010	Однонаправленная ткань 0-90

Показано, что для материалов, полученных прессованием, характерна плотная упаковка слоев армирующих наполнителей. При прессовании жгуты базальтовых тканей В-UD-38 и В-UD-1010 профилируются под действием приложенного давления, матрица практически отсутствует между слоями. При этом в местах перекрещивания жгутов наблюдаются участки, обогащенные матрицей. При прессовании базальтопластиков на основе менее плотной ткани ТБК-100 средние слои пластины обогащены матрицей. Вероятно, при прессовании пакета пропитанной ткани лишнее связующее не может пройти сквозь плотные слои и остается внутри, образуя довольно толстые прослойки матрицы. Для прессованных материалов показано, что прочность при растяжении, сжатии и изгибе практически не меняется, а колебание полученных значений носит случайный характер. Также было отмечено, что с ростом плотности армирующего наполнителя увеличивается трещиностойкость. Рост трещиностойкости, вероятно, связан с тем, что в объемах матрицы, расположенных в местах перекрещивания нитей, матрица способна реализовать свою деформативность больше, чем в стесненных условиях.

Для базальтопластиков, полученных методом РТМ, также наблюдалась организованная ориентированная структура армирования, профилирование

жгутов и их плотная упаковка. Прочность при сжатии и изгибе не зависит от типа армирующего наполнителя. Прочность при растяжении и трещиностойкость, напротив, зависит от поверхностной плотности ткани. Также, как и для прессованных материалов, чем выше поверхностная плотность ткани, тем больше трещиностойкость. В случае растяжения, чем выше поверхностная плотность ткани, тем ниже прочность при растяжении. Вероятно, это связано с тем, что плотность укладки армирующих нитей меньше, чем при прессовании, и в результате, такая структура хуже передает напряжения от волокна к волокну, что приводит к преждевременному разрушению материала.

Для базальтопластиков, полученные вакуумной инфузией, для всех типов тканей характерно хорошее заполнение матрицей меж- и внутриволоконного пространства. При использовании разных наполнителей прочности при растяжении и сжатии армированных базальтопластиков практически не меняются. Прочность при изгибе армированных пластиков возрастает с увеличением поверхностной плотностью тканей. Структура пластиков, в отличие от композитов, полученных прессованием или RTM, матрица распределена более равномерно между слоями материала. Вероятно, более ориентированная армирующая структура способна воспринимать эффективнее комбинированные нагрузки (растяжение и сжатие), возникающие при изгибе.

В армирующей структуре пластиков, полученных пултрузией, практически отсутствует граница между жгутами, моноволокна упакованы плотно, что обеспечивает высокую прочность и модуль упругости при растяжении, а также прочность при сжатии. Полученные прочностные характеристики для пултрузионных базальтопластиков значительно (более чем в два раза) выше, чем для армированных пластиков на основе тканых армирующих наполнителей.

Таким образом, показано, что способ изготовления и поверхностная плотность армирующего наполнителя мало влияет на армирующую структуру исследованных базальтопластиков. При такой структуре прочность при сжатии, растяжении и изгибе изменяются мало. Однако, базальтопластики, полученные методом пултрузии, превосходят композиты на основе тканых армирующих материалов по упруго-прочностным характеристикам в два и более раз вследствие их однонаправленной высокоориентированной волоконной структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» на основании Соглашения о предоставлении субсидии № 075-15-2019-1851 от 3 декабря 2019.

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ
ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОКСИАПАТИА

Гопин А.В., Северин А.В., Николаев А.Л., Долгова В.К., Шаламова Е.С.
Химический Факультет Мзу Имени М.В.Ломоносова,

Москва, Ленинские Горы, Д.1, Стр. 3, Гсп-1, 119991,

severin@radio.chem.msu.ru.

Гидроксиапатит (ГАП) обладает широким спектром применения в различных областях деятельности человека. Благодаря своей биосовместимости и биоактивности он используется в качестве заместителя костной ткани самостоятельно или в составе различных композиционных материалов в травматологии, ортопедии и стоматологии. Кроме того ГАП находит применение в гетерогенном катализе, а также, благодаря большой удельной поверхности, в качестве адсорбента. Это обуславливает разнообразие требований, предъявляемых к размеру его частиц, их морфологии, удельной поверхности и т.д.

В настоящее время для получения ГАП и других фосфатов кальция активно разрабатывается ферментативный метод синтеза. Основные преимущества данного метода заключаются в том, что он обеспечивает заданную локализацию фазообразования, позволяет контролировать размер и морфологию частиц, состав и кинетику образования фосфатов кальция. Синтезированный таким методом гидроксиапатит (фГАП) может найти применение в качестве носителя лекарственных препаратов, в частности радиофармпрепаратов, или может быть использован самостоятельно в методе сонодинамической терапии онкологических заболеваний.

Целью настоящей работы являлось выявление особенностей поведения фГАП, который был синтезирован гидролизом глицерофосфата кальция в присутствии щелочной фосфатазы, в сорбционных процессах по сравнению с нанокристаллическим ГАП. Синтезированные образцы были охарактеризованы методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, РФА, ИК-спектроскопии и определена их удельная свободная поверхность и пористость методом низкотемпературной сорбции азота. Было установлено, что в результате реакции формируется карбонатсодержащий нестехиометрический гидроксиапатит.

Для проведения сорбционных экспериментов в качестве сорбатов был выбран органический краситель конго красный, а также ионы меди и свинца. Показано, что кинетика сорбции конго красного на фГАП и ГАП подчиняется модели псевдвторого порядка, причем сорбция красителя происходит значительно быстрее на образцах наногидроксиапатита. Изотермы описываются моделью типа Ленгмюра. Максимальная сорбция выше на образцах ферментативного ГАП (106 мг/г), чем на

наногидроксиапатите (50 мг/г). При сорбции ионов меди и свинца наблюдаются аналогичные закономерности. Кинетика также описывается моделью псевдовторого порядка, сорбция протекает быстрее на наноГАП. Изотерма описывается моделью типа Ленгмюра, максимальная сорбция на фГАП выше, чем на ГАП – 253 и 83 мг/г соответственно для ионов меди и 770 и 200 мг/г для ионов свинца. Таким образом, адсорбционная ёмкость ферментативного гидроксиапатита выше, чем у наногидроксиапатита. Время достижения предельной величины сорбции при использовании ферментативного гидроксиапатита существенно выше, что связано с его пористой структурой. Во всех случаях сорбированные соединения связывались ферментативным ГАП необратимо, а в случае свинца возможно образование смешанных фосфатов. Поскольку предполагается функционирование фГАП в физиологической среде предусмотрено проведение ряд тестовых экспериментов по его сорбционному поведению в альбуминовой среде. Полученные результаты позволят в дальнейшем рассматривать ферментативно синтезированный гидроксиапатит как перспективный сорбент для лекарственных соединений и радионуклидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №№ 18-03-00432, 18-08-01197 и 19-08-00055.

ИССЛЕДОВАНИЕ «ТЕПЛОВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ» НА ОСНОВЕ
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ЭПОКСИДНЫХ
ОЛИГОМЕРОВ

Хасбиуллин Р.Р., Шапагин А.В.

ИФХЭ РАН

г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4, 119071,

email khasbiullin@techno-poisk.ru

Одна из наиболее важных составляющих эффективного использования энергии является ее хранение. Среди множества способов накопления энергии, накопление тепловой энергии, включая скрытое тепло, является одним из самых интересных. Это накопление осуществляется с использованием материалов, называемых материалами с фазовым переходом. Эти материалы накапливают энергию в виде скрытой теплоты при постоянной температуре во время фазового перехода и выделяют такую же накопленную энергию в процессе кристаллизации. Предельные низкомолекулярные углеводороды (парафины) являются одним из наиболее важных органических материалами с фазовым переходом из-за их многочисленных преимуществ.

Методами ДСК (Netzsch DSC 204 F1 Phoenix) и микроинтерферометрии ОДА-3 были исследованы композиции на основе низкомолекулярных углеводородов – эпоксидных олигомеров в широком диапазоне составов.

По результатам экспериментов установлены оптимальные режимы отверждения композиций, которые обеспечивают оптимальный рост и размер фаз.

Обсуждаются полученные результаты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (номер проекта 20-03-00722).

УДК 66.071

ПОЛУЧЕНИЕ АКЦЕПТОРОВ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ ДЛЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ С НИЗКОЙ ЭВТЕКТИКОЙ – ЭФФЕКТИВНЫХ АБСОРБЕНТОВ АММИАКА

Казарина О.В.

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева
г. Нижний Новгород, ул. Минина, д.24, e-mail: olga_kazarina@list.ru

Аммиак – важнейший химический продукт, используемый во многих областях, таких как производство органических и неорганических соединений, фармацевтика, нефтепереработка. В то же время он является основным щелочным газообразным загрязнителем в атмосфере и предшественником мелкодисперсной пыли. Традиционные методы улавливания аммиака (водный, кислотный) обладают рядом недостатков: большое количество токсичных отходов, высокое энергопотребление, невозможность регенерации аммиака. Таким образом, важной научной и практической задачей является разработка эффективных сорбентов для энергосберегающего процесса отделения и выделения аммиака.

Целью настоящей работы является синтез компонентов для новых систем для поглощения и выделения аммиака на основе эвтектических смесей органических соединений с низкой температурой плавления (deep eutectic solvents, DES), а именно акцептора водородной связи (НВА). Преимуществами DES в качестве абсорбентов являются высокая стабильность, низкое давление насыщенных паров и малая летучесть, высокая вязкость, вариативность структур. По разработанной методике были синтезированы четвертичные аммониевые основания – ионные жидкости – с различным количеством гидроксильных групп (Схема 1).

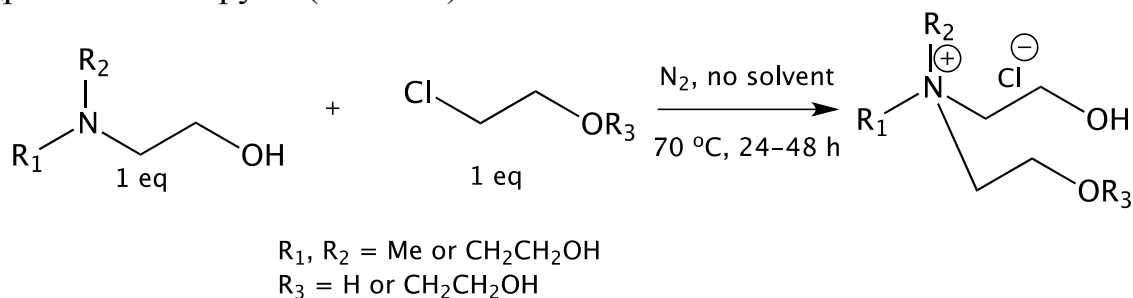


Схема 1.

В случае абсорбции аммиака наличие гидроксильных групп в структуре компонентов DES повышает абсорбцию из-за образования водородных связей между молекулами растворителя и газа. Физическая абсорбция и хемосорбция, сочетающаяся в одной системе, способны увеличить сорбционные свойства такой системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-38-60011.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абдрахманов А.М.	195	Бородина Т.Н.	34
Абдулганиева Д.И.	23	Бредов Н.С.	52, 214
Аветисов И.Х.	71, 106, 155	Брюханов Л.А.	11
Аветисов Р.И.	71	Бубнов М.А.	225
Акопова Т.А.	231, 233	Будникова Ю.Г.	130
Алентьев А.Ю.	25, 78	Будылин Н.Ю.	63, 212
Алентьев Д.А.	29	Бузин А.И.	62, 115
Алешин Г.Ю.	87	Букреева Т.В.	34, 140
Алиев А.Д.	63, 218	Бурилов А.Р.	197
Амирова Л.М.	21, 181, 197	Бучельников А.С.	35
Андрианова К.А.	181	Ваганов Е.В.	37
Анохин Д.В.	82	Валишина З.Т.	123
Аржанов А.И.	3, 67, 89	Ванцян М.А.	34
Арсланов В.В.	235	Василенко И.А.	73
Артюхов А.А.	8, 11, 222	Васильев М.А.	24
Архипов В.П.	6	Вдовиченко А.В.	27
Архипов Р.В.	6	Веляев Ю.О.	35
Астафьев Е.А.	95	Волошина А.Д.	76
Атласкин А.А.	14, 16, 19	Воробьева В.В.	227
Атласкина М.Е.	14, 19	Воронин М.Э.	39
Ахмедов Р.И.	181	Воротынцев А.В.	14
Ахметшина А.А.	42	Воротынцев В.М.	149, 178
Ахметшина А.И.	54, 101	Воротынцев И.В.	14, 16, 19, 41, 149, 151, 172, 174, 178
Бадамшина Э.Р.	82	Вуль А.Я.	27
Баймуратова Г.Р.	131	Габдрахманов Д.Р.	76
Бакиров А.В.	28	Гаврилова Н.Н.	39
Балькаев Д.А.	21	Галихманов Н.Р.	42
Барабанов В.П.	120	Галяметдинов Ю.Г.	74, 93, 164, 168
Баязитов А.А.	23	Гарипов Р.М.	125
Безруков А.Н.	24	Гаркушина И.С.	44, 46
Белов Н.А.	25	Гельперина С.Э.	117
Белоусов С.И.	27, 28	Герман К.Э.	109
Бермешев М.В.	29	Гладких Н.А.	48
Биличенко Ю.В.	32	Голубева И.Ю.	50
Блохин Д.С.	164	Гопин А.В.	84, 239
Богачёв В.В.	237	Горбунова И.Ю.	136
Богданова Ю.Г.	25, 31	Горбунова М.А.	82
Борносуз Н.В.	32, 136, 190, 227	Горлов М.В.	52, 214, 225, 227
Боровикова Л.Н.	44, 46		

Горшелев А.А.	166	Завьялов С.А.	62
Графов Б.М.	95	Зайцева А.С.	25
Гребенников С.Ф.	183	Зайченко Н.Л.	235
Гринвальд И.И.	187	Закиров И.Н.	176
Гришин С.В.	54	Зарипов И.И.	61, 196
Грунин Л.Ю.	56	Зарубин Д.М.	19, 172
Губайдуллин А.Т.	76	Захаров В.П.	170
Губочкина Д.В.	93	Захарова А.С.	71
Гумеров А.М.	61, 196	Захарова В.А.	73
Давлетбаев Р.С.	61, 196	Захарова Л.Я.	76
Давлетбаева И.М.	61, 65, 131, 176, 196	Зиятдинова Р.М.	74
Давыдов А.Д.	95	Зубарев И.В.	46
Данилаев М.П.	76	Зубенко А.Д.	87
Даутов О.Ш.	23	Зыкова М.П.	155
Дашкевич К.С.	58	Ибрагимова А.Р.	76
Дебердеев Р.Я.	54, 101, 123	Иванов А.А.	25
Дебердеев Т.Р.	42, 54, 101, 123	Иванов П.Л.	78, 231, 233
Делев В.А.	60	Ильясов В.Х.	80
Демина В.А.	114	Имамутдинова А.М.	82
Демина Т.С.	231, 233	Кадиров М.К.	130, 205
Джаббаров И.М.	61, 196	Казаков А.И.	103
Дмитряков П.В.	62, 115	Казарина О.В.	242
Добровольская И.П.	183	Калинников А.Н.	237
Долгова В.К.	239	Калмыков С.Н.	87
Должикова В.Д.	31	Калмыкова Т.П.	84, 87
Дресвянина Е.Н.	183	Кантаев А.А.	25
Дудочкина Д.П.	63	Капустин Р.В.	187
Дулмаев С.Э.	65	Карамов Д.Д.	80
Дурбаева С.К.	25	Карасик А.А.	130
Душик В.В.	48	Каримова Л.К.	42, 54, 101
Евсеев А.К.	78	Каримуллин К.Р.	3, 67, 89, 127
Егорова Б.В.	87	Карнаух Г.Е.	92
Егоршев В.Ю.	97	Карнаух Г.Е.	50
Еремин В.Б.	225	Карпова Е.А.	52, 214
Еремчев И.Ю.	127, 166	Карякин М.Е.	74
Есин А.С.	52	Кашина Е.С.	93
Еськова А.Е.	67	Кербер М.Л.	136
Ефремова А.А.	125	Кильдеева Н.Р.	73
Жанситов А.А.	204	Киляшова Л.А.	233
Жуков Р.О.	190	Киреев В.В.	52, 190, 214
Жуманазаров А.П.	70	Кириллов С.Ю.	16
Журавель С.В.	78	Кириллов Ю.П.	16
		Клинов А.В.	65

Клочков В.В.	164	Медведева А.С.	115
Клюев А.Л.	95	Меньшутин Н.В.	106
Князев А.А.	74	Меркулова М.А.	117
Коверга Н.А.	67	Метелин В.Б.	73
Кокурин М. Ю.	70	Минзанова С.Т.	205
Колесов В.И.	97	Минич Я.А.	163
Кольцова Э.М.	39	Миргалеев Г.М.	120
Константинова А.Н.	190	Михайлов А.А.	219
Коробкина А.А.	176	Мнекина К.В.	155
Коротких Е.М.	44	Момзякова К.С.	123
Коряко Н.Е.	235	Мохначев Н.А.	149, 151, 178
Костромина Н.В.	99	Муратов И.И.	125
Костюков В.В.	35	Мурзашев А.И.	70
Кочемасова Д.В.	101	Мусов И.В.	204
Крупин А.С.	74	Муфтахов М.В.	142, 199, 202
Крючков С.С.	14, 19, 172	Мягков К.А.	225
Кузнецов Н.М.	27, 28	Наумов А.В.	3, 67, 89, 127, 166
Кулагина Т.П.	50	Несмелов А.А.	115
Курочкин С.А.	37	Нестерова В.П.	128, 153
Кусков А.Н.	11	Низамеев И.Р.	130
Лагодзинская Г.В.	103	Низамеева Г.Р.	130
Лайкова Е.В.	52	Низамов А.А.	131, 176
Лаптинская Т.В.	103	Николаев А.Л.	239
Ларионов И.С.	21	Никулова У.В.	133
Ласкин А.И.	76	Оберемок В.В.	52
Лачинов А.Н.	80	Олихова Ю.В.	32, 99
Лебедев А.	106	Онучин Д.В.	99, 136, 225, 227
Легкодимова Н.С.	109	Орлов М.А.	237
Лелекова В.А.	82	Осипова Е.В.	138
Леонтьева С.В.	35	Осипова Н.С.	117
Липатьев А.С.	219	Отвагина К.В.	172, 174
Литвинова Е.	24	Паламарчук К.В.	140
Лихошерстова Д.В.	87	Панкратьев Е.Ю.	142, 145
Лодыгина В.П.	82	Панюта А.С.	46
Лусс А.Л.	11	Пашкевич Д.А.	25
Любимов А.В.	235	Перепелицина Е.О.	37
Магарян К.А.	67, 89	Пестряев Е.М.	146
Макарычев Ю.Б.	48	Петухов А.Н.	19, 149, 151, 178, 187
Максименко О.О.	117	Писарев О.А.	44, 46
Малахов С.Н.	114	Поликарпова И.А.	237
Малацион Н.С.	164	Полоцкая Г.А.	128, 153, 163, 192
Малыгин А.В.	65	Полунин С.В.	136
Маршаков А.И.	48	Пономарев А.Ф.	80

Попырина Т.Н.	231	Старухин А.С.	166
Посыпанова Г.А.	34	Степаненко В.Ю.	189
Потапова К.А.	155	Стоянов О.В.	229
Потеряев А.А.	156, 212	Стрельцов Д.Р.	62, 115
Проскурина В.Е.	93	Суровцев Н.В.	3
Пулялина А.Ю.	128, 153, 158, 163, 192	Тайдаков И.В.	71
Пятаков Ю.А.	225	Талис А.Л.	160
Рабинович А.Л.	160	Тарасов И.В.	190, 227
Райтман О.А.	156, 162, 235	Татауров М.В.	158, 192
Ростовцева В.А.	163	Темникова Н.Е.	229
Ростовцева В.И.	158	Терентьев А.Г.	194
Русанова С.Н.	229	Тойкка А.М.	128, 153
Рыбакова А.И.	164	Тонкушина Т.Н.	24
Савинов Д.В.	62	Третьякова А.Я.	120
Савостьянов А.О.	166	Трубянов М.М.	16, 151
Сагдеев Д.О.	168	Трушина Д.Б.	34
Садритдинов А.Р.	170	Тупиков А.С.	225
Сажнев Н.А.	73	Тухбатуллин А.А.	195
Сазанова Т.С.	172, 174	Тырышкина А.А.	76
Сазонов О.О.	65, 131, 176	Укше А.Е.	95
Сайфина А.Ф.	76	Фазлыев А.Р.	65
Сайфутяров Р.Р.	106	Файзулина З.З.	61, 176, 196
Салихов Р.Б.	170	Файков И.И.	128, 158
Самуилов А.Я.	58	Фаткуллин Н.Ф.	216
Самуилов Я.Д.	58	Фаттахов Я.В.	23
Сапунова А.С.	76	Фахрутдинов А.Р.	23
Саутина Н.В.	164	Федорова О.А.	87
Северин А.В.	84, 185, 239	Финкельштейн Е.Ш.	29
Сергеева М.С.	149, 178	Хайбуллин З.И.	233
Сигаев В.Н.	219	Хамидуллин О.Л.	197
Силуков О.И.	163	Хасбиуллин Р.Р.	156, 241
Синдаров Т.О.	181	Хатымов Р.В.	142, 145, 199, 202
Сиротин И.С.	190, 225, 227	Хатымова Л.З.	199
Сладь Н.А.	58	Хаширова С.Ю.	204
Слонов А.А.	204	Хвостенко О.Г.	207, 209
Смородин К.А.	19	Холин К.В.	205
Смотрина Т.В.	183, 185	Хомяков А.В.	106
Софьина С.Ю.	229	Хуснуллин А.Г.	170
Спиридонова Ю.С.	130	Цеплин Е.Е.	207, 209
Спирин И.А.	187	Цеплина С.Н.	207, 209
Старанникова Л.Э.	29	Чалых А.Е.	8, 63, 133, 189, 218, 222
Старостина И.А.	229	Чвалун С.Н.	27, 28, 62, 114, 115, 224

Черевинский А.П.	156, 212	Шахгильдян Г.Ю.	219
Череута О.С.	219	Шилова С.В.	120
Чернышева А.И.	52, 214	Шинкарёв А.А.	123
Шаблыкин Д.Н.	149, 151, 174, 178	Широбоков В.П.	205
Шагалов В.А.	23	Штильман М.И.	8, 11, 222
Шагвалеев Р.Р.	216	Щербина А.А.	8, 222, 225
Шакиров И.К.	23	Щербина М.А.	224
Шаламова Е.С.	239	Щукин Д.Г.	140
Шамилов Р.Р.	168	Юдин В.Е.	183
Шапагин А.В.	48, 63, 156, 212, 218, 241	Юдин Н.В.	194
Шапоренков А.А.	48	Юдина А.В.	131
Шарипов Г.Л.	195	Ямпольский Ю.П.	29
		Ярмоленко О.В.	131

ЗАМЕТКИ



**XXVI Всероссийская конференция «Структура и
динамика молекулярных систем» и
17-я Школа молодых ученых «Синтез, структура и
динамика молекулярных систем»**

Компьютерная верстка и дизайн : Хасбиуллин Р.Р., Райтман О.А.

С электронным сборником можно ознакомиться на сайте конференции yalchikconference.ru и Национальной электронной библиотеки elibrary.ru

Издательство «Перо»
109052, Москва, Нижегородская ул., д. 29-33, стр. 15, ком. 536
Тел.: (495) 973-72-28, 665-34-36
Подписано в печать 31.07.2019. Формат 60×90/16.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 12,56. Тираж 300 экз. Заказ 511.