XIX

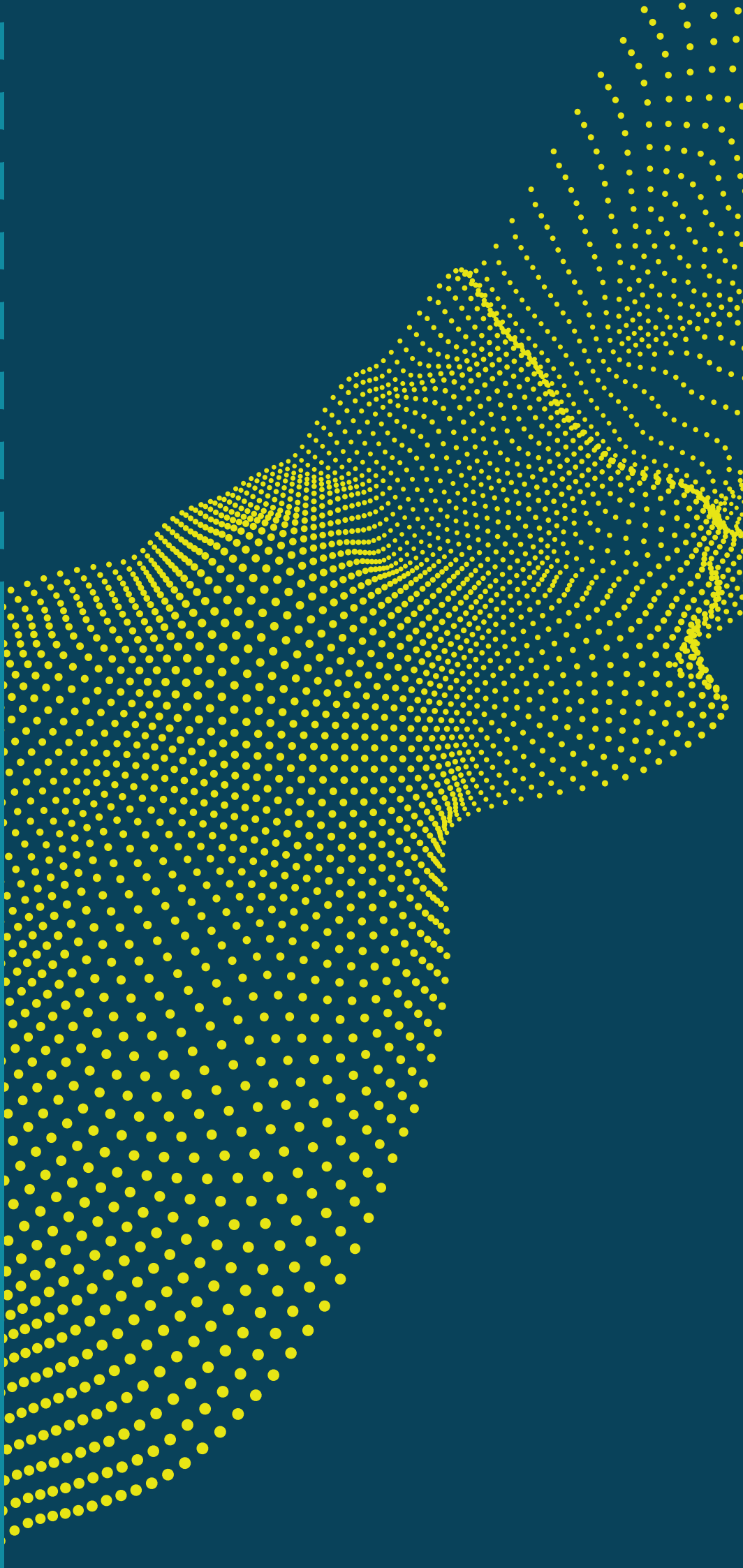
международная
научно-практическая
конференция

Новые полимерные композиционные материалы

Микитаевские чтения

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

2023



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Х.М. БЕРБЕКОВА
ФИЦ ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ и МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ РАН
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА им. А.В. ТОПЧИЕВА РАН
ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ТУЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА
РОССИЙСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Материалы XIX международной научно-практической конференции

Новые полимерные композиционные материалы

Микитаевские чтения

Нальчик 2023

УДК 54.1
ББК 24.7
Н 76

Н 76 Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения [Текст]: Материалы XIX Международной научно-практической конференции. – Нальчик: Издательство «Принт Центр», 2023. – 504 с. – 250 экз. – ISBN 978-5-907725-13-3

Сборник содержит материалы докладов ведущих специалистов и молодых ученых, работающих в области синтеза и исследования полимеров и полимерных композиционных материалов, представленных на XIX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения», состоявшейся в г. Нальчике 3-8 июля 2023 года.

Редакционная коллегия:
Хаширова С.Ю. – д.х.н., профессор
Васильева В.В.
Калугина М.С.
Копотилова А.А.
Кудрявцева Е.В.
Николаева А.С.
Одинцова Е.С.
Молоканов Г.О. – ответственный редактор

ISBN 978-5-907725-13-3

УДК 54.1
ББК 24.7

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2023

УДК 541.7

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕФТЕБИТУМИНОЗНЫХ ПОРОД МЕСТОРОЖДЕНИЯ БЕКЕ

Абдикаримов М.Н.[1], Тургумбаева Р.Х.[1], Саматов И.Б.[2]

[1]Казахский национальный педагогический университет им. Абая

[2]Институт геологических наук им. К.И. Сатпаева

E-mail: Abdikarimov.Malik@mail.ru

Ключевые слова: нефтебитуминозные породы (НБП), природные битумы, углеводороды, термический анализ, термическая деструкция, экзо-, эндоэффекты, дегидратация.

Термический анализ образцов нефтебитуминозных пород выполнялся на дериватографе Q-1000/D системы F.Paulik, J.Paulik и L.Erdeyфирмы «МОМ», (Будапешт). Метод основан на регистрации прибором изменений термохимических и физических параметров вещества, которые могут быть вызваны при его нагревании. Термохимическое состояние пробы описываются кривыми: Т (температурной), DTA (дифференциальной термоаналитической), TG (термогравиметрической) и DTG (дифференциальной термогравиметрической), Последняя из представленных кривых является производной от TG–функции. Съемка осуществлялась в воздушной среде, в диапазоне температур 20-1000оС. Режим нагревания – динамический (dT/dt = 10 град/мин), эталонное вещество – прокаленный Al2O3, навеска образца – 200 мг. Определение минерального состава порошковых проб проводилось по морфологиям термических кривых и численных значений интенсивностей эндо – и экзотермических эффектов с использованием сопряженных с ними термогравиметрических показаний TG – линий. Результаты анализа сравнивались с данными атласов термических кривых минералов и горных пород и сопоставлялись с описаниями термического поведения минералов, изложенных в других справочных источниках и накопленных в банке данных лаборатории, проводившей эти исследования. Термическое поведение снятых образцов, позволило в рамках возможностей используемого аппаратного средства, определить минеральный и вещественный состав представленных комплексов и установить динамику изменения содержания в пробах термически активных компонентов. Динамическое нагревание образца №3(1, НБП), приводит к развитию в нем реакции обезвоживания системы и процессов, связанных с разложением термически активных включений органического происхождения. Первая реакция, осуществляемая в пределах 20-200 ^{o}C вызвана удалением из поровых пространств кремниевых включений адсорбированной воды. Количество ее совместно с ароматическими веществами покинувшие в этом промежутке температур органическое включение составляет 4%. Наиболее показательным проявлением, сопровождающее деструкцию главного компонента пробы является экзотермический эффект, вызванный окислением органического вещества (ОВ) атмосферным кислородом. Реакция протекает в пределах 200-505 ^{o}C с выделением трех импульсов тепловой энергии, оставляющих на DTA-кривой три пика при 285, 385 и 445 ^{o}C. Сгорание комплекса осуществляется в промежутках температур 200-310, 310-390 и 390-505^{o}C, в которых термогравиметрическая (TG) кривая регистрирует потерю веса образца соответствующим 4.0, 4.75 и 6.25%. Здесь видно, что с возрастанием температуры каждого этапа окисления ОВ на ~100 ^{o}C, интенсивность перехода оксида органического углерода CO в диоксид (CO_2) возрастает. Эту термохимическую особенность испытываемого вещества в дальнейшем может быть использована в качестве маркера для разработки технологии производства из природного сырья битумных материалов с заданными механико-физическими свойствами.

Выводы:

1. Обнаружено, что при температурах 20-200 ^{o}C происходит удаление из поровых пространств кремниевых включений адсорбированной воды, количество ее составляет 4%.
2. Найдено, что при температурах 200-505 ^{o}C реализуется экзотермический эффект, вызванный окислением органического вещества (ОВ) атмосферным кислородом, с выделением трех импульсов тепловой энергии, оставляющих на DTA-кривой три пика при 285, 385 и 445 ^{o}C.
3. Сгорание комплекса осуществляется в промежутках температур 200-310, 310-390 и 390-505^{o}C, в которых термогравиметрическая (TG) кривая регистрирует потерю веса образца соответствующим 4.0, 4.75 и 6.25%.
4. Установлено, что нефтебитуминозная порода содержит: минеральный и вещественный состав, в %: кварц – 70.6, альбит (ПШ-полевой шпат) – 7.1, КПШ (калиевый полевой шпат) – 3.2, органическое вещество $CO_{орг}$ – 16.0, H_2O –3.0.

УДК 678.632

СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ МОДИФИКАЦИИ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Гаджизаде С.М., Абдуллаева Н.Р., Расулов Ч.К., Аббасов В.М.
Институт нефтехимических процессов имени акад. Ю.Г. Мамедалиева
E-mail: ab.narmina@gmail.com

Ключевые слова: фенолформальдегидные смолы, гетероорганические соединения, модификация.

Синтетические смолы широко используются в различных отраслях промышленности. К синтетическим смолам относятся карбамидные, алкидные, эпоксидные, полиамидные и фенолформальдегидные. Существенными преимуществами использования синтетических смол являются высокая адгезия, водостойкость, химическая и термическая стойкость, механическая прочность и др. Большой интерес представляют фенолформальдегидные смолы. Сырье для производства фенолформальдегидных смол широко используется, а технология производства относительно проста, что позволяет получать их в больших объемах. Основным недостатком фенолформальдегидных смол, ограничивающим их применение, является их токсичность. С целью устранения токсичности и создания широкого спектра продуктов с высокими эксплуатационными свойствами на их основе проводят процессы модификации. Так, при введении в состав фенолформальдегидной смолы бор содержащих соединений повышается термо- и огнестойкость, кремний содержащих соединений прочность и водостойкость, фосфорсодержащих соединений растяжимость и однородность, серосодержащих термическая стабильность, азотсодержащих адгезия, а также легко регулируется процесс отверждения и сшивки. Фенолформальдегидные смолы комбинируют также с другими олигомерами и полимерами.

Основываясь на вышеизложенное можно сказать, что для улучшения эксплуатационных свойств фенолформальдегидных смол их часто модифицируют гетероорганическими соединениями.

В последние годы одним из эффективных направлений применения фенолформальдегидных смол является их использование в качестве антиоксидантных и антикоррозионных добавок. Эффективность фенольных добавок для этой цели зависит от строения и состава вводимых гетероатомов и функциональных групп. Широко изученными добавками для этой цели являются фенолформаль-дегидные смолы именно на основе алкилфенолов.

Целью наших исследований является разработка технологии синтеза нонилфенолформальдегидных смол, модифицированных азотсодержащими соединениями и изучение возможности их использования в качестве антикоррозионных добавок к маслам. Имидазолинамины обладают высокими антикоррозионными свойствами и представляют большой интерес в качестве активной основы ингибиторов коррозии. Исследования физико-химических свойств имидазолинаминов показали, что наличие имидазолинового кольца, имеющего высокую электронную плотность на атомах азота и выгодные для адсорбции геометрические размеры, обуславливают их хорошую физическую и химическую адсорбцию на границе раздела. Наличие в составе фенолформальдегидных смол фенольных гидроксильных и метилольных групп, а также ароматичесих ядер положительно влияет на адгезионные свойства, что приводит к образованию защитного слоя на металлической поверхности. Учитывая это, имидазолинамины на основе природных нефтяных кислот и полиэтиленполиаминов применены в процессе модификации оксиэтилированных нонилфенолформальдегидных смол (ОНФФС). На основе анализов инфракрасной спектроскопии доказан процесс модификации ОНФФС имидазолинаминами. Исследованы некоторые физико-химические параметры, а также являющиеся одними из основных показателей при получении консервационных жидкостей растворимости полученных продуктов в минеральных маслах. Установлено, что полученные образцы обладают неограниченной растворимостью в маслах.

Намечены цели дальнейших исследований в направлении изучения ингибирующих свойств полученных соединений в составе консервационных жидкостей на основе минеральных масел различных марок.

УДК 544.77.022.822

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГЕТЕРОФАЗНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ЭКСТРУЗИОННОЙ 3D-ПЕЧАТИ ВЯЗКИМИ «ЧЕРНИЛАМИ»

Абрамов А.А., Окишева М.К., Цыганков П.Ю.

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

E-mail: abramov.a.a@muctr.ru

Ключевые слова: 3D-печать, гетерофазная система, желатин, реологические свойства.

Аддитивные технологии являются одним из наиболее перспективных способов получения изделий со сложной геометрией и заданными свойствами. На сегодняшний день актуальным является разработка методов трехмерной печати вязкими материалами, в частности экструзионных методов, основанных на продавливании «чернил». Среди экструзионных методов выделяют прямую гелевую печать и трехмерную печать с использованием гетерофазной системы. Прямая гелевая печать характеризуется необходимостью тщательного подбора состава «чернил» с определенными реологическими свойствами и невозможностью изготавливать изделия с нависающими частями или разветвленной геометрией. Преодоление данных ограничений возможно при использовании в процессе 3D-печати гетерофазной системы, состоящей из микрочастиц, окруженных жидкой средой. Данная технология основана на экструзии «чернил» в объем, занятый гетерофазной системой, которая за счет высокой вязкости обеспечивает поддержку сложной геометрии изделия в процессе послойного формирования. Такой подход позволяет снизить требования к реологическим свойствам «чернил», а также обеспечивает формирование изделий, не ограниченных геометрией, без дефектов печати, вызванных действием силы тяжести.

В данной работе представлены исследования структуры и свойств гетерофазной системы на основе различных концентраций желатина (3; 3,5; 4; 4,5; 5 масс.%).

При исследовании морфологии и размера частиц гетерофазной системы установлено, что частицы имеют неправильную форму. При этом концентрация желатина не оказывает существенного влияния на морфологию и среднее значение диаметра частиц в гетерофазной системе: для всех исследуемых концентраций он лежит в диапазоне от 60 до 100 мкм. Таким образом морфология и размер частиц гетерофазной системы не может рассматриваться как дестабилизирующий фактор в процессе трехмерной печати.

Достижение требуемого качества конечного изделия возможно при заданных реологических свойствах гетерофазной системы. Разрабатываемый состав должен обладать псевдопластичным и тиксотропным поведением и характеризоваться пределом текучести в соответствии с реологическими особенностями «чернил». Все исследования реологических особенностей были выполнены с использованием реометра AntonPaar SmartPave102e с измерительным узлом плоскость-конус диаметром 50 мм.

По результатам исследования установлено, что при увеличении концентрации желатина наблюдается значительное увеличение вязкости анализируемых составов гетерофазной системы и, следовательно, увеличение предела текучести. Вязкость полученных материалов варьируется в диапазоне от 5,4 до 32,8 кПа·с. Однако, увеличение концентрации не оказывает влияния на псевдопластичное поведение гетерофазной системы – вязкость всех материалов с увеличением скорости сдвига уменьшается.

Необходимым условием для использования микрочастиц желатина в качестве гетерофазной системы является наличие тиксотропных свойств. Результаты исследований продемонстрировали наличие тиксотропных свойств у всех анализируемых растворов. Данное свойство обеспечивает поддержание изделия гетерофазной системой в процессе его послойного формирования, поскольку после прохождения сопла экструдера, происходит быстрое восстановление исходной вязкости гетерофазной системы. Кроме того, проведено исследование температурной стабильности гетерофазной системы при 20°С. При всех исследуемых концентрациях желатина и температуре 20°С не наблюдается уменьшение вязкости систем, которое может свидетельствовать об изменении структуры. Это позволяет проводить процесс трехмерной печати при комнатной температуре без изменения свойств гетерофазной системы.

Таким образом, в ходе реализации работы были проведены исследования реологических особенностей гетерофазной системы на основе различных концентраций желатина. Установлено, что увеличение концентрации желатина приводит к увеличению вязкости системы, но не изменяет характер течения. Все исследуемые растворы обладают тиксотропными свойствами и температурной стабильностью при 20°С, что позволяет использовать их в качестве гетерофазной системы при реализации процесса трехмерной печати. Однако, для определения состава гетерофазной системы и оценки влияния реологических свойств и структуры гетерофазной системы на качество изделий необходимо провести исследования процесса трехмерной печати с использованием разработанных составов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» № ВИГ_2022_006.

УДК 691.175.664

АНАЛИЗ МОРФОЛОГИИ И ФАЗОВОГО СОСТАВА СФЕРОЛИТОВ МУЛЬТИБЛОЧНЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ И ИХ СМЕСЕЙ

Абукаев А.Ф.[1,2,3], Горбунова М.А[2,3], Иванов Д.А.[2,3], Анохин Д.В.[2,3]

[1]Московский физико-технический институт (НИУ)

[2]Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН

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

E-mail: abukaev.af@phystech.edu

Ключевые слова: сферолиты, микрофокусная рентгеновская дифракция, поляризационная оптическая микроскопия, полиморфизм.

Термопластичные полиуретаны с эффектом памяти формы (ТПУ) широко применяются в промышленности и в медицинских приложениях. Механические и теплофизические свойства таких полимеров зависят от множества параметров, среди которых химический состав и термическая предыстория материала. Ранее было показано, что ключевую роль в формировании надмолекулярной структуры ТПУ играют фазовое разделение термодинамически несовместимых блоков и кристаллизация мягкого блока. Наличие двух кристаллизующихся олигодиолов в одной макромолекуле позволяет получать материалы с двумя точками переключения механических свойств. При этом конкурентная кристаллизация мягких блоков является сложной фундаментальной задачей, поскольку классические структурные методы не позволяют различить близкие по своему строению фазы, сформированные в доменах нанометрового размера. В этой связи представляет интерес изучение тонких пленок ТПУ, содержащих частично-кристаллические сферолиты, текстура которых чрезвычайно чувствительна как к локальному строению кристаллических доменов, так и к кинетике кристаллизации.

В работе исследуются мультиблочные сополимеры, содержащие в качестве мягких блоков два кристаллизующихся полидиола: поликапролактон диол (ПКЛ) и полибутиленгликольадипинат диол (ПБА) в различном соотношении. Жесткими блоками являются диолуретановые фрагменты, полученные из диизоцианатов (1,6-гексаметилендиизоцианат, ГМДИ и 2,4-толуидендиизоцианат, ТДИ) и удлинителей цепи (1,4-бутандиола, БД). Пленки были получены осаждением полимера из раствора тетрагидрофурана, нагреты до 80°С, что превышает температуру плавления обеих фаз, и закристаллизованы при фиксированной температуре. Анализ фазового состава и ориентации кристаллов происходил с использованием микрофокусной рентгеновской дифракции, а надмолекулярная структура изучалась в поляризационном оптическом микроскопе.

Показано, что образец ТПУ на основе ПБА не образуют кольцевые сферолиты в отличие от исходного олигодиола ПБА. При этом, в диапазоне от 14 до 23°С образуется метастабильная β-фазу ПБА с осью роста 100, тогда как при 32°С наблюдается лишь α-фаза, растущая вдоль оси 010. Таким образом, отсутствует корреляция между сферолитической морфологией и полиморфизмом, характерная для исходного олигомера. Это может быть связано с изменением микронапряжений на поверхностях ламелей ПБА из-за водородного связывания карбонильной группы олигодиола с уретановыми фрагментами и фазового разделения. ТПУ на основе ПКЛ также не образует кольцевые сферолиты.

Для образцов с соотношением ПБА/ПКЛ = 50/50 (сополимер) и физической смеси образцов на основе ПБА и ПКЛ наблюдаются два типа сферолитов: кольцевые и бескольцевые. При этом их фазовый состав в сферолитах сильно отличается. Так, кольцевые сферолиты сополимера образованы α-фазой ПБА, а бескольцевые - ПКЛ. При формировании сферолитов из физической смеси обнаружены обе кристаллические фазы ПБА. На основании полученных данных сделаны выводы о влиянии кинетики кристаллизации на фазовый состав и текстуру тонких пленок. Вероятно, бескольцевые сферолиты формируются в результате быстрой кристаллизации в условиях хорошего фазового разделения блоков. Наличие кольцевых сферолитов, напротив, указывает на медленную нуклеацию и рост кристаллической фазы ПБА из изотропной смеси жестких блоков и мягких блоков ПБА и ПКЛ. Данные предположения подтверждаются результатами по кинетике кристаллизации микрочастиц, полученных методом сверхбыстрой сканирующей калориметрии.

Таким образом, показано взаимное влияние блоков ПБА и ПКЛ на кинетику кристаллизации, фазовый состав и надмолекулярную структуру ТПУ, содержащего два типа кристаллизующихся полиэфиров. Эти параметры оказывают существенное влияние на механические свойства и параметры эффекта памяти формы материалов на основе ТПУ.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №23-73-30005) и при поддержке государственного задания Минобрнауки (№ регистрации АААА-А19-119032690060-9).

УДК 536.6

ПЕРСПЕКТИВЫ СОВМЕЩЕНИЯ МЕТОДОВ СВЕРХБЫСТРОЙ КАЛОРИМЕТРИИ НА ЧИПЕ И СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Абукаев А.Ф., Ахкямова А.Ф., Мельников А.П., Комов Е.В., Рулев И.И., Иванов Д.А.
Национальный исследовательский технологический университет МИСИС
E-mail: abukaev.af@phystech.edu

Ключевые слова: сверхбыстрая нанокалориметрия на чипе, спектроскопия комбинационного рассеяния, поляризационная оптическая микроскопия, полиморфизм.

Нанокалориметрия, или сверхбыстрая калориметрия на чипе, - метод, используемый для измерения теплового потока при физических и химических превращениях. Основные отличия нанокалориметрии от классических термических методов анализа, например дифференциальной сканирующей калориметрии, заключаются в масштабе измерений (используются образцы с массой несколько нанограмм) и в высокой чувствительности. Современные Нанокалориметры способны достигать скорости нагрева/охлаждения до нескольких тысяч градусов Цельсия в секунду. Большие скорости подавляют релаксационные процессы в полимерах, например, рекристаллизацию, что позволяет получать информацию об исходной структуре образцов. Нанокалориметр можно in situ совмещать с другими физико-химическими методами анализа. Так, на линии ID13 синхротрона ESRF (Гренобль, Франция) проведено совмещение с микро- и нанофокусной рентгеновской дифракцией. Другим перспективным направлением использования Нанокалориметра может стать спектроскопия комбинационного рассеяния, или рамановская спектроскопия. Она предоставляет подробную информацию о химической структуре, фазе, кристалличности и межмолекулярных взаимодействиях в материале. Оба метода хорошо зарекомендовали себя в изучении полиморфных модификаций полимеров. Учет фазового состава также чрезвычайно важен для исследования лекарственных средств и влияет на их стабильность, растворимость и фармакологическую активность. Полиморфный состав также может влиять на процесс доставки лекарств в организм, их распределение и метаболизм.

В работе приводятся результаты совмещения методов сверхбыстрой калориметрии на чипе и спектроскопии комбинационного рассеяния. Проведена калибровка нанокалориметрического сенсора, найдены величины температурных скачков при различном позиционировании образцов на чипе. Проведены первые эксперименты по in situ изучению полиморфизма поли(1,4-бутиленгликоль)адипат (ПБА, Mn = 2000 Да) методами нанокалоримметрии, КР-спектроскопии и поляризационной оптической микроскопии.

На первом этапе работы было показано, что освещение нанокалориметрического чипа лазерным излучением спектрометра приводит к скачку температуры на Нанокалориметре, пропорционального мощности лазера. Более того, оно приводит к смещению температуры плавления калибрантов (индия и олова), что было учтено при создании калибровочных файлов. Далее были построены двумерные карты нанокалориметрического чипа по температурному скачку и интенсивности рамановского сигнала в диапазоне 400-600 $см^{-1}$. Показано влияние начальной температуры сенсора: в области нагревателя коэффициент пропорциональности температурного скачка от мощности лазера возрастает от 1.4 до 2.2°С/мВт. Однако в активной области изменение не наблюдается, коэффициент пропорциональности составляет 0.3°С/мВт.

КР-спектры полиэфира ПБА показали, что в температурном диапазоне 31-34°С образуется смесь полиморфных модификаций. Это сопровождается образованием кольцевых сферолитов, наблюдаемых в поляризационном оптическом микроскопе. Выше этого диапазона образуется термодинамически стабильная α-модификация, а ниже – кинетически предпочтительная β-фаза. На кривых нагревания Нанокалориметра заметено увеличение температуры плавления ПБА при увеличении температуры изотермической кристаллизации. Полученные результаты согласуются с результатами, полученными ранее на ПБА с молекулярной массой 12000 Да в ex situ экспериментах.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» № К1-2022-035.

УДК 691.175.2

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРОВ И ПОЛИОЛЕФИНОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И БИОРАЗЛАГАЕМОСТЬ

Абушахманова З.Р.[1, 2], Масталыгина Е.Е.[1, 2], Пантюхов П.В.[1, 2], Попов А.А.[1, 2]

[1]Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова

[2]Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

E-mail: Abushahmanova.ZR@rea.ru

Ключевые слова: полимерная смесь, поликапролактон, полиэтилен низкой плотности, механические свойства, биоразлагаемость.

Компаундирование полимеров позволяет направленно регулировать структуру и свойства конечных материалов. Известно, что полимеры, как правило, имеют ограниченную совместимость и растворимость друг в друге. Однако, за счёт большой вязкости систем в смесях полимеров не происходит макрорасслаивания, то есть материалы на основе смесей термодинамически несовместимых полимеров представляют собой целостные системы с распределением доменов меньшей фазы в большей фазе. Тем не менее, разнородные полимеры могут быть совместимы в аморфных областях с формированием межфазных слоёв. Для характеристики степени взаимного растворения полимеров используют параметр Флори–Хаггинса, который описывает избыточную свободную энергию смешения и определяет фазовое поведение полимерных смесей.

В работе проводилось исследование закономерностей формирования структуры смесей поликапролактона (ПКЛ) и полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) в широком диапазоне составов. Содержание ПКЛ в смеси составляло 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 и 90 мас.%. Получение смесей проводилось в расплаве с помощью обогреваемых вальцев при 135±5°С. Далее смеси измельчали и проводили прессование плёнок толщиной 150-200 мкм с последующей закалкой в холодной воде. Согласно литературным данным, параметр растворимости ПКЛ составляет 18,6-19,8 $МПа^{1/2}$, ПЭНП – 16,5-16,9 $МПа^{1/2}$. Таким образом, теоретически смеси будут представлять собой дисперсные системы типа «домена-матрица». Обращение фаз, как правило, происходит в диапазоне концентрации с формированием структуры типа взаимопроникающей сети обоих полимеров.

По результатам исследований деформационно-прочностных свойств при растяжении (ГОСТ 11262, скорость 10 мм/мин, образец типа 3) были установлены три диапазона составов. Смеси с содержанием 10-30 мас.% ПКЛ в ПЭНП представляли собой матрицу ПЭНП с прерывной фазой ПКЛ. Введение ПКЛ в матрицу ПЭНП приводило к снижению всех параметров механических свойств. Относительное удлинение при разрыве уменьшалось с 450% (для ПЭНП) до 20% (30ПКЛ / 70ПЭНП). Далее наблюдался диапазон инверсии фаз (30-70 мас.% ПКЛ). Причём, для этих смесей было характерно снижение всех параметров механических свойств (прочности при разрыве, относительного удлинения при разрыве и модуля упругости). Для смесей с содержанием ПКЛ от 70 до 90 мас.% происходит постепенное увеличение значений всех параметров по мере увеличения содержания ПКЛ в смеси. Так, прочность при разрыве увеличивалась с 4,5 МПа (для 70ПКЛ / 30ПЭНП) до 26 МПа (для ПКЛ).

Важно отметить, что фазовая структура оказала значительное влияние на подверженность смесевых материалов к деградации под действием почвенной микробиоты (натурные испытания в почвенном грунте). Обнаружено, что смеси с содержанием ПКЛ менее 30 мас.% практически не подвергались разрушению. По-видимому, это было связано с ограниченным доступом агрессивных факторов к фазе ПКЛ, закапсулированной в матрице ПЭНП. Напротив, для смесей с содержанием ПКЛ от 40 до 100 мас.% было характерно значительное разрушение после 6 месяцев в почвенном грунте. Наблюдалось снижение массы образцов 10-30 мас.% в зависимости от состава смеси и образование многочисленных дефектов. Причём наибольшей степенью деградации характеризовались материалы состава 80 ПКЛ / 20 ПЭНП. Методом оптической микроскопии зафиксировано интенсивное развитие мицелиальной сетки грибов на поверхности смесевых материалов с содержанием ПКЛ от 70 до 90 мас.%. Таким образом, показано, что смесевые материалы подвергаются более интенсивному разрушению под действием почвы, чем индивидуальные полимеры.

Благодарность:

Абушахманова З.Р. и Масталыгина Е.Е. выражают благодарность финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (МК-3573.2022.1.3, «Создание биоразлагаемых полимерных материалов для медицинских трубок на основе полимолочной кислоты и адипиновых производных»). Исследования выполнены с использованием оборудования Центров коллективного пользования РЭУ им. Г.В. Плеханова и ИБХФ РАН.

УДК 541

СЕТКИ ЧЕРВЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРПОДОБНЫХ МИЦЕЛЛ НОВОГО БЛИЗНЕЦОВОГО КАТИОННОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

Авдеев М.М. [1,2], **Авдонин В.В.**[1], **Шибаев А.В.**[1], **Исламов А.Х.**[2], **Козлов С.В.**[1,3], **Филиппова О.Е.**[1]

[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

[2] *Объединённый институт ядерных исследований*

[3]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН*

E-mail: avdeev@polly.phys.msu.ru

Ключевые слова: ПАВ, червеобразные мицеллы, мицеллярный гель.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – амфифильные вещества, способные снижать поверхностное натяжение жидкости при добавлении в раствор. При определённых условиях ПАВ имеют склонность к самоорганизации в различные по форме и структуре агрегаты, называемые мицеллами. Среди всех разновидностей мицелл можно выделить класс так называемых цилиндрических (червеобразных) мицелл ПАВ из-за принципиально отличных от других фундаментальных свойств, так и из-за активного практического применения, поскольку они активно используются в получении самозаживляющихся ПАВ-полимерных гелей с высокими упругими характеристиками, при стабилизации нанокомпозитных систем и в методе гидроразрыва при нефтедобыче.

Классическое катионное ПАВ представляет из себя дифильную молекулу, которую можно условно разделить на гидрофильную заряженную (головка) и гидрофобную неполярную (длинный углеводородный хвост) части. Одним из известных примеров ПАВ, способных образовывать цилиндрические агрегаты, можно назвать эруцилбис-(гидроксиэтил)-метиламмоний хлорид (ЭГАХ), но только при добавлении соли/соПАВ, экранирующих электростатическое взаимодействие между заряженными группами. При высоких концентрациях ПАВ и необходимых добавках формируется мицеллярная полимер-подобная сетка топологических зацеплений, проявляющая вязкоупругие свойства. Однако, возможно формирование подобных сеток без дополнительно необходимых добавок в случае димерных, так называемых, гемини ПАВ. В отличие от обычного, мономерного ПАВ, гемини представляют из себя две молекулы мономерного ПАВ, соединенные химическим спейсером. Отличительной особенностью подобных веществ является очень низкая концентрация мицеллообразования (на несколько порядков ниже мономерных аналогов) и крайне высокая поверхностная активность. Из-за вышеперечисленных свойств гемини-ПАВ являются крайне перспективными кандидатами для практического использования, однако, из-за сложной структуры их фазовое поведение, форма получаемых агрегатов и вязко-упругие свойства конечного продукта требуют тщательного исследования и фундаментального понимания физических процессов самоорганизации в такой системе.

В данной работе было предложено изучить и сравнить свойства растворов мономерного (C18) и димерного (C18-C4-C18) ЭГАХ-подобных ПАВ, проанализировать свойства получаемых агрегатов, исследовать влияние добавления соли, поскольку она выступает загустителем в системах мономерных ПАВ. Поскольку вид формируемых мицелл очень сильно зависит от длины и вида спейсера – было предложено использовать спейсер C4H8, т.к. в литературе димерные ПАВ с таким разделителем способны формировать цилиндрические агрегаты. Гемини ПАВ C18-C4-C18 был специально синтезирован для исследований, после чего его химический состав был подтверждён методом ЯМР. Методом флуоресцентной спектроскопии с помощью пиренового зонда была получена ККМ димерного ПАВ, которая ожидаемо на порядок ниже ККМ мономерного ПАВ. В последующих экспериментах исследовались системы с различными концентрациями ПАВ и соли. Методом ротационной реометрии (РР) получены зависимости модулей накопления и потерь от скорости сдвига для образцов с различным составом, а также вязкость нулевого сдвига для каждого из них. Методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МРР) получены кривые рассеяния, позволившие оценить поперечный размер мицелл и их персистентную длину. Поскольку данный вид гемини ПАВ разрабатывался с целью применения в нефтедобывающей сфере промышленности, то в систему цилиндрических мицелл гемини-ПАВ был добавлен органическое вещество (декан), с целью анализа изменения свойств системы.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-30013).

УДК 541

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ ЩЁТОК МЕТОДОМ “GRAFTING THROUGH”: АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ СФЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ

Авдеев М.М. [1, 2], **Шибаев А.В.**[1], **Маслаков К.И.**[1], **Дворяк С.В.**[1], **Локшин Б.В.**[2], **Горшкова Ю.Е.**[3], **Тропин Т.В.**[3], **Филиппова О.Е.**[1]

[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*
[2]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН*
[3]*Объединённый институт ядерных исследований*
E-mail: avdeev@polly.phys.msu.ru

Ключевые слова: полимерная щетка, “grafting through”, скейлинг цепи, плотность прививки.

Полимерные щётки, представляющие из себя массив полимерных цепей, закреплённых на поверхности, применяются в различных исследовательских сферах и в промышленности. Так в множестве работ было продемонстрировано, что они могут служить в качестве лубрикантов, защитных и антибактериальных покрытий, стимул-чувствительных поверхностей и др. На сегодняшний день существует несколько стратегий формирования подобных структур, такие как “grafting to”, “grafting from” и “grafting through”, у которых есть собственные преимущества и недостатки. В данной работе акцент был сделан на “grafting through” подходе, в котором покрытая функционализированным мономером (анкер TMSPMA) поверхность участвует в реакции свободно-радикальной полимеризации мономеров акриламида. Предполагается, что в результате реакции сополимеризации два типа мономеров в равной степени участвуют в реакции, в результате чего на поверхности SiO_2 появляется прикреплённый слой переплетенной полимерной сетки. Данный подход ввиду простоты и дешевизны как правило используется для модификации наночастиц и для эффективного получения однородных нанокомпозитных материалов, поэтому достаточно часто применяется в практических целях. Однако исследование фундаментальных особенностей таких структур является достаточно сложной и малоисследованной темой из-за сложной кинетики и необычного механизма роста полимерной цепи. В данной работе было проанализировано состояние закреплённых полимерных цепей: оценены плотности графтинга и скейлинг одиночной цепи – а также проведена попытка контроля толщины полимерного слоя в условиях строго говоря неконтролируемой радикальной полимеризации.

В эксперименте использовались фиксированные концентрации компонентов, но варьировалась температура синтеза полимера. Задачей нашего исследования является анализ структуры полимерной пленки, её химического состава и проведение теоретических оценок состояния одиночной полимерной цепи. Методом рентгеновской рефлектометрии (РР) получены профили плотности длин рассеяния высушенных полимерных пленок. С помощью атомно-силовой микроскопии проводилось исследование морфологии плёнок. Методом динамического рассеяния света (ДСР) получены гидродинамические радиусы закреплённых макромолекул в воде, а в результате совместного анализа данных РР и ДСР был оценен скейлинг такого класса полимерных щёток и плотность графтинга цепей. Поэтапный химический состав щетки подтвержден методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и инфракрасной спектроскопии. На следующем этапе планируется проверка модифицируемости подобных плёнок, т.к. grafting through позволяет как интегрировать наночастицы в полимерную матрицу, так и синтезировать статистические сополимеры различного состава.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-10197).
Авторы выражают благодарность Программе развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова за предоставление доступа к установке XPS.
Измерения методом FTIR выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на оборудовании Центра изучения молекулярного состава ИНЭОС РАН.

УДК 625.06

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОЦЕНКИ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ И ПОЛИМЕРНО-БИТУМНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Авдеев Н.Д., Шляпцева М.Д., Наумова Ю.А., Люсова Л.Р.
МИРЭА – Российский технологический университет
E-mail: shlyapceva@mirea.ru

Ключевые слова: адгезия, битумные вяжущие, ПБВ, минеральный наполнитель, пробоподготовка.

Важное значение, определяющее качество асфальтобетонных смесей (АБС) и дорожных покрытий на их основе, имеют адгезионные свойства битумных и полимерно-битумных материалов (БМ). Битумные вяжущие являются связующим материалом между гравием, щебнем и другими минеральными компонентами АБС. Низкая адгезия битумного материала к минеральному наполнителю обуславливает низкие эксплуатационные свойства, образование основных дефектов дорожного покрытия - колеи пластичности, усталостных и низкотемпературных трещин. Однако, при анализе современной отечественной и зарубежной научной литературы, отмечена острая необходимость разработки новых и модернизации существующих методов по оценке адгезионных свойств битумных материалов, поскольку до сих пор отсутствует общепринятый и удовлетворительный метод, обеспечивающий получение корректных и воспроизводимых результатов.

В рамках проведённого исследования обосновано применение метода определения прочности при сдвиге, широко используемого в индустрии клеев и герметиков, для оценки адгезионных свойств битумных материалов к минеральным субстратам и разработаны методологические основы пробоподготовки образцов для проведения испытаний, а также условий реализации данного метода, включающие в себя:
выбор субстратов для проведения испытаний;
разработку и изготовление форм для получения образцов субстрат–битумный материал–субстрат;
установление формы и массы грузов, температуры формирования соединения, количества необходимых образцов, обеспечивающих заданные толщину адгезионного слоя и площадь «пятна» контакта субстратов;
разработана и изготовлена пресс-форма для получения образцов БМ, заданных формы и массы, обеспечивающая воспроизводимость геометрических размеров адгезионного битумного слоя соединения;
установлены условия реализации деформации сдвига при постоянной температуре.

Применение метода определения прочности при сдвиге и предложенные технологические решения позволяют дать количественную оценку адгезионной связи, что является значительным преимуществом перед распространёнными в дорожной практике методами, основывающимися на визуальной оценке характера разрушения в системе минеральный наполнитель – битумный материал. Анализ статистической обработки экспериментальных данных позволяет говорить, что полученные результаты являются воспроизводимыми и сопоставимыми для различных образцов битумных и полимерно-битумных материалов.

УДК 541.64:536.6

МЕТАТЕЗИСНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ 5-СУКЦИНИЛЦИКЛООКТЕНА

Аджиева О.А.[1], Денисова Ю.И.[1], Финько А.В.[2], Кудрявцев Я.В.[1]

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

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

E-mail: adzhieva@ips.ac.ru

Ключевые слова: циклооктен, мономеры, привитые полимеры, метатезис олефинов, функционализация, сложные эфиры.

Амфифильные полимеры и функциональные материалы на их основе привлекают все большее внимание в качестве эмульгаторов, стабилизаторов наночастиц, нанорезервуаров, мембран и покрытий. Вместе с тем, пути синтеза амфифильных полимеров на основе циклоолефинов практически не разработаны. Свойства таких полимеров зависят от положения и природы заместителя, который можно вводить как при синтезе исходного мономера, так и модифицируя полученный полимер. Введение в полимеры объемных кислородсодержащих заместителей, например, сложных эфиров и гликолей, оказывает значительное влияние на такие их свойства, как амфифильность, смачиваемость, окрашиваемость и адгезия. При этом существует проблема получения амфифильных полимеров с высокой молекулярной массой.

В настоящей работе получен ряд новых мономеров – замещенных циклооктенов со сложноэфирными группами в 5-м положении (ПЦОБК-R, где ПЦОБК – полициклооктен с заместителем оксобутановой кислоты, R – этиленгликоль/тетраэтиленгликоль с защитной группой на конце) (рисунок 1). Метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла в присутствии катализаторов Граббса синтезированы новые привитые сополимеры на основе 5-сукцинилциклооктена. Показано, что строение цепи, растворимость, термические и поверхностные свойства полученных полимеров зависят от типа используемого катализатора. Все синтезированные соединения охарактеризованы методами ЯМР, ГПХ, ДСК, для них измерены краевые углы смачивания водой. Молекулярные массы полимеров варьировались от 100 до 300 кДа. Показано, что краевой угол смачивания в зависимости от заместителя изменяется от 97 до 42 градусов, что свидетельствует о возможности регулирования амфифильных свойств в широких пределах.

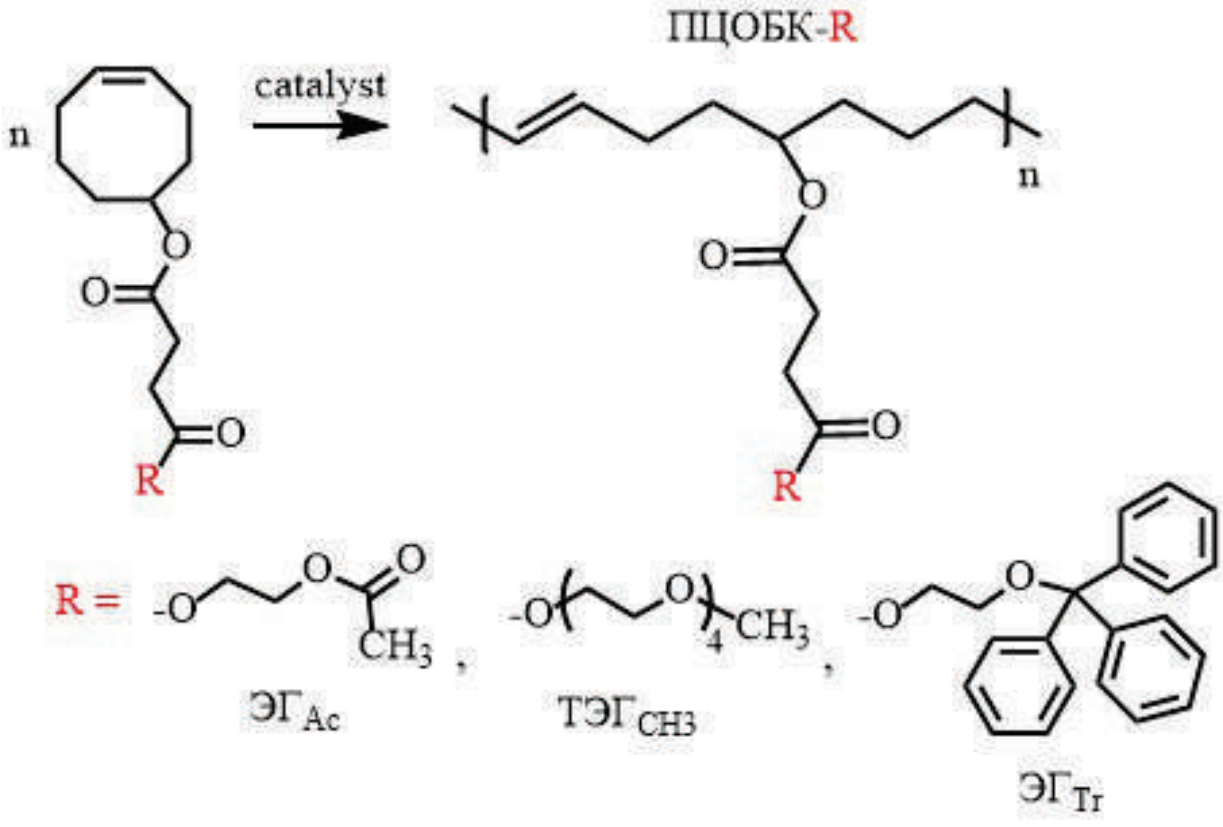


Рисунок 1. Схема получения привитых полимеров на основе сложных эфиров 5-сукцинилциклооктена

Благодарность

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

УДК 547.896.1/.8

НОВЫЕ СОПРЯЖЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ТИАЗОЛОТИАЗОЛА И БЕНЗОДИТИОФЕНА КАК ДЫРОЧНО-ТРАНСПОРТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ С КПД 19%

Кузнецов И.Е.[1], Теплякова М.М.[2], Заморецков Д.С.[1], Живчикова А.Н.[1,2], Лолаева А.В.[1], Фурасова А.Д.[3], Сагдуллина Д.К.[1], Аккуратов А.В.[1]

[1] ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН

[2]Сколковский институт науки и технологий

[3] Высшая инженерно-техническая школа, ИТМО

E-mail:akkuratow@yandex.ru

Ключевые слова: перовскитная электроника, сопряженные полимеры, подвижность носителей зарядов, тиофен, бензодитиофена.

Сопряженные полимеры являются перспективными полупроводниковыми материалами для электронных устройств нового поколения, таких как органические солнечные батареи, фотодетекторы и органические полевые транзисторы. В последние годы сопряженные полимеры активно исследуются в качестве дырочно-транспортных материалов (ДТМ) в перовскитных солнечных батареях (ПСБ), которые привлекают большое внимание из-за высокой эффективности преобразования света (КПД), приближающейся к 26%. Однако низкая эксплуатационная стабильность ПСБ препятствует их массовой коммерциализации. Разработка полимерных ДТМ с высокими зарядово-транспортными характеристиками, хорошим выравниванием энергетических уровней с валентной зоной перовскита и высокой фото- и термической стабильностью является важным аспектом для разработки эффективных и стабильных ПСБ.

В этой работе мы получили два новых сопряженных полимера, содержащих бензодитиофеновый и тиазолотиазольный (Tz) блоки, и исследовали их в качестве ДТМ в ПСБ (рисунок 1). Поскольку положение алкильных боковых цепей может влиять на зарядово-транспортные свойства полимеров, мы дополнительно варьировали размещение 2-этилгексильных заместителей в тиофеновых кольцах, чтобы исследовать этот эффект.

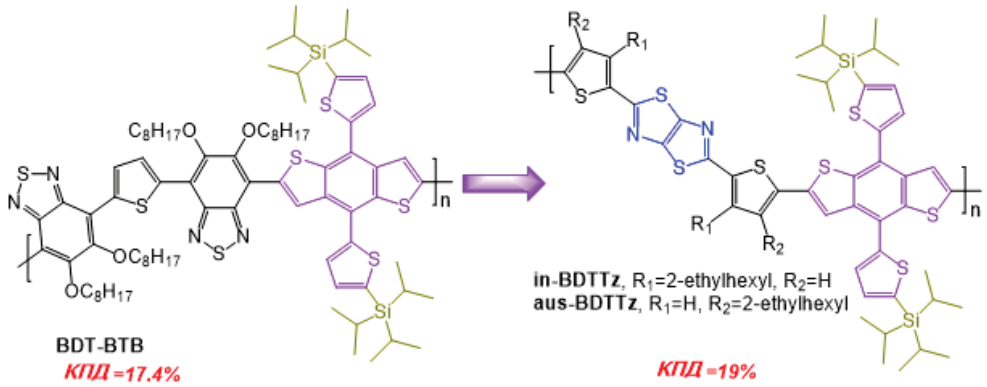


Рисунок 1. Структуры разработанных сопряженных полимеров

ПСБ с in-BDTTz в качестве ДТМ обеспечивали высокие КПД, достигающими 19% и хорошую стабильность, что демонстрирует большой потенциал полимеров с чередованием блоков бензодитиофена и тиазолотиазола для перовскитных солнечных батарей.

Благодарность

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

УДК 577:541.124

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СУКЦИНИЛ ХИТОЗАНА, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА, И ИХ АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ

Александрова В.А.[1], Футорянская А.М.[1], Садыкова В.С.[2]

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

[2] *Научно-исследовательский институт по изысканию новых антибиотиков им. Г.Ф. Гаузе*

E-mail: alexandrova@ips.ac.ru

Ключевые слова: хитозан, сукцинил хитозан, наночастицы серебра, нанокомпозиты, антимикробная активность.

Интенсивное развитие нанотехнологии привлекло в последнее время интерес исследователей к созданию новых полимерных материалов биомедицинского назначения, таких как ранозаживляющие покрытия, системы направленной доставки лекарств и др. Применение пленочных материалов на основе нетоксичных полимерных нанокомпозитов может способствовать ускорению процесса заживления ран и ожогов.

Таким образом, разработка различных подходов к созданию нанокомпозитов на основе нетоксичных полимеров природного происхождения, содержащие бактерицидные компоненты, в частности, наночастиц серебра (НЧAg), является актуальной проблемой.

С учетом этого для синтеза НЧAg в данной работе мы выбрали в качестве полимерной матрицы нетоксичное водорастворимое производное хитозана - сукцинил хитозана (СХТЗ).

Для улучшения пленкообразующих свойств в систему был введен нетоксичный синтетический полимер – полиэтиленоксид (ПЭО). Наличие такого дополнительного компонента в составе полимерной матрицы может препятствовать ассоциации формирующихся НЧAg и приводить к уменьшению диапазона размеров этих частиц.

В результате проведенных исследований показано, что синтез НЧAg в матрице (СХТЗ-ПЭО) можно осуществлять без применения восстановителя при термической активации системы (70^0C).

Образование НЧAg в макромолекулярной системе подтверждали с использованием данных УФ-спектроскопии по появлению полосы поглощения характерной для НЧAg ($\lambda_{макс.}$ - 417 нм). Показано, что применение дополнительного компонента (ПЭО) в системе позволило получить НЧAg малого размера (1-6 нм), что подтверждено с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии.

Исследование в опытах in vitro полученных коллоидных растворов, содержащих НЧAg, показало, что уменьшение размеров НЧAg приводит к расширению спектра антибактериальной активности (B.subtilis ATCC 6633, S.aureus 209P, E.coli ATCC 25922) и проявлению антифунгальной активности по отношению к A.niger INA 00760.

Актуальность проблемы создания композитов, содержащих наночастицы серебра, на основе нетоксичных природных полимеров обусловлена резко возросшей в последнее время резистентностью различных микроорганизмов к антибиотикам. В связи с этим возникает необходимость разработки альтернативных методов получения антибактериальных и противовирусных средств с иным механизмом действия на основе экологически безопасных веществ. Работа выполнена в рамках госзадания ИНХС РАН.

УДК 541.64:66.071.6.081.6:616-7

БИОСОВМЕСТИМОСТЬ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ВЫСОКОПРОНИЦАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ЭКМО

Евсеев А.К.[1], Матсон С.М.[2], Алентьев А.Ю.[2], Журавель С.В.[1], Боровкова Н.В.[1], Горончаровская И.В.[1], Белов Н.А.[2], Макаров М.С.[1], Сторожева М.В.[1], Пономарев И.Н.[1]

[1] Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского

[2] Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

E-mail: evseevak@sklif.mos.ru

Ключевые слова: ЭКМО, биосовместимость, мембраны, полимеры.

Одним из самых эффективных методов обеспечения жизнедеятельности организма при ряде патологических состояний, сопровождающихся нарушением функции сердца и легких, или оперативных вмешательствах, требующих временного замещения функций органов (например, кардиохирургия, трансплантология и др.), является технология экстракорпоральной мембранной оксигенации крови (ЭКМО), основанная на использовании внеорганизменного насыщения венозной крови кислородом и одновременного удаления растворенного в крови углекислого газа с помощью мембранного газообмена. Особую актуальность данная технология обрела в период развития пандемии COVID-19, став одним из важ-нейших средств спасения жизни при тяжелом течении заболевания. Основным блоком современного аппарата для ЭКМО является половолоконный мембранный оксигенатор с диффузионным слоем поли-мера, контактирующим с потоком крови. Весьма перспективными материалами для газообменных мем-бран являются высокопроницаемые стеклообразные аморфные полимеры различных классов. Однако об их гемосовместимости известно крайне мало.

Целью данной работы было исследование биосовместимости полимерных мембран на основе высокопроницаемых 1,2-дизамещенных полиацетиленов – углеводородного поли(4-метил-2-пентина) (ПМП) и кремнийсодержащего поли(1-триметилсилил-1-пропина) (ПТМСП). Образцы полимеров были получены на каталитических системах на основе $NbCl_5$. Характеристическая вязкость [η] составила 6,2 дл/г для ПМП и 0,6 дл/г для ПТМСП. По газопроницаемости исследованные полиацетилены существенно превышают все материалы селективных слоев промышленных газообменных мембран ЭКМО, а также и перспективных гемосовместимых материалов: для ПМП $P(O_2)$ = 1670 Баррер, для ПТМСП $P(O_2)$ = 7200 Баррер (1 Баррер = 10^{-10}·см^3(н.у.)·см/(см^2·с·см рт. ст.)). Оценку гемосовместимости полимерных мембран проводили по результатам морфофункционального анализа клеток крови практически здоровых доноров-добровольцев и культуры мезенхимальных мультипотентных стромальных клеток костного мозга тканевых доноров (ММСК).

В ходе исследования было показано отсутствие разрушения эритроцитов как в экспериментах по исследованию морфофункционального анализа клеток, так и в ходе определения свободного гемоглобина. Как ПМП, так и ПТМСП не являются тромбогенными и не вызывают спонтанной активации клеточного звена гемостаза. Кроме того, не наблюдалось адгезии лейкоцитов и тромбоцитов на поверхности полимеров, тромбоцитарные агрегаты отсутствовали на поверхности пленок и в суспензии как при 20-22°С, так и при 37°С. Однако было отмечено, что при контакте в течение 1 часа при 20-22°С с ПМП уровень тромбоцитов с гранулами снижался на 2% относительно контроля, а с ПТМСП – на 5%. Через 24 часа экспозиции для образцов ПТМСП уровень дисковидных эритроцитов, уровень тромбоци-тов с гранулами был достоверно ниже по сравнению с ПМП. В опытах in vitro с культурой ММСК через 3 суток в присутствии исследуемых полимеров различий между опытными образцами и контролем (без полимеров) не было выявлено. Во всех опытных лунках отмечен плотный конфлюентный монослой, число клеток в контроле и в опытах с ПТМСП составило 23 тыс/см^2, в опытах с ПМП – 25 тыс/см^2. При этом во всех опытных лунках не наблюдалось адгезии и пролиферации ММСК на поверхности полимеров.

Таким образом, исследуемые полимеры обладают высокой гемосовместимостью и являются весьма перспективными высокопроницаемыми материалами для газообменных диффузионных мембран ЭКМО, при этом ПМП является более предпочтительным по сравнению с ПТМСП.

Благодарность

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН и НИИ СП им. Н.В. Склифосовского.

УДК 66.071.6

ПНБИ КАК МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО МЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДОРОД-СОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕЙ

Алентьев А.Ю.[1], Сырцова Д.А.[1], Пономарев И.И.[2], Волкова Ю.А. [2], Никифоров Р.Ю.[1], Белов Н.А.[1].

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

[2] Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

E-mail:alentiev@ips.ac.ru

Ключевые слова: полимерные мембраны, полигетероарилены, бензимидазольные фрагменты, высокотемпературное газоразделение, выделение водорода.

Одним из новых направлений мембранного газоразделения является применение селективных мембран с непористым полимерным слоем в разделительных процессах, проводящихся при высоких температурах (до 350°C). Примером такой перспективной задачи является выделение водорода из водородсодержащих смесей, получаемых в результате паровой конверсии метана. Проблема поиска разделительных материалов, особенно полимерных, позволяющих решить эту задачу, не прибегая к существенному снижению температуры разделительного процесса, в значительной мере связана с низкой термо- и гидролитической стабильностью большинства полимеров, в том числе, коммерческих, при повышенных температурах. Одним из немногих классов полимеров, демонстрирующих высокую устойчивость в таких условиях, является группа частично-лестничных полинафтоиленбензимидазолов (ПНБИ), обладающих предельно высокими для органических полимеров показателями термической и гидролитической стабильности, обеспечивающими функционирование данных полимеров при температурах до 400°C, а также хорошими пленкообразующими свойствами, позволяющими получать мембраны с тонкими селективными слоями. Сочетание показателей проницаемости и селективности для водородсодержащих смесей газов при комнатной температуре позволяет отнести ПНБИ к перспективным материалам для высокотемпературного газоразделения.

В настоящей работе в качестве объекта исследования были выбраны гомогенные пленки из полинафтоиленбензимидазола ПНБИ-О (Рис.1), полученного в ИНЭОС РАН путем нового экологически безопасного метода синтеза полностью циклизованных ПНБИ из растворов преполимеров в N-метилпирролидоне.

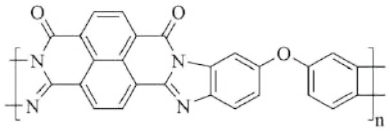


Рисунок 1. Структура ПНБИ-О.

Исследование газоразделительных возможностей данного полимера при высоких температурах проводилось с помощью новой методики, позволяющей экспериментально исследовать особенности переноса газов через полимерные пленки в области возможных отклонений температурных зависимостей коэффициентов проницаемости и диффузии газов от классических аррениусовских зависимостей, что для ряда полимеров приводит к повышению селективности разделения пары газов H_2/CO_2. В рамках предложенной методики анализ экспериментальных данных осуществлялся дифференциальным газохроматографическим методом.

Полученные результаты позволят оценить возможности новых полимеров с аналогичной структурой для разработки новых композиционных мембран с тонкими селективными слоями с целью их применения в высокотемпературных процессах.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-19-00222.

УДК 54.057

МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИНОРБОРНЕНОВ С КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ: ВЗАИМОСВЯЗЬ «СТРУКТУРА – СВОЙСТВА»

Алентьев Д.А., Бермешев М.В.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

E-mail: d.alentiev@ips.ac.ru

Ключевые слова: полинорборнены, мембранное газоразделение, извлечение диоксида углерода, разделение углеводородов, взаимосвязь «структура – свойства».

Полинорборнены представляют класс полимеров, удобный как для изучения взаимосвязей между строением полимеров и их свойствами, так и для дизайна новых полимерных материалов различного назначения. Это обусловлено такими преимуществами полинорборненов как: широкие возможности синтеза исходных мономеров, позволяющие вводить заместители различной природы; высокая движущая сила их полимеризации; уникальная способность норборненов полимеризоваться по различным механизмам с образованием полимеров с различными основными цепями; перспективные прикладные свойства ряда замещённых полинорборненов (сорбционные, газотранспортные, диэлектрические и т.д.). За последнее десятилетие было синтезировано большое количество полимеров этого класса, обладающих привлекательными газотранспортными свойствами, включая: высокий уровень газопроницаемости, высокую селективность разделения углеводородов, пар газов CO_2/CH_4 и CO_2/N_2. Систематический анализ их газотранспортных свойств позволил определить наиболее перспективные направления дизайна полимерных материалов для мембранного газоразделения. Одним из таких направлений стало введение в боковую цепь полинорборненов структурных Si–O–C-фрагментов, придающих им интересный комплекс свойств, а именно высокую селективностью разделения углеводородов, контролируемую растворимостью (до 50 по паре газов *н*-бутан/метан), сочетание высокой проницаемости по CO_2 с высокой селективностью разделения CO_2/N_2, стабильность газотранспортных свойств во времени.

При продолжении исследований в рамках этого направления возник ряд фундаментально важных вопросов: 1) каков вклад Si–O- и C–O-фрагментов в газотранспортные свойства полинорборненов с Si–O–C-фрагментами? 2) как влияет на газотранспортные свойства ориентация Si–O–C-фрагментов относительно основной цепи? 3) как изменяются газотранспортные свойства полинорборненов с Si–O–C-фрагментами при варьировании длины концевого алкильного заместителя? Для ответа на эти вопросы за последние 5 лет нами было синтезировано несколько серий аддитивных полинорборненов с различными кислородсодержащими боковыми заместителями, включая: три(*н*-алкокси)силильные группы с концевыми алкильными фрагментами длиной до 10 атомов углерода, олигосилоксановые группы, триалкилсилокси-группы, линейные и разветвлённые заместители с одной или несколькими простыми эфирными группами (рисунок 1).

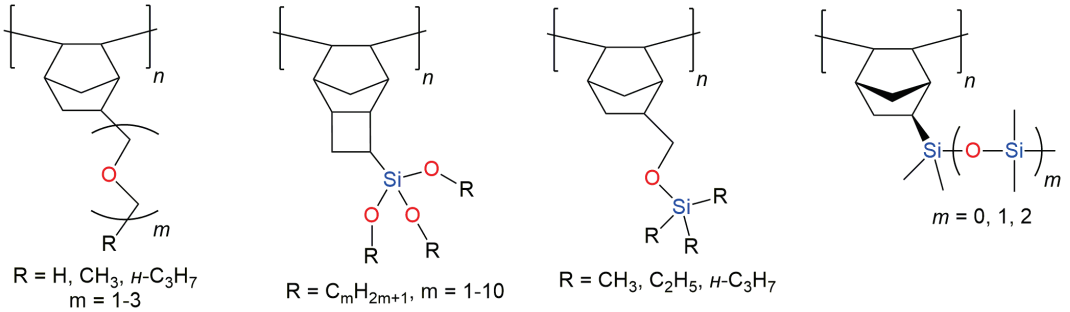


Рисунок 1. Структуры полинорборненов с кислородсодержащими заместителями, синтезированных и исследованных нами за последние 5 лет

Синтезированные полимеры продемонстрировали широкий диапазон газотранспортных свойств, например: $P(O_2)$ от 5 до 200 Баррер, $\alpha(CO_2/N_2)$ от 5 до 30, $\alpha(C_4/C_1)$ от 4 до 50. Анализ полученных данных позволил выявить ряд интересных эффектов. Так, например, было обнаружено, что именно C–O-фрагмент вносит значительный вклад в высокую селективность разделения CO_2/N_2, тогда как высокую селективность разделения углеводородов обеспечивает как C–O-, так и Si–O-фрагмент. В докладе будет представлен анализ ранее опубликованных результатов исследований газотранспортных свойств указанных серий полинорборненов, будут обобщены найденные в результате этих исследований взаимосвязи «структура – газотранспортные свойства» и обозначены перспективные направления их развития, а также будет представлен ряд оригинальных подходов к синтезу исходных мономеров для этих полимеров.

Благодарность

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

УДК 678.7

ГЕТЕРОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ПРИСУТСВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ СОМОНОМЕРОВ

Алиев Г.Ш., Томс Р.В., Гервальд А.Ю.
МИРЭА – Российский технологический университет
E-mail: aliev.g.sh@edu.mirea.ru

Ключевые слова: гетерофазная полимеризация, эмульсионная полимеризация, поверхностно-активные мономеры.

Полимерные суспензии, используемые в лакокрасочной промышленности в широком ассортименте, получают эмульсионной полимеризацией.

Традиционные поверхностно-активные вещества (ПАВ) в эмульсионной полимеризации играют ключевую роль для быстрого образования частиц эмульсии, эмульгирования капель мономера, стабилизации и сохранения частиц полимера во время полимеризации и при хранении латекса. Однако, в процессе пленкообразования адсорбированное ПАВ может мигрировать на поверхность пленки и влиять на блеск или другие свойства поверхности, что ухудшает водостойкость, и в целом также влияет на чувствительность к воде и адгезию, а также оказывает негативное влияние на экологию.

Решением проблемы может быть использование поверхностно-активных сомономеров (ПАМ), которые имеют двойную связь и ковалентно связываются с макромолекулами полимеров. Также использование ПАМ позволяет улучшить свойства пленок, например, прочность на разрыв, блеск, адгезию, водостойкость и прочее.

Одними из наиболее интересных соединений, которые можно использовать в качестве ПАМ являются вещества, содержащие сульфогруппу, например, стиролсульфонат натрия и гидроксильную группы – 2-гидроксиэтилметакрилат. Молекулы этих соединений обладают гидрофобными и гидрофильными участками, полимеризуемой двойной связью, а также хорошей растворимостью в воде.

Эмульсионную сополимеризацию стирола проводили в присутствии ПАМ в реакторе объемом 250 мл при температуре 70 °С и скорости перемешивания 350 об/мин до максимальной конверсии. В качестве инициатора использовали персульфат калия (ПК). Мономеры дозировали в дискретном режиме. Концентрация стирола в системе была постоянной и составляла 10 % масс. В качестве ПАМ использовали стирлсульфонат натрия и 2-гидроксиэтилметакрилат.

На первом этапе работы изучали влияние природы сомономеров на размер частиц, распределение частиц по размеру, количество частиц и молекулярную массу латексов. При увеличении концентрации стиролсульфоната в системе с 0,2 до 0,6 % масс. происходит: уменьшение размера частиц с 191 до 37 нм; увеличение полидисперсности с 1,08 до 1,26; уменьшение средневесовой молекулярной массы с $11{,}0 \cdot 10^4$ до $5{,}2 \cdot 10^4$ Да; и увеличение количества частиц на миллилитр латекса с $0{,}04 \cdot 10^{15}$ до $4{,}71 \cdot 10^{15}$.

При использовании в качестве ПАМ 2-гидроксиэтилметакрилата изменение концентрации сомономера в системе с 0,6 до 2,4 % масс. не влияет на размер частиц латекса и составляет порядка 250 нм, но происходит незначительное уменьшение индекса полидисперсности с 1,20 до 1,11, уменьшение средневесовой молекулярной массы с $9{,}8 \cdot 10^4$ до $6{,}5 \cdot 10^4$ Да и увеличение количества частиц на миллилитр латекса с $0{,}011 \cdot 10^{15}$ до $0{,}013 \cdot 10^{15}$.

На последнем этапе работы изучали влияние комбинации из двух поверхностно-активных мономеров на характеристики получаемых латексов. При концентрации стиролсульфоната натрия и 2-гидроксиэтилметакрилата равной 0,3 и 0,4 % масс., соответственно размер частиц латекса составил 44 нм, индекс полидисперсности – 1,22, средневесовая молекулярная масса $6{,}0 \cdot 10^4$ Да, количество частиц на миллилитр латекса – $1{,}87 \cdot 10^{15}$. Увеличение концентрации стиролсульфоната натрия в этой системе с 0,3 до 0,6 % масс. привело к уменьшению размера частиц до 39 нм, при этом значение индекса полидисперсности составило 1,29, значение средневесовой молекулярной массы - $4{,}9 \cdot 10^4$ Да, а количество частиц на миллилитр латекса составило $2{,}84 \cdot 10^{15}$. Такие характеристики можно объяснить синергетическим эффектом от электростатического отталкивания стиролсульфоната натрия и стерическим фактором 2-гидроксиэтилметакрилата.

Таким образом, использование стиролсульфоната натрия и 2-гидроксиэтилметакрилата отдельно или в комбинации в качестве поверхностно-активных сомономеров позволяет получать стабильные латексы (все полученные латексы были стабильны более 8 месяцев) без использования классических поверхностно-активных веществ. Замена классических ПАВ поверхностно-активными мономерами в перспективе может решить экологические проблемы и улучшить характеристики латексов, используемых в лакокрасочной промышленности.

УДК 544.723

ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДНАЯ МЕМБРАНА НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

Алиева С.Б.

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности
Научно-исследовательский институт «Геотехнологические Проблемы Нефти, Газа и Химия», Д.Алиева
E-mail:solmaz.aliyeva@yahoo.com

Ключевые слова: мембрана, терморасширенный графит, очистка сточных вод, поливинилиденфторид.

Мембранная технология разделения привлекла большое внимание к очистке воды благодаря своей высокой эффективности, низкому энергопотреблению и экологичности. По сравнению с другими полимерными материалами, поливинилиденфторид (ПВДФ) привлек значительное внимание при разработке ультрафильтрационных мембран из-за его превосходной механической прочности, термостойкости и химической стойкости.

Целью представленной работы является изготовление мембраны на основе ПВДФ и терморасширенного графита (ТГ), которая может быть использована в качестве мембраны при очистке воды.

Подготовку мембраны проводили следующим образом:

1) Приготовление 10% раствора ПВДФ в диметилформамиде (растворение полимера проводили при 60 °C);
2) Смешивание раствора ПВДФ с 50 мас. % с ТГ;
3) получение пленки из смеси раствор ПВДФ/ТГ методом инверсии фаз;
4) формирование пористой структуры путем пришивания поливинилового спирта к полученной пленке.

Синтез ТГ, являющегося неорганическим компонентом мембраны, проводили по известной методике. Для синтеза ТГ, 2 г графита интеркалировали в течение 1 часа с использованием смеси серная кислота/окислитель (HNO_3) в соотношении 9:1 по объему. ТГ был получен путем быстрого нагревания интеркалированного графита при 300°C.

ТГ смешивали с 10% раствором ПВДФ, а затем на тонкую поверхность стекла заливали смесь 10%-ного раствора ПВДФ/ТГ. С помощью литейного ножа на поверхности стеклянной пластины формируют тонкий слой. Затем эту стеклянную пластину помещали в деионизационную ванну, содержащую холодную дистиллированную воду, для удаления растворителя и выдерживали в течение 10 минут для образования тонкой пленки.

После формирования пленки ПВДФ/ТГ на ее поверхности проводили реакцию прививки поливинилового спирта. Реакцию образования поливинилового спирта проводили по известной методике. По этому способу поливиниловый спирт растворяют в дистиллированной воде, затем к раствору поливинилового спирта добавляют малеиновый ангидрид и водный раствор уксусной кислоты (10 мас.%). Затем этот раствор наносят на поверхность пленки ПВДФ/ТГ. Синтезированный материал сушили при температуре 120°C в течение 2 часов для проведения реакция сшивания.

Полученная мембрана будет изучена физическими и физико-химическими методами исследования, а также будет исследовано ее применение в очистке сточных вод.

Благодарность

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики - Грант № EİF-GAT-6-2021-2(39)-13/08/4-M-08.

УДК 547.599+547-32+54-126+578.282

КОМПОЗИЦИОННО РАЦИОНАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ПРОТИВОВИРУСНЫХ ИНГИБИТОРОВ НА СТЫКЕ ХИМИИ НЕФТИ, ПРИРОДНЫХ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Алиханова О.Л., Сербин А.В.

Научно-инновационный фонд Здоровья

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

E-mail: heal@aha.ru

Ключевые слова: синтез полиэлектролитов, модификация, вирусы, противовирусные ингибиторы.

Природные соединения растительного происхождения, составляют ценный возобновляемый ресурс целебных препаратов, веками используемых человеком. В наше время знания о возможностях и границы практического применения этого ресурса значительно расширяются благодаря достижениям современной химии и технологии природных веществ и продуктов их переработки. Не менее ценным источником лекарственных соединений становятся продукты нефтехимии и, в целом, органической химии, выходящие далеко за рамки биосинтетических возможностей живой природы. Еще более значимые перспективы открываются на пути «кооперации» разнородных «малых» молекул в единые макромолекулы, композиционно интегрирующие структурно-функциональные потенциалы составных частей. Биохимия высокомолекулярных соединений (ВМС), восходящая от липидов до полисахаридов, белков и нуклеиновых кислот (НК) - является ярким примером фундаментальной значимости ВМС в молекулярной эволюции биологической жизни. Даже самые примитивные её формы – наноразмерные генетические паразиты – вирусы, на молекулярном уровне являют собой достаточно сложно организованные композитные комплексы. Это: НК (геном), белки (капсид), липиды (оболочка «оболочечных» вирусов) и гликопротеины внешних шипов. Поэтому для создания высокоэффективных медикаментозных средств противовирусной защиты, одних только низкомолекулярных соединений (НМС), доминирующих на современном фармацевтическом рынке, не достаточно. Необходимы разработки композиционно рациональных ВМС систем, соразмерно адекватных природе вирусных макромолекул и нанокомпозитных структур, что, в свою очередь, требует интеграции исследований на стыке химии низко- и высоко- молекулярных соединений.

В фокусе данной работы – интеграционные маршруты синтеза потенциально лекарственных систем противовирусного назначения на основе полиэлектролитных производных природно-полусинтетических и нефтехимических карбоцикических и иных НМС. Среди природных НМС широким спектром целебных свойств выделяются терпены ряда камфоры, имеющие в своей структурной сердцевине каркасный бицикл норборнана (Nb). Тот же бицикл формируется в нефтехимии циклопентадиена в процессах образования аддуктов Дильса-Альдера. Одновременно, синтетические производные Nb и адамантана (Ad), ремантадин, дейтифорин и др., активно исследуется в медицинской химии в качестве противогриппозных препаратов. Однако, механизм их противовирусной защиты узко направлен на блокаду протонных каналов (тетрамеров белка М2) в оболочке вирусов гриппа типа А. При этом вирусы гриппа Б, и другие вирусы человека, не имея аналогичных каналов, практически не восприимчивы к указанным препаратам. Более того, размеры «малых» молекул (<0.5 нм) ограничивают эффективность их воздействия лишь на соразмерно «малые» мишени. Это критически облегчает мутационный выход вирусов из-под контроля таких лекарств с активным распространением лекарственно резистентных вирусных субпопуляций.

В этой связи, малоразмерные потенциалы каркасных соединений, получаемых различными методами синтеза, включены нами в системные исследования по консолидации таких «малых» структур на платформе более крупных (макро) молекул. Соответствующее направление полимерного синтеза начиналось с разработки конкретных маршрутов реакций (со)полимеризации, методов регуляции параметров «структура – свойства», в поисках оптимальных вариантов самих полимерных платформ. Среди критериев оптимальности: (1) растворимость конечных продуктов в физиологических средах, (2) собственный потенциал полимерной основы для избирательного сродства к вирусам и противовирусным эффектам, (3) нетоксичность, (4) удобство химической модификации. Лучшие результаты дали маршруты чередующейся радикальной сополимеризации малеинового ангидрида (МА) с мономерами, образующими в цепи гидрофильные гетероциклы, имитирующие сходные фрагменты полимерного остова сахаридов или НК. Молекулы МА, входящие в цепь в форме остатков 3,4-дизамещенного янтарного ангидрида, весьма удобны как реакционные центры порционно-контролируемой ковалентной прививки к цепи амино- или окси- производных в заданных количественных пропорциях и множественности мультипликации вдоль цепи. Заключительный гидролиз и ионная «балансировка» приводят к хорошо растворимым, малотоксичным продуктам, несущим, кроме каркасных лигандов, отрицательный (вирус ориентированный) заряд. В отличие от низкомолекулярных прототипов, их полимер-кооперированные производные оптимальной конфигурации проявили in vitro многократно усиленный защитный эффект, существенно расширенный по спектру вирусов, подавляемых препаратами нового поколения.

УДК 541.64:547.241

НОВЫЕ ФОСФОРАЗОТИСТЫЕ МОДИФИКАТОРЫ ДЛЯ ГОРЯЧЕГО ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Алфёров Д.Л., Лебедева А.А., Воронцов М.А., Рыбян А.А., Биличенко Ю.В., Чистяков Е.М.

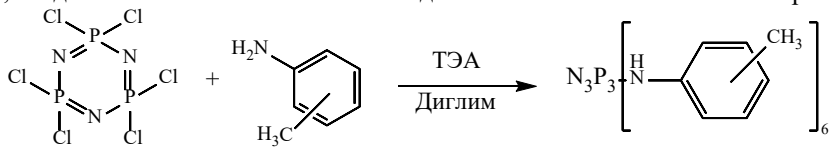
Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева

E-mail: gallifreid1@gmail.com

Ключевые слова: эпоксидные смолы, полимерные материалы, циклофосфазены, негорючие композиции, антипирены, модификаторы, ариламинофосфазены.

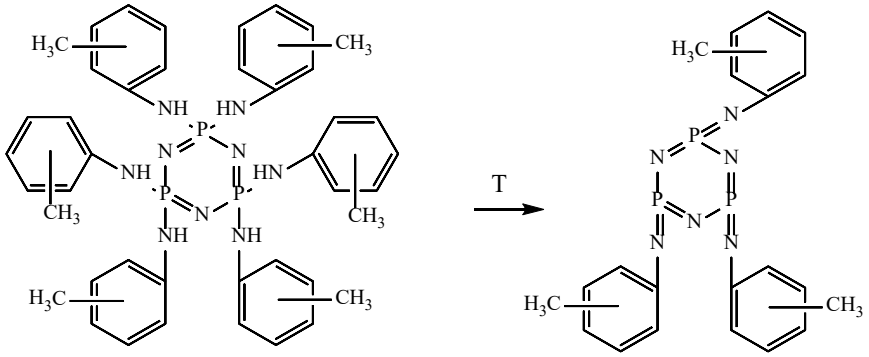
Среди термореактивных полимерных материалов наибольший интерес представляют эпоксидные смолы и композиты на их основе благодаря простой переработке, возможности варьирования свойств материала благодаря комбинированию смолы и отвердителя, а также хорошим эксплуатационным характеристикам. Однако, отверждённые эпоксидные смолы не всегда обладают достаточной температурой стеклования для эксплуатации в различных областях техники, что требует их модификации. Органозамещенные цикло-трифосфазены вызывают неослабевающий интерес в химической науке ввиду возможности использования их в качестве эффективных модификаторов различных композитов и полимерных материалов, в том числе и различных эпоксидных связующих. Использование в качестве отвердителей ариламиноциклотрифосфазенов (ААФ) позволяет совместить несколько достоинств существующих, коммерчески доступных аминных отвердителей, таких как 3-ксилилендиаминов и полиоксиалкиленаминов, например увеличение теплостой-кости и отсутствие эффектов карбонизации из-за наличия ароматических колец, а также низкой экзо-термичности процесса из-за наличия в составе метильной группы.

Синтез ариламиноциклотрифосфазенов осуществляли в бис(2-метоксиэтил)эфире (схема 1) в течении 5 часов для гексакис-(2-метиланилин)циклотрифосфазена (о-ААФ) и 4 часа для гексакис-(3-метиланилин)циклотрифосфазена (м-ААФ) и гексакис-(4-метиланилин)циклотрифосфазена (п-ААФ) при температуре 140°С. Полученные ААФ имеют синглетный сигнал на ^{31}Р ЯМР – спектре при 5,5 м.д., 2,3 м.д. и 2,5 м.д. соответственно и m/z=771 по данным MALDI-TOF масс-спектрометрии.



(1)

Методом синхронного термического анализа обнаружен ступенчатый характер потери массы, говорящий о протекании пиролиза (схема 2) с выделением низкомолекулярного компонента. Продукты пиролиза охарактеризованы с помощью MALDI-TOF масс-спектрометрии, ^{31}Р ЯМР и ИК Фурье спектроскопией. Этот эффект был учтен при выборе режима отверждения эпоксидных композиций.



(2)

Синтезированные ААФ использовали в качестве модификаторов при получении эпоксидных композиций. Композиции были изготовлены из эпоксидной смолы ЭД-20 и 5, 10 и 15 масс. % ААФ при 200°С в течении 4 часов. Возможность протекания отверждения и его механизм оценивали определением содержания гель-фракции в отвержденных образцах. Образцы, содержащие о-ААФ, не отверждались даже за более длительное время, что связано с стерическим фактором близко расположенной к –NH–группе метилового фрагмента.

При ДСК анализе отвержденных композиций определены их температуры стеклования, которые составили 80 и 85°С в случае использования м-ААФ и п-ААФ соответственно. Полученные полимеры на основе ЭД-20 и м-, п-ААФ, прошли испытания на огнестойкость в соответствии с UL-94. Для горизонтального крепления показатель огнестойкости категории НВ, для вертикального крепления образец категории огнестойкости V-0, т.е. полимеры являются негорючими.

УДК 576.32/.36

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОМЕРНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ НОСИТЕЛЕЙ В КЛЕТОЧНЫХ СФЕРОИДАХ: ОТ МОДЕЛЕЙ К ИНЪЕКЦИОННЫМ СИСТЕМАМ

Анисимов Р.А., Ломова М.В., Садовников А.В., Шушунова Н.А., Демина П.А., Абалымов А.А.
Саратовский национальный исследовательский университет им. Н.Г. Чернышевского
E-mail: roman.a.anisimov@gmail.com

Ключевые слова: тераностика, ватерит, магнетит, клеточная биология.

Одним из важных направлений в биофизике, современной медицине и фармакологии является адресная доставка лекарственных средств. Таргетирование позволяет доставлять и контролировать высвобождение лекарственных средств непосредственно вблизи пораженных участков организма. Этот подход существенно снижает негативные эффекты от лекарств и повышает их эффективность. Одной из актуальных проблем современной медицины является разработка высокоэффективных противоопухолевых лекарственных систем.

На данный момент основными методами исследования различных платформ доставки противоопухолевых лекарственных средств являются in vitro и in vivo. В течение многих лет исследования на основе монослойных клеточных культур были наиболее распространенным методом изучения различных платформ доставки лекарственных средств in vitro. Этот способ имеет ряд преимуществ, таких как простота, доступность и большое количество методов и протоколов анализа. Однако исследования на основе клеточного монослоя не отображают полную картину процессов, происходящих в реальных тканях. Для таких целей были разработаны и используются клеточные сфероиды (3D cell culture). Трехмерные клеточные модели лучше демонстрируют специфику реальных тканей, воспроизводя взаимодействие между клетками и межклеточным матриксом. В настоящее время сфероиды широко используются в качестве моделей для изучения опухолей.

Важным аспектом при исследовании воздействия противоопухолевых препаратов при интратуморальном введении является неоднородное распределение лекарственных средств. При использовании адресных доставочных средств, таких как полимерные микрокапсулы и минеральные частицы, которые увеличивают локальную концентрацию препарата, эта неоднородность усиливается. Изучение всех процессов при наличии градиента концентрации лекарственных препаратов в опухолевых тканях является нетривиальной задачей из-за сложности повторяемости результатов.

В данном исследовании, основанном на сфероидах, образованных из клеток культуры рака молочной железы мыши 4T1, была предложена модель равномерного распределения носителей лекарственных средств. В качестве носителей использовались субмикронные частицы карбоната кальция с модифицированной структурой ватерита и иммобилизованными наночастицами магнетита. Перед формированием сфероидов клетки инкубировались с носителями в разных соотношениях частиц к клеткам. Сформированные сфероиды с магнитными носителями впоследствии инжектировались в белых лабораторных мышей с целью изучения скорости развития опухоли.

Количество захваченных частиц одной клеткой оценивалось с использованием проточной цитометрии. Получены данные об воздействии носителей на основе ватерита и наночастиц магнетита на жизнеспособность клеточных сфероидов, а также была оценена их округлость. Сфероиды были изучены с использованием метода Бриллюэновской спектроскопии.

Благодарность
Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-933.2022.3.

УДК 541.64

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ СОПОЛИМЕРЫ L-ЛАКТИДА С ε-КАПРОЛАКТОНОМ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Анохин Е.В.[1], Королёв С.В.[2], Седуш Н.Г.[1]

[1]Институт синтетических полимерных материалов РАН

[2]Российский научный центр хирургии им. акад. Б.В. Петровского

E-mail: e.anohin@ispm.ru

Ключевые слова: биоразлагаемые полимеры, сополимеризация, L-лактид, поли(L-лактид-со-ε-капролактон).

Среди различных типов биоразлагаемых полимеров наиболее перспективными и универсальными являются полимеры на основе лактида. Однако их механические свойства, такие как хрупкость и жесткость, ограничивают некоторые применения. Прочный, биоразлагаемый и биосовместимый поли(L-лактид-со-ε-капролактон) мог бы быть полезен в таких областях, как тканевая инженерия, средства доставки лекарств и в имплантологии. Медицинские изделия из полимеров на основе лактида не требуют повторных хирургических вмешательств, поскольку они являются биоразлагаемыми и выводятся из организма человека в процессе метаболизма.

В зависимости от своих функций изделия на основе полимеров L-лактида должны обладать различными физико-механическими, теплофизическими свойствами и сроками биодеградации. Для синтеза сополимеров L-лактида с ε-капролактоном с заранее заданными свойствами и сроками биоразложения необходимо установить взаимосвязь между микроструктурой и свойствами материала в широком диапазоне состава сополимеров. В свою очередь для проведения контролируемого синтеза необходимо исследовать кинетику и термодинамические параметры сополимеризации L-лактида.

В настоящей работе были установлены оптимальные условия сополимеризации L-лактида с ε-капролактоном в присутствии катализатора октоата олова и активатора 1,12-додекандиола для соотношений L-лактида и ε-капролактона в сополимере от 0 : 100 до 100 : 0 моль/моль. При температуре 160°C время достижения равновесной конверсии L-лактида 96% составило 6 ч. Микроструктура и молекулярно-массовые характеристики синтезированных сополимеров были определены методами ^{1}H ЯМР и ГПХ, таким образом фактический мольный состав совпадает с теоретическим. Были рассчитаны средние длины последовательностей мономерных звеньев L-лактида и ε-капролактона. Сополимеры характеризуются мономодальным распределением и средневесовой молекулярной массой от 55 до 200 кДа. Теплофизические свойства были исследованы методами ДСК и ТГА, показано, что температура стеклования, меняется в диапазоне от -60 °C до 60°C, температура плавления увеличивается от 60°C до 178°C с увеличением содержания L-лактида в составе сополимера.

УДК 541

НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ АНТИБИОТИКОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

Анохина Т.С., Разлатая Д.А., Грушевенко Е.А., Балынин А.В., Юшкин А.А

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН

E-mail: tsanokhina@ips.ac.ru

Ключевые слова: полимерные мембраны, природные полимеры, нанофильтрация, антибиотики, сточные воды.

В последние годы всемирной организацией здравоохранения (ВОЗ), экспертным и научным сообществом поднимается проблема накопления антибиотиков в окружающей среде, что является одной из причин появления устойчивых к ним бактерий и резистентных генов, повышая угрозу здоровью и жизни человека. Антибиотики в окружающую среду попадают со стоками фармацевтических и пищевых производств, рыбоводства и животноводства, а также бытовых и медицинских стоков, так как до 70 % антибактериальных препаратов не усваивается человеческим организмом и выводится из него в неизменном виде. В 2020 - 2021 году проблему с накоплением антибиотиков в природе, особенно в пределах густонаселённых городов, усугубила пандемия короновирусной инфекции (COVID19), так как в протокол лечения больных входили антибиотики группы макролидов и антибиотики β-лактамного ряда – для предотвращения вторичной бактериальной пневмонии. По прогнозам к 2030 году глобальное потребление противомикробных препаратов увеличится на 67 %, а для Бразилии, России, Индии, Китая и Южной Африки рост потребления противомикробных препаратов составит 99%, что в семь раз превышает прогнозируемый прирост населения в этой группе стран.

Таким образом, на сегодняшний день антибиотики считаются новым классом загрязняющих веществ из-за их повсеместного присутствия в повышенных концентрациях в поверхностных и грунтовых водах, почвах и биоте практически во всем мире.

В связи с этим целью настоящей работы является разработка новых высокоселективных химически стойких и устойчивых к засорению нанофильтрационных мембран на основе природных полимеров для выделения антибиотиков и ряда органических загрязнителей из воды для предотвращения появления устойчивых к антибиотикам бактерий и резистентных генов, опасных для здоровья и жизни человека.

В качестве мембранного материала в работе использовали целлюлозу и альгинат натрия, сшитый различными катионами двух и трехвалентными катионами металлов.

Мембраны на основе целлюлозы получали методом инверсии фаз из растворов целлюлозы в смеси ионной жидкости с диметилсульфоксидом (ДМСО). Мембраны на основе альгината натрия будут получали фазоинверсионным методом из его водных растворов с последующей сшивкой катионами металлов (Cu^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}).

Мембранные свойства полученных мембран исследовали по водным растворам модельного вещества Remazol Brilliant Blue R с молекулярной массой (ММ) 626 г/моль и антибиотика Цефтриаксона с ММ 554,58 г/моль. Также исследовали сорбцию модельного вещества и антибиотика из воды в материал мембраны.

Наилучшие разделительные свойства относительно водного раствора Remazol Brilliant Blue R продемонстрировали мембраны на основе альгината натрия, сшитые 10-м % водным раствором $ZnCl_2$. Коэффициент задерживания (R, %) Remazol Brilliant Blue R составил больше 95%, при проницаемости 0.01 кг/м^2 ч атм. Мембраны, сшитые $Fe(NO_3)_3$, обладали проницаемостью по раствору 0.9 кг/м^2 ч атм и R по растворенному веществу 88 %.

Таким образом можно сделать вывод, что мембраны на основе альгината натрия, сшитые катионами металлов, перспективны для выделения антибиотиков из поверхностных и грунтовых вод.

Благодарность

Результаты получены при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Проект 13.2251.21.0166 (идентификатор проекта RF----2251.61322X0044). Соглашение МНТС БРИКС 075-15-2022-1218.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

УДК 539.612:620.179.4

ПУТИ СНИЖЕНИЯ ВЛАГОПРОНИЦАЕМОСТИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПКМ

Кульков А.А., Антипов Ю.В., Конкина Г.Г., Пурина А.Н.
Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения
E-mail: nastya-miti@mail.ru

Ключевые слова: адгезионноспособный материал, адгезив, адгезионная прочность, модифицированный полиэтилен, сополимер этилена

К числу важных задач при эксплуатации изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ) в среде повышенной влажности относится повышение их герметичности. Одним из методов повышения герметичности является применение герметизирующих материалов, таких как пленочные материалы. Проблемой использования пленочных материалов в составе изделий из ПКМ является создание адгезионной прочности между этими материалами.

Поэтому основной целью данной работы являлось повышение адгезии пленочного материала (адгезив) к ПКМ (субстрат).

Одним из способов увеличение адгезии является химическая модификация пленочного материала функциональными реакционноспособными группами (карбоксильными, гидроксильными, амидными и др.). Для исследования в качестве адгезивов были выбраны сополимер этилена с винилацетатом, сополимер этилена с акриловой кислотой, сополимер этилена с этилацетатом, сополимер этилена с малеиновым ангидридом.

Методом дифференциально термического анализа определено, что температуры плавления данных адгезивов лежат в интервале температур от 90°С до 110°С. Исходя из этого для исследования адгезионной прочности к ПКМ был выбран стеклопластик на основе эпоксидного связующего, начало полимеризации которого происходит при температуре от 120°С до 160°С. Адгезив при данной температуре находится в расплавленном состоянии, что является определяющим фактором для осуществления межмолекулярного взаимодействия «адгезив-субстрат».

Экспериментальные образцы для оценки адгезионной прочности были изготовлены методом прессования при разных давлениях и температурах, для оценки влияния этих параметров на адгезию на границе «адгезив-субстрат». В качестве показателя адгезионной прочности был выбран показатель прочность при отслаивании, показывающий разрушающую нагрузку соединения гибкой поверхности адгезива под углом 90° к жесткой подложке стеклопластика.

Полученные результаты показали, что в указанном интервале температур и давлений значительного изменения адгезионной прочности не происходит. Оптимальным уровнем для данного субстрата является температура 150°С и удельное давление 1,5 кгс/см^2. Величина прочности при отслаивании для всех адгезивов составила не менее 3 Н/мм (3,10 кгс/см), а наилучшие результаты показал адгезив на основе сополимера этилена с акриловой кислотой – 20 Н/мм (20, 2 кгс/см^2). При этом анализ микроструктуры показал, что при данных давлениях и температуре наблюдается затекание расплава в поры стеклопластика на глубину до 250 мкм, на границе контакта не наблюдается воздушных пузырей.

Проведенные исследования показали, что представленные химически модифицированные полимеры могут быть использованы при получении адгезионноспособных слоев в герметизирующих покрытиях на основе пленочных материалов.

УДК 691.175.2

БИОСОВМЕСТИМЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С РЕГУЛИРУЕМЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Антипова К.Г.[1], Крупнин А.Е.[1], Крашенинников С.В.[1] , Пацаев Т.Д.[1], Храмцова Е.А.[2], Григорьев Т.Е.[1, 3]

[1] НИЦ «Курчатовский институт»

[2]Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

[3]Московский физико-технический институт (государственный университет)

E-mail: kris444ti@yandex.ru

Ключевые слова: полиакриламид, полилактид, гидрогели, композиционные материалы, внеклеточный матрикс.

Задача создания искусственного аналога внеклеточного матрикса (ВКМ) остается одной из ключевых в тканевой инженерии. ВКМ уникален для различных тканей, однако можно выделить схожие элементы его структуры – это пористая среда, часто образованная волокнами и гелеобразными полимерными стенками. Помимо биосовместимости и биомимметичной структуры важной характеристикой скаффолда являются его механические свойства, определяющие степень замещения утраченных функций поврежденного органа в процессе регенерации и травматизацию окружающих тканей после имплантации каркаса. Механические свойства матрикса, варьирующиеся в широком диапазоне: от нескольких килопаскалей до сотен мегапаскалей, существенно влияют на дифференциацию клеток, поэтому важно уметь тонко регулировать механическое поведение скаффолда. Целью данной работы является разработка скаффолдов различной морфологии на основе природных и синтетических полимеров для тканевой инженерии и исследование их механического поведения.

В работе были получены матриксы двух типов: гидрогели на основе полиакриламида, наполненные пористыми частицами из полилактида (1), и волокнистые нетканые материалы на основе полилактида с наполнением из природных полимеров – коллагена и хитозана (2).

Для получения гидрогелевых материалов (1) предварительно изготавливали пористые частицы на основе полилактида путем распыления 2 масс.% раствора полилактида в диоксане в жидкий азот. Замороженные материалы лиофилизировали. Готовые частицы вмешивали в реакционную смесь для синтеза полиакриламидного гидрогеля в условиях пониженного давления для проникновения смеси в поры полилактида. После равномерного распределения частиц в объеме смеси добавлением катализатора ускоряли свободную радикальную полимеризацию акриламида, формируя композиционный материал.

Оценку распределения наполнителя проводили с использованием сканирующей акустической микроскопии. Показано, что предложенный метод получения композита позволяет добиться равномерного распределени гидрофобногонаполнителя из полилактидных частиц в водной реакционный смеси полиакриламида.

Механическое поведение композитов (1) исследовали при одноосном растяжении и сжатии на универсальной испытательной машине Instron 5965. Результаты экспериментов демонстрируют возможность тонкого регулированию механических свойств матриксов в пределах, соответствующих значениям модуля Юнга мягких тканей. Волокнистую нетканую матрицу для композитов (2) получали методом электроспиннинга 9% раствора полилактида в смеси растворителей хлороформ/спирт (9:1). Нетканый материал помещали в 1% растворы коллагена или хитозана в 2% уксусной кислоте/H_2O для импрегнации наполнителя в объем. Через 24 ч волокнистый материал извлекали, удаляли излишки раствора наполнителя, замораживали и лифилизировали.

Перед исследованием морфологии и механических свойств материалы помещали в питательную среду ДМЕМ. Морфологию композитов изучали с использованием Versa 3D DualBeam SEM в режиме окружающей среды. Образцы испытывали при одноосном растяжении на универсальной испытательной машине Instron 5965. На микрофотографиях видны включения наполнителей в структуру волокнистой матрицы. Результаты механических испытаний демонстрируют рост прочностных характеристик композитов при внедрении наполнителя.

Благодарность:

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 21-13-00321 по теме «Деформационное поведение биоразлагаемых матриксов различного типа при механических нагрузках».

УДК 541

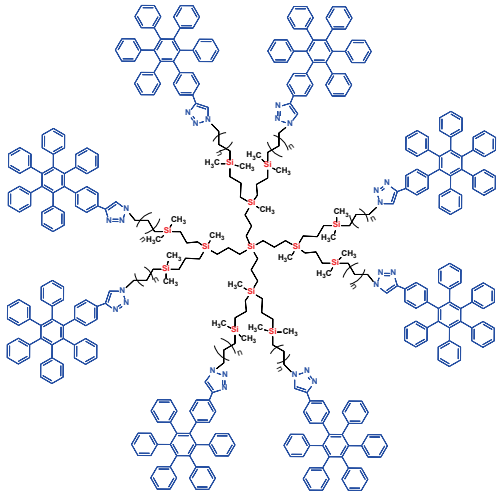
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ ДЕНДРИМЕРОВ НА ОСНОВЕ КАРБОСИЛАНОВОГО ЯДРА И АРОМАТИЧЕСКОЙ ОБОЛОЧКИ

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

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

Ключевые слова: гибридные дендримеры, ‘клик’ реакция, макромолекулы ядро-оболочка.

Дендримеры и структуры на их основе в основном состоят из блоков одного типа. Ранее была продемонстрирована возможность синтеза дендримеров типа ядро/оболочка комбинацией жестких полифениленовых и гибких карбосилановых блоков. Использование Cu-катализируемой реакции азид-алкинового циклоприсоединения между ядром и оболочкой позволяет избежать множества побочных процессов, а также добиться полноты протекания реакции.



G1Si$_{13}$Ar$_{56}$ n =1, 9

Рисунок 1. Пример гибридного дендримера с карбосилановым ядром 1 генерации и дендрона из гексафенилбензола с различной длиной спейсера

Данное исследование посвящено синтезу и исследованию свойств карбосилановых дендримеров 1-й и 2-й, 3-й генерации с полифениленовым дендроном 1 генерации в оболочке на спейсере различной длины. Изменение длины спейсера, а также наличие жесткого триазольного фрагмента приводит к различному упорядочению гибридных систем. Показано влияние количества и плотности групп ГПБ в оболочке дендримера на степень кристалличности макромолекул и плотность упаковки в кристаллической структуре, а также фазовое и термическое поведение.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке ТПГУ Л.Н. Толстого, программа “Приоритет 2030”, соглашение № 073-03-2022-117/7.

УДК 678.073:678.8

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АГРООТХОДА – СКОРЛУПЫ АРАХИСА В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

Арзуманова Н.Б., Кахраманов Н.Т.

Институт полимерных материалов НАН Азербайджана

E-mail: arzumanovanushaba16@gmail.com

Ключевые слова: полимерный композит, агроотход, скорлупа арахиса, экологически чистый.

Лигноцеллюлозные наполнители рассматриваются как научные и технологические инновации в области новых материалов, подчеркивая важность применения агроотходов в качестве сырья. В связи с этим отходы лигноцеллюлозных растений, такие как скорлупа, шелуха и стебели агрокультур могут быть использованы в качестве недорогих дисперсных наполнителей для полимерных композитов. Ореховые скорлупы – это один из источников возобновляемых лигноцеллюлозных материалов, которые могут быть получены в качестве побочных продуктов сельского хозяйства. Они часто используются в относительно недорогих применениях, таких как компосты, мульчи, удобрения и корма для животных. В последнее время изучается их возможное применение в качестве наполнителей полимерных композитов.

Арахис (лат. *Arachis hypogaea*) является одним из самых популярных орехов и основных пищевых культур в мире, который способен производить скорлупу с большими объемами. В связи с этим арахисовая скорлупа представляется интересным кандидатом в качестве натурального наполнителя в композиционных материалах на основе полиолефинов. В связи с этим целью данной работы являлось оценка возможности использования скорлупы арахиса в качестве бионаполнителя для полиэтилена низкой плотности.

Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки 15 803-020, использованная в качестве объекта исследования, был предоставлен компанией SOCAR Polymer LLC, Сумгайыт, Азербайджан. Он имеет плотность 0.919 г/см3, прочность при растяжении 11.3 МПа, относительное удлинение при растяжении 600%, предел текучести при растяжении 9.3 МПа и индекс текучести расплава 2 г/10мин (190°C/5.0 кг).

Агроотход – скорлупа арахиса, используемый в качестве армирующего наполнителя, был получен на местном рынке. Как известно скорлупа арахиса на самом деле представляет собой смесь полимеров, состоящую из частично кристаллических микрофибрилл целлюлозы и больших молекул аморфной гемицеллюлозы и лигнина. Химический состав скорлупы арахиса, как сообщается в литературе, следующий: целлюлоза – 35.7%, гемицеллюлоза – 18.7%, лигнин – 30.2%, белок – 8.2%, углеводы – 2.5% и содержание золы – 4.7%.

Полимерные композиты на основе ПЭНП и скорлупы арахиса получали в процессе смешения на вальцах при температуре 170°C. После расплавления ПЭНП на вальцах в течение восьми минут по частям вводили порошок скорлупы арахиса. Концентрация скорлупы арахиса в композитах варьировалась в пределах от 1 до 30 масс%. На основе полученного полимерного композита прессовали пластины толщиной 1 мм при температуре 170°C, время выдержки под давлением 30 минут. Из прессованной пластины вырубали лопатки для определения механических свойств при растяжении полимерных материалов. Определение механических свойств при растяжении полимерных композитов осуществляли в соответствии с ASTM D638. Исследование водопоглощения композитов проводилось в соответствии с ASTM D-570.

Экспериментальные результаты испытаний на растяжение композитов скорлупа арахиса/ПЭНП показали, что введение наполнителя – скорлупы арахиса аморфного по своей природе снижает прочность при растяжении, а также относительное удлинение при растяжении, которые непрерывно снижаются с увеличением концентрации наполнителя. Снижение прочности при растяжении может быть связано с взаимодействием наполнитель-наполнитель, которое становится более выраженным, чем взаимодействие наполнитель-матрица. Снижение относительного удлинения при растяжении является обычным явлением, поскольку между наполнителем из агроотходов и ПЭНП существуют слабые связи. Кроме того, введение скорлупы арахиса придало композитам жесткость, тем самым уменьшив их пластичность. Результаты испытаний показали, что водопоглощение постепенно увеличивается с увеличением концентрации наполнителя, достигая точки насыщения, при которой содержание влаги почти остается постоянным.

В итоге, можно сделать вывод о том, что натуральные волокна являются очень многообещающими материалами и потребление арахисовой скорлупы в качестве наполнителя имеет тенденцию открывать новый путь применения в превращении агроотходов в полезные ресурсы в пластмассовой промышленности. Их можно использовать при разработке полимерных биокомпозитов с использованием различных методов модификации поверхности волокон, чтобы улучшить межфазную адгезию между наполнителем из агроотходов и матричным полимером.

УДК 541

ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОРГАНОАЛКОКСИСИЛАНОВ ПО РЕАКЦИИ CUAAC БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ - МОНОМЕРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

Аристова В.А.[1,2], **Безлепкина К.А.**[1], **Клокова К.С.**[1], **Ардабьевская С.Н.**[1,3], **Черкаев Г.В.**[1], **Дроздов Ф.В.**[1], **Миленин С.А.**[1,3], **Музафаров А.М.**[1]

[1] *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН*

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

[3] *Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого*

E-mail: vasilissa.aristova7@gmail.com

Ключевые слова: органоалкоксисиланы, азид-алкиновое циклоприсоединение, «клик» реакции, функциональные алкоксисиланы.

Органотриалкоксисиланы являются важнейшим классом органо-неорганических молекул, которые имеют широкое практическое значение и используются в академических исследованиях. Эти соединения являются эффективными модификаторами различных поверхностей для придания им специфических свойств, а также исходными мономерами для синтеза широко класса олигомерных и полимерных соединений – силсесквиоксанов.

Известные методы получения органоалкоксисиланов, такие как реакции кросс-сочетания, гидросилилирование, трансметаллирование и реакции замещения, не всегда отвечают современным требованиям создания экологичных и экономически обоснованных к химическим процессам. Однако, существует один из перспективных методов, который не предполагает использование дорогих катализаторов и отличается высокой толератностью к функциональным группам, - реакция азид-алкинового циклоприсоединения. Эта реакция отлично зарекомендовала себя в органическом синтезе, полимерной химии и многих других отраслях, в том числе в химии силиконов.

В нашей работе мы усовершенствовали метод получения органоалкоксисиланов различного строения по реакции азид-алкинового циклоприсоединения в экологически обоснованных условиях, без использования растворителей, аминов, а также лигандов для катализатора. На втором этапе работы осуществляли гидролиз и конденсацию полученный функциональных триазолсиланов с получением соответствующих силсесквиоксанов.

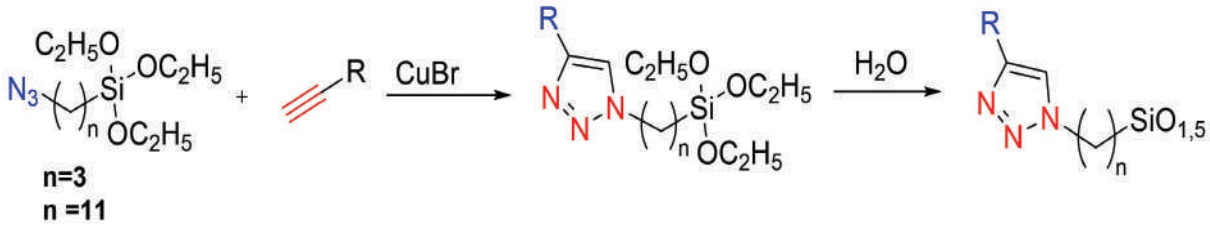


Рисунок 1. Получение функциональных органоалкоксисиланов по реакции азид-алкинового циклоприсоединения и их последующая конденсация

Благодарность:

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-73-10082).

УДК 544.03

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ЭКРАНИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МАГНЕТИТА И УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА. МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Астафьева С.А. [1], **Лебедева Е.А.** [1], **Корнилицина Е.В.** [1], **Трухинов Д.К.** [1], **Истомина Т.С.** [1], **Князев Н.С.** [2], **Малкин А.И.** [2], **Чечеткин В.А.** [2], **Коротков А.Н.** [2]

1 Институт технической химии УрО РАН

2 Уральский федеральный университет

E-mail: svetlana-astafeva@yandex.ru

Ключевые слова: углеродные волокна, магнетит, эффективность экранирования, агломерация, АБС-пластик.

В последние десятилетия резко возрос спрос на высокоэффективные материалы с улучшенными механическими, электрическими и термическими свойствами. Введение наполнителей различной природы является одним из методов получения композитов различного назначения. Углеродные материалы, в частности углеродные волокна, обладают превосходными тепловыми и электрическими свойствами, что позволяет их использовать для улучшения и/или придания тепло- и электропроводности полимерным композитам, а также позволяет создавать материалы для экранирования от электромагнитных помех. Совокупность электрических и магнитных свойств является ключом к получению хорошего экранирующего эффекта в широком диапазоне частот. Для этого помимо проводящих наполнителей в полимерные композиты вводят магнитные частицы, в частности магнетит Fe_3O_4, который является одним из распространенных и часто применяемых видов магнитных частиц, обладающих низкой токсичностью и хорошей биосовместимостью.

Целью данной работы было изучение влияния наполнителей, придающих экранирующие свойства, на механические и теплофизические свойства композитов. В работе в качестве наполнителей были использованы извлеченные методом низкотемпературного сольволиза углеродные волокна и полученный методом соосаждения магнетит в разном процентном соотношении. В качестве полимерной матрицы для экранирующего материала выбран акрилонитрил бутадиен стирол (АБС пластик).

Распределение наполнителей в полимерной матрице было изучено по микрофотографиям, полученным с помощью оптического микроскопа Olympus BX51. Установлено, что 1% углеродного волокна распределяется в матрице равномерно, непрерывная структура, состоящая из наполнителей, отсутствует. Также непрерывная структура отсутствует и в образцах с магнетитом, и при совместном введении двух наполнителей углеродного волокна и магнетита в количестве 0,5% соответственно. При введении 3 и 5% углеродного волокна нами обнаружены области с высоким и низким содержанием углеродных волокон и можно предполагать наличие непрерывной проводящей структуры. Необходимо отметить, что наличие областей с высоким содержанием углеродных волокон также способствует более сильной агломерации частиц магнетита.

Результаты испытания механических свойств исходного и наполненного АБС пластика показали, что введение по 1 % всех видов наполнителей и 3 % комбинированного наполнителя привело к росту механической прочности более чем на 20%. В остальных случаях наблюдаются незначительные изменения прочности. При введении 3% углеродного волокна в композит наблюдается снижение прочности на 12 % по сравнению с ненаполненным АБС пластиком.

С целью изучения влияния природы и концентрации введенных наполнителей на термические свойства АБС пластика и композитов на его основе, методом синхронного термического анализа (ТГА/ДСК) исследован процесс термоокислительной деструкции. Введение всех видов наполнителей в количестве 1 % и магнетита в количестве 3 % приводит к увеличению термостойкости композитов. Показано, что увеличение теплопроводности наблюдается при введении 3 и 5 % углеродного волокна и 5 % магнетита. Для образцов, содержащих углеродное волокно, установлена обратно пропорциональная зависимость снижения теплоемкости от количества введенного волокна.

Отмечено, что отличие наполнителей в форм-факторе оказывает влияние на агломерацию наполнителей в процессе изготовления образцов. Показано, что распределение наполнителя в полимерной матрице и его агломерация влияет на конечные характеристики материала. Установлено, что образование непрерывной проводящей структуры из наполнителей в полимерной матрице способствует повышению эффективности экранирования полимерных композитов от электромагнитных помех.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Пермского края в рамках научного проекта № С-26/702.

УДК 691.175.5/.8

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО МОДИФИКАТОРА НА СВОЙСТВА УГЛЕПЛАСТИКА НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА

Атамас К.А.[1], Горбунова И.Ю.[1], Полунин С.В.[1], Корохин Р.А.[2], Шапошникова В.В.[3], Салазкин С.Н.[3]

[1] РХТУ им. Д.И. Менделеева

[2] ФИЦ ХФ РАН им. Н.Н. Семенова

[3] ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова

E-mail: atamas.kirillandreich@yandex.ru

Ключевые слова: углепластик, термопластичный модификатор, трещиностойкость, эпоксидный олигомер.

Эпоксидные олигомеры широко применяются в качестве связующих при создании полимерных композиционных материалов. Как известно, недостатком армированных пластиков на основе эпоксидных матриц является их низкая трещиностойкость, что особенно характерно для углепластиков. Для повышения устойчивости к растрескиванию связующие модифицируют конструкционными термопластами, обладающими высокими показателями температуры стеклования и модуля упругости. В процессе отверждения формируется сложная структура матрицы. Наличие в ней термопластичного модификатора позволяет заметно повысить энергию разрушения.

В данной работе использовали связующие на основе эпоксидиановой смолы, отвердителя ангидридного типа и термопластичного модификатора - линейного ароматического простого полиэфира. Получали серию связующих с содержанием модификатора 5, 10, 15 и 20 м.ч. на 100 м.ч. эпоксидного олигомера. В качестве армирующего наполнителя использовали непрерывное однонаправленное углеродное волокно. Углепластики получали методом мокрой намотки.

Перед резкой колец углепластиков измеряли динамический модуль упругости по величине резонансной частоты колебаний звуковых волн. При резке измеряли величину расхождения колец для вычисления остаточных напряжений. Углепластики испытывали на сдвиг по схеме трехточечного нагружения в квазистатических и динамических условиях. При квазистатических испытаниях образцы нагружали со скоростью 100 мм/мин. При динамических испытаниях скорость удара составляла 4,0 м/с. Для оценки трещиностойкости использовали метод расслоения двухконсольной балки с начальной трещиной в срединной плоскости. Образцы нагружались монотонно со скоростью 50 мм/мин. Критерий трещиностойкости G_{IR} рассчитывали по методу углов. У эпоксидных полимеров, модифицированных термопластами, измеряли ударную вязкость по Шарпи, определяли температуру стеклования методом динамического механического анализа.

Ударная вязкость модифицированных эпоксидных полимеров повышается на ~300 %. Методом динамического механического анализа показано, что введение в качестве модификатора линейного ароматического простого полиэфира в эпоксидную смолу незначительно влияет на температуру стеклования. Однако все модифицированные системы имеют две температуры стеклования, что свидетельствует о гетерогенности. Динамический модуль упругости углепластиков ожидаемо понижается с увеличением содержания термопласта, что, вероятно, связано со снижением предельной степени отверждения эпоксиангидридной матрицы. С увеличением содержания термопласта остаточные напряжения в углепластиках монотонно снижаются. Для образца, содержащего 20 м.ч. термопластичного модификатора, остаточные напряжения снижаются на ~ 65 %. Трещиностойкость углепластиков повышается в ~ 2 раза при содержании термопласта в количестве 15 и 20 м.ч. по сравнению с углепластиком на основе немодифицированного эпоксиангидридного связующего. Прочность при сдвиге в динамических условиях нагружения выше, чем при квазистатическом нагружении. Чувствительность к скорости нагружения - распространенное явление, и оно объясняется разным характером разрушения. На диаграммах нагружения углепластиков в динамических условиях обнаружен единственный пик нагрузки, а зона вторичных разрушений отсутствует. В квазистатических условиях разрушение сопровождается множественными растрескиваниями. Таким образом, в квазистатических условиях нагрузка воспринимается постепенно каждым отдельным слоем образца, в то время как в динамике все слои углепластика сопротивляются нагрузке единовременно. В динамических условиях прочность при сдвиге растет с увеличением содержания термопласта. Так, при содержании термопласта в матрице в количестве 10 м.ч., уже удается повысить предел прочности на ~ 44 %.

Таким образом, введение в эпоксидное связующее линейного ароматического простого полиэфира в качестве термопластичного модификатора в количестве 5-20 м.ч. позволяет повысить трещиностойкость углепластиков и снизить остаточные напряжения.

УДК 536.6

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МЕТОДА НАНОКАЛОРИМЕТРИИ

Ахкямова А.Ф.[1,2,3], Абукаев А.Ф.[1,2,3], Комов Е.В.[2], Мельников А.П.[2], Рулев И.И.[2,3], Иванов Д.А.[1,2,3]

[1]ФИЦ ПХФ И МХ РАН

[2]Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова

[3]НИТУ МИСИС

E-mail: azigy@mail.ru

Ключевые слова: сверхбыстрая калориметрия, полимеры, рамановская микроскопия, нанокалориметрия, рентгеновская дифракция, оптическая микроскопия, атомно-силовая микроскопия

На данный момент активно разрабатывается и улучшается широкий спектр аналитических экспресс-методов, предназначенных для физико-химического анализа органических соединений. В данной работе освещается исследование микроколичеств полимерных материалов с использованием инновационного метода нанокалориметрии на чипе. Данный экспресс-метод сочетает в себе быстродействие (экспериментальное время менее 100 миллисекунд), что является важным фактором для эффективного анализа и контроля качества полимерных материалов. Кроме того, этот метод предоставляет возможность его интеграции с другими экспериментальными методиками, такими как рамановская микроскопия, поляризационная оптическая микроскопия, атомно-силовая микроскопия и рентгеновская дифракция, что открывает новые горизонты для комплексного исследования полимерных материалов.

Помимо чрезвычайно высокой скорости эксперимента, метод имеет еще одно ключевое преимущество, а именно, обладает сверхвысокой чувствительностью к образцу, а значит, позволяет работать со сверхмалыми количествами веществ (от 1 нанограмма). Сочетание данных характеристик: высокая чувствительность и быстродействие – важно для практического применения в областях, связанных с разработкой и контролем качества полимерных материалов, где именно это играет одну из решающих ролей в выборе метода исследования. Именно в этих областях исследования масса образца лимитирована либо высокой стоимостью синтеза нового препарата, либо малым количеством поставляемого материала. Поэтому разработка данных экспресс-методов в перспективе поможет в оптимизации и ускорении процесса анализа, увеличении его точности, а также уменьшении стоимости контроля над качеством.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» № К1-2022-035.

УДК 538.9

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ РАМАНОВСКОЙ МИКРОСКОПИИ В СОЧЕТАНИИ СО СВЕРХБЫСТРОЙ КАЛОРИМЕТРИЕЙ НА ЧИПЕ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ

Ахкямова А.Ф.[1,2,3], **Комов Е.В.**[2], **Мельников А.П.**[2], **Рулев И.И.**[2,3], **Иванов Д.А.**[1,2,3]

[1]*ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН*

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

[3]*Национальный исследовательский технологический университет МИСИС*

E-mail: azigy@mail.ru

Ключевые слова: сверхбыстрая калориметрия, полимеры, рамановская микроскопия, фармацевтические препараты, полиморфизм.

В настоящее время разрабатывается и совершенствуется широкий спектр аналитических экспресс-методов, позволяющих проводить физико-химический анализ различных органических соединений. Работа посвящена исследованию микроколичеств лекарственных препаратов и полимерных материалов, принципиально новым методом, а именно комбинацией нанокалориметрии и рамановской спектроскопии, а также вопросов, связанных с термодинамикой процессов полиморфизма в данных материалах.

Стоит учитывать, что обсуждаемый экспресс-метод отвечает ряду необходимых требований, которые, с одной стороны, обеспечивают быстрый анализ фармацевтических препаратов (время эксперимента – менее 100 миллисекунд), а, с другой стороны, дают наиболее полную информацию о структуре и теплофизических свойствах материала. Помимо чрезвычайно высокой скорости эксперимента, метод имеет еще одно ключевое преимущество, а именно, обладает сверхвысокой чувствительностью к образцу, а значит, позволяет работать со сверхмалыми количествами веществ (от 1 нанограмма). Сочетание данных характеристик: высокая чувствительность и быстродействие – важно для практического применения в областях, связанных с разработкой и контролем качества лекарственных препаратов, а также полимерных материалов, где именно это играет одну из решающих ролей в выборе метода исследования.

Разработка и тестирование уникального экспресс метода, позволяющего проводить диагностику сверхмалых (вплоть до 1 нг) количеств лекарственных препаратов и полимерных материалов обеспечивает возможность проведения in situ теплофизических и спектроскопических исследований. Нанокалориметрия обеспечивает возможность применения сверхвысоких скоростей нагрева/охлаждения (> 10^5 K/c) при исследовании образцов с массами менее нанограммов.

В процессе совмещения методов были получены данные о зависимости изменения температуры активной области калориметрического чипа в зависимости от мощности лазерного пучка. Было зафиксировано, что оптимальным является диапазон работы при мощностях лазера 10% и 25 %. При мощности лазера 10 % наблюдается оптимальное соотношение сигнал/шум рамановского спектра и температурного скачка на сенсоре, который составляет 4 С. Кроме того, были получены данные об изменении температурного градиента на чипе при использовании аттенюатора, позволяющего проводить наблюдения с использованием оптического микроскопа.

Разработана новейшая методика калибровки нанокалориметрического сенсора под лазерным лучом рамановского микроскопа различной мощности, для проведения in situ измерений при различных температурах.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ в рамках проекта № 22-73-00081.

УДК 53.08

СКАНИРУЮЩАЯ ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ БИОПОЛИМЕРОВ

Ахметова А.И.[1, 2], Попова Е.В.[1, 2], Тихомирова В.Е. [1, 2], Яминский И.В.[1]

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

[2] Институт биоорганической химии им. академиков М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова РАН

E-mail: akhmetovaai@my.msu.ru

Ключевые слова: сканирующая зондовая микроскопия, эритроциты, CaP- частицы, РНК.

Сканирующая зондовая микроскопия является уникальным инструментом для исследования биологических объектов, в т.ч. биополимеров в 3D с нанометровым пространственным разрешением. Простая пробоподготовка и быстрота измерений позволяют получить наглядную разностороннюю характеристику образца: топографию поверхности, геометрические размеры, объем, периметр, упругость, адсорбцию на различных подложках, склонность к агрегации, разрушаемость под воздействием механического давления и температуры.

Сканирующая зондовая микроскопия позволила охарактеризовать наноплатформы, выступающие в качестве носителей для эффективной стабилизации и доставки молекул РНК в ткани. Цель работы - идентификация РНК препаратов экзогенного применения с целью модификации экспрессии генов картофеля и пшеницы/ячменя для придания этим культурам улучшенных свойств. В качестве таких наноплатформ рассматриваются кальций-фосфатные частицы (CaP), которые представляют интерес благодаря их биосовместимости, биодеградируемости, контролируемому получению. CaP-частицы являются хорошим кандидатом на роль носителя, поскольку обладают сильным сродством к нуклеиновым кислотам, а благодаря контролируемому синтезу возможно получить частицы подходящего размера для доставки генов внутрь клеток. В работе рассматривались частицы: CaP-частицы размером 80±20нм, CaP-частицы, покрытые хитозаном 5кДа и размером 160±25 нм, хитозановые частицы из 5 кДа хитозана и размером 110±20 нм, хитозановые частицы из 72 кДа гликоль-хитозана размером 250±10 нм. В работе оценивались такие параметры как характер адсорбции на гидрофобной поверхности графита, склонность к агрегации, характер распределения по поверхности, геометрические размеры частиц.

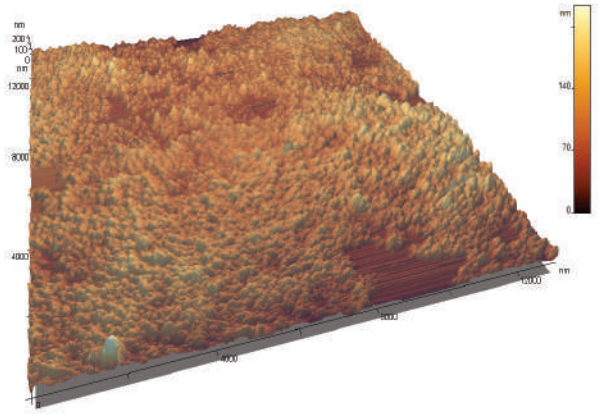


Рисунок 1. CaP-частицы, размер 80±20нм. Частицы плотно распределены на поверхности графита, характерный диапазон высот на поле в 13 мкм до 210 нм. АСМ, контактный режим.

Для каждого образца бы сформирован характерный профиль поверхности, чтобы в дальнейшем при создании наноплатформы для доставки веществ в ткани можно было идентифицировать ее по профилю поверхности.

Сканирующая зондовая микроскопия может использоваться в качестве инструмента для трехмерной визуализации с точностью до единиц нанометра и для измерения локальных механических, физико-химических и электрофизиологических свойств наноплатформ при конструировании новых искусственных регуляторных РНК в качестве инструментов временной регуляции генов.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-74-30003.

УДК 534.833.534

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЗПК С РАЗНОВЫСОТНЫМ СОТОВЫМ ЗАПОЛНИТЕЛЕМ В КАНАЛЕ С ПОТОКОМ

Писарев П.В., Ахунзянова К.А.

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

E-mail: pisarev85@live.ru

Ключевые слова: звукопоглощающие конструкции, разновысотный сотовый заполнитель, канал с потоком, экспериментальные исследования.

В настоящее время одним из эффективных методов решения проблемы снижения шума является использование резонансных звукопоглощающих конструкций (ЗПК). При проектировании ЗПК для современных авиационных двигателей возникает необходимость в подборе сочетаний конфигураций и форм резонаторов, обеспечивающих максимальное подавление шума двигателя на заданных частотах. Применение численного моделирования и экспериментальных исследований на модельных образцах позволяет значительно снизить финансовые и временные затраты на отработку перспективных конструктивных вариантов ЗПК.

В рамках настоящей работы приводятся результаты экспериментальных исследований модельной однослойной ЗПК с разновысотным сотовым заполнителем. Эксперимент проводился для диапазона рабочих частот 500-6000 Гц на установке интерферометр с касательным падением звуковой волны при наличии потока.

По результатам выполненных исследований получены графики зависимости падения акустического давления от частоты при различных скоростях потока. Выявлено, что акустическая эффективность однослойной ЗПК с разновысотным сотовым заполнителем значительно выше, чем у однослойной ЗПК с равномерным сотовым заполнителем. При скорости потока M=0 Ма максимальная разница наблюдается для второй резонансной частоты и составляет 12дБ. При скорости потока M=0,05 Ма максимальная разница наблюдается для третей резонансной частоты и составляет 14дБ.

Сравнительный анализ результатов, полученных для ЗПК с разновысотным и равномерным сотовым заполнителем, выявил, что при скорости потока M=0 Ма средняя разница акустической эффективности ЗПК с равномерным заполнителем и ЗПК с разновысотным заполнителем составила 8 дБ, при скорости потока 0,05Ма - 10 дБ. Дополнительно стоит отметить, что акустическая эффективность ЗПК с разновысотным сотовым заполнителем менее чувствительна к параметрам потока, чем ЗПК с равномерным сотовым заполнителем.

Благодарность

Исследование выполнено в Пермском национальном исследовательском политехническом университете при поддержке государственного задания (проект No. FSNM-2023-0006).

УДК 544.6

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ДОПИРОВАННОГО СВЕРХРИЗВЛЕТВЛЕННЫМ ФОСФОРИЛИРОВАННЫМ ПОЛИМЕРОМ BOLTORN H20

Ачох А.Р., Мельников С.С., Бондарев Д.А.
Кубанский государственный университет
e-mail: achoh-aslan@mail.ru

Ключевые слова: электродиализ, ионообменные мембраны, специфическая селективность.

Исследования в области мембранного материаловедения и мембранных технологий активно развивается, чему свидетельствует большое количество отечественных и зарубежных публикаций. Одной из актуальных задач является улучшение транспортных характеристик уже существующих на рынке ионообменных мембран. Одним из таких способов является объёмная модификация ионообменных материалов органическими допантами.

Объектами исследования являлись гомогенные мембраны МФ-4СК, объемно-модифицированная сверхразветвленным фосфориллированным дендримером на основе полимера BOLTORN H20, структурная формула которого приведена в работе. Для получения исследуемых мембран, 10% раствор МФ-4СК в изопропаноле смешивали с 20% раствором фосфориллированного BOLTORN H20 в разных соотношениях. Мембраны были получены методом полива. Содержание сверх разветвлённого фосфориллированного дендримера в объеме мембраны варьировалось от 2 % до 20 % от массы сухой мембраны.

Из экспериментальных данных установлено, что с увеличением содержания сверхразвлетвленного фосфорилированного дендримера BOLTORN H20 в объеме мембраны происходит уменьшение обменной емкости с 0,83 до 0,66 ммоль/г/наб. мембраны. Можно предположить, что обменная емкость мембран уменьшается из-за того, что обменная емкость добавляемого дендримера BOLTORN H20 намного меньше обменной емкости мембранной пленки МФ-4СК.

Введение в объем мембраны сверхразвлетвленного фосфорилированного дендримера BOLTORN H20 изменяет внутреннюю структуру мембраны, что снижает ее электропроводящие характеристики. При этом доля межгеля увеличивается с увеличение концентрации дендримера в фазе мембраны.

Для определения электрохимических характеристик полученных образцов были записаны вольтамперные характеристики гомогенных пленок МФ-4СК с различным фосфорилированного дендримера BOLTORN H20 в смешанном растворе NaCl 0,015 моль/л и CaCl2 0,0075 моль/л при скорости вращения мембранного диска 100 об/мин. Установлено, что объемно-модифицированные мембраны переходят в сверхпредельное состояние гораздо раньше, в сравнении с исходной мембраной МФ-4СК. При этом плато предельного тока сокращается с увеличением доли фосфорилированного дендримера BOLTORN H20 в объеме мембраны. Можно предположить, что более быстрый переход на сверхпредельные режимы обусловлен наличием фиксированных фосфорно-кислотных групп, которые способны ускорять каталитическое разложение воды на H+ и OH- ионы.

Оценку зависимости специфической селективности исходной мембраны МФ-4СК и объемно модифицированной сверхразвлетвленным фосфориллированным дендримером были изучены на установке с вращающемся мембранном диске в смешанном растворе NaCl 0,015 моль/л и CaCl2 0,0075 моль/л при скорости вращения мембранного диска 100 об/мин.. Введение в объем мембраны фосфориллированного дендрометра BOLTORN H20 приводит к увеличению специфической селективности к двухзарядным ионам кальция. Коэффициент специфической селективности изменяется с 1,4 для пленки МФ-4СК, до 6,3 для МФ-4СК с содержанием BOLTORN 10%. Это можно объяснить повышенной сорбцией двухзарядных ионов кальция внедренными фосфориллированными фиксированными группами. Однако с ростом плотности тока селективность уменьшается по мере приближения к предельному току и стремится к теоретическому пределу специфической селективности, обусловленному внешнедиффузионным предельным током. При достижении предельного тока перенос ионов зависит только от коэффициентов диффузии ионов в растворе, которые для данной ионной пары близки.

Благодарность
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №22-23-00357, https://rscf.ru/project/22-23-00357 .

УДК 544-72

ВЛИЯНИЕ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА СТРУКТУРУ НАНООРГАНИЗАЦИИ КАУЧУКОВ

Соколова Л.В., Базарова В.Е.
«МИРЭА – Российский технологический университет
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
E-mail:BazarovaVE@yandex.ru

Ключевые слова: непредельные каучуки, наноорганизация, фазовые переходы, дифрактограммы.

Стеариновую кислоту широко применяют при вулканизации резиновых смесей в качестве технологической добавки поскольку ее молекулы имеют дифильное строение, что облегчает, в частности, диспергирование наполнителя в матрице каучука. Однако во время синтеза высокомолекулярных соединений (ВМС) формируется их наноорганизаци, которая вмещает в себя упорядоченные образования, соединенные проходными цепями в единую систему. Наноорганизация ВМС имеет термодинамическую природу и перестраивается с проявлением множественных фазовых переходов выше T_c не зависимо от их химического строения согласно данным РСА, ДСК, ИК-спектроскопии и диффузионного метода.

Особенности структуры наноорганизации непредельных каучуков изучены с помощью МУРР и РСА в области больших углов. Так, в бутилкаучуке (БК) и СКИ формируются четыре вида нанообразований, структурные параметры которых, в частности, размер изменяются с проявлением фазового перехода при 130°С (рис. 1, 2). С введением стеариновой кислоты структура наноорганизации каучуков: СКД, СКИ, СКБ и БК изменяется неодинаково, что обусловило, в частности, неодинаковое изменение их динамической вязкости. Так, в случае БК в присутствии стеариновой кислоты изменился размер и содержание всех четырех видов нанообразований, которые претерпевают дополнительное изменение с проявлением фазового перехода при 130°С, что подтверждает их термодинамическую природу.

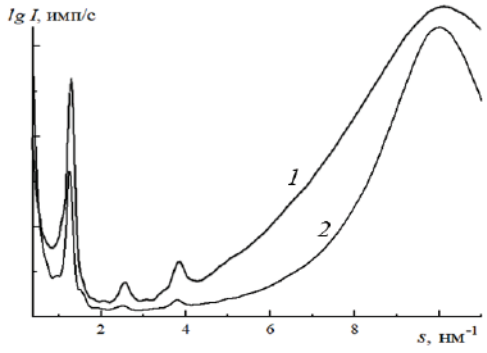


Рисунок 1. Дифрактограммы МУРР БК (1) с 0,25 мас.% стеариновой кислоты после нагревания при 100°С

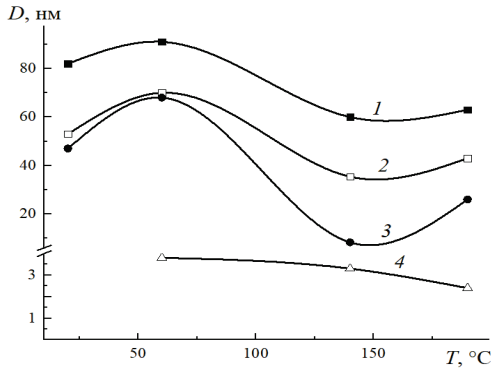


Рисунок 2. Температурные зависимости размеров нанообразований БК, ответственных за пик 1,27 (1), 2,56 (2), 3,86 (3) и 10,2 нм

Особенности структуры наноорганизации непредельных каучуков оказывают влияние не только на их физические параметры, но и на их химические реакции, в частности, на процесс вулканизации под действием хинолового эфира. Температурные зависимости скорости вулканизации каучуков характеризуются резким ростом с 125°С в случае СКД, 135°С – СКИ, 145°С – СКБ и 150°С – БК. Энергия активация процесса сшивания макромолекул растет в ряду: СКБ (87 кДж/моль), СКИ (112 кДж/моль), СКД (132 кДж/моль) и БК (124 кДж/моль). Столь разные значения последней связаны с разной геометрией двойных связей каучуков.

На температурных зависимостях скорости вулканизации СКД, СКБ и БК проявились их фазовые переходы, но лишь в присутствии стеариновой кислоты. При этом изменился ряд активности каучуков по отношению к хиноловому эфиру. О влиянии фазовых переходов на процесс вулканизации каучуков свидетельствует и ярко выраженный экстремальный характер температурных зависимостей степени сшивания вулканизатов на основе этих каучуков. Резкое уменьшение степени сшивания их макромолекул следствие уменьшения фактической концентрации хинолового эфира как результат увеличения свободного объема в неупорядоченной части каучуков, обусловленного изменением структуры каучуков с проявлением фазового перехода.

Анализ ИК-спектров вулканизатов, полученных при 120°С и 150°С, позволил впервые получить доказательства двухстадийного механизма вулканизации непредельных каучуков хиноловым эфиром.

УДК 541.6

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ БЕНЗИЛИДЕНФЕНИЛЕНДИАМИНА В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Базиев И.М., Молова З.В., Борукаев Т.А.

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

E-mail: ibragim.ht12@gmail.com

Ключевые слова: бензилиденфенилендиамин, окислительная полимеризация, серная кислота.

Несмотря на десятилетия, прошедшие после открытия полимеров с сопряженными системами, интерес к ним с каждым годом только возрастает. Объясняется это простотой их синтеза, высокой стабильностью и комплексом ценных электрофизических, оптических и т.д. свойств. Полимеры с сопряженными системами, то есть полимеры с пространственно протяженной π-электронной системой, имеют уникальные физические свойства, которыми не могут обладать полимеры с обычной структурой.

В настоящей работе окислительной полимеризацией бензилиден-м-фенилендиамина в серной кислоте синтезирован полисопряженный полимер – полибензилиден-м-фенилендиамин.

Для синтеза полибензилиден-м-фенилендиамина выбор серной кислоты не случаен. Это связано с тем, что бензилиден-м-фенилендиамин, являясь более слабым основанием, с серной кислотой может образовать растворимые соли. При этом в работе для окислительной полимеризации бензилиден-м-фенилендиамина использовали 4 М раствор серной кислоты. Выбор 4 М раствора серной кислоты связан с тем, что концентрированная серная кислота является достаточно жестким условием. При таких условиях, получаемый продукт подвергается деструктивным процессам, что влечет к образованию полимера с менее низкими значениями молекулярной массы и выходу. Кроме того обнаружено, что в концентрированной серной кислоте реакция полимеризации бензилиден-м-фенилендиамина имеет значительный индукционный период. Такая зависимость скорости реакции от концентрации кислоты, характерна для ароматических аминов. В работе методом разбавления найдена минимальная концентрация кислоты, при которой бензилиден-м-фенилендиамин достаточно хорошо растворяется. Это концентрация составляла 4 моль/л и агрессивность серной кислоты при таких условиях достаточно низкая. Известно, что подобное влияние концентрации серной кислоты на характеристики полимера обнаружено в процессе полимеризации анилина. Ниже этой концентрации мономер теряет растворимость.

В процессе окислительной полимеризации бензилиден-м-фенилендиамин варьировали концентрацию мономера и соотношение мономер/окислитель. Оптимальная концентрация мономера составляет 0,1 моль/л, а соотношение мономер/окислитель - 1/1,25. При растворении мономера, раствор окрашивался в желтый цвет. После добавления окислителя (персульфат аммония) к раствору мономера, реакционная смесь начинает темнеть с зеленоватым оттенком, который впоследствии становиться черным. В отличие от полимеризации анилина, можно констатировать, что процесс полимеризации происходит значительно дольше и без стадии образования синего раствора.

Изменение концентрации окислителя, т.е. изменение мольного соотношения мономер/окислитель, также сопровождается изменением выхода и вязкости продукта. Как и при полимеризации анилина, зависимость выхода полимера и вязкости полимера от концентрации окислителя имеет экстремальный характер с максимумом в области мольных отношений [окислитель]:[мономер] от 1,25 до 1,50. Однако изменением продолжительности реакции, концентрации окислителя, или изменением других условий процесса, не удается существенно повысить вязкость раствора полимера и выход продукта окисления.

Строение полимера подтверждали с помощью ИК спектроскопии, где были обнаружены соответствующие полосы.

Таким образом, проведена окислительная полимеризация бензилиден-м-фенилендиамина в растворе серной кислоты. Найдена оптимальная концентрация серной кислоты, при которой получается продукт с более высокими показателями. Однако эти показатели не являются существенными для их переработки в различные материалы, но получить на их основе наноразмерные слои на подложках органического и неорганического происхождения с целью создания устройств с определенными свойствами вполне реально выполнимая задача.

УДК 691.175.5/.8

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ И ФОЛИЕВОЙ КИСЛОТОЙ

Байков Д.В.[1], Звягина Д.В.[1], Маркова М.А.[1], Лютова Ж.Б.[1,2]

[1]Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
[2]Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ«Курчатовский институт»
E-mail: zhanna.lutova@gmail.com

Ключевые слова: адресная доставка лекарственных препаратов, полиэтиленгликоль, фуллерен, фолиевая кислота.

В настоящее время конъюгаты полимер-действующее вещество являются одним из основных компонентов в области доставки лекарственных средств, направленным на снижение иммуногенности, повышение растворимости, надежности, контроля профилей высвобождения и повышение биодоступности активных соединений. Системы доставки лекарств на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ) являются золотым стандартом в фармацевтической промышленности для лечения таких заболеваний, как рак, гемофилия, диабет. ПЭГ как носитель лекарственных препаратов обладает множеством преимуществ: от повышенной биодоступности, контролируемого высвобождения, улучшенных физико-химических свойств, до изменения периода полувыведения из плазмы и снижения иммуногенности лекарственного средства. Большое значение имеет разработка ПЭГилированных конъюгатов для инкапсулирования противоопухолевых препаратов. Благодаря таким преимуществам, как биодоступность и хорошая проникающая способность, различные наночастицы, в том числе и фуллерены, перспективны в качестве носителей в основе различных систем доставки лекарств. В тоже время, современные наносистемы для лечения опухолей характеризуются низкой аккумуляцией в месте действия и низким терапевтическим эффектом. Для преодоления этих недостатков в нашей работе ПЭГ был конъюгирован с фуллереном и фолиевой кислотой (ФК), рецепторы к которой содержатся в большем количестве на некоторых опухолевых клетках.

Целью нашей работы был синтез конъгата ФК-ПЭГ-C_{60}, исследование его структуры и поведения в водных расворах. Конъюгат синтезировали путем перемешивания при температуре 80°C растворов фуллерена C_{60} в N,N-диметилформамиде (ДМФА) и предварительно подготовленного конъюгата ПЭГ 1000 и ФК, полученного также при перемешивании компонентов в ДМФА. Далее, полученный конъюгат отделяли от ДМФА путем роторного испарения и последующей вакуумной сушкой. Растворимость в воде ФК-ПЭГ-C_{60} составила около 40 мг/мл. По данным рентгенофлуоресцентного анализа, полученный конъюгат содержал 60.01±0.03 % масс. углерода, 2.7±0.5 % масс. азота и 37.2±0.5 % масс. кислорода. Для визуализации конъюгата в клетках при дальнейшем исследовании его биологических свойств, его метили флуоресцеинаизотиацианатом (ФИТЦ), который образовывает стабильные продукты с первичной аминогруппой ФК. Раствор конъюгата в воде смешивали с раствором ФИТЦ в диметилсульфоксиде и обрабатывали ультразвуком в течение 15 минут, затем оставляли в темноте при температуре 4°C на 8 часов для завершения реакции. Далее конъюгат очищали гель-фильтрацией на обессаливающей колонке, наполненной сефадексом G-25. Наличие метки контролировали на спектрофлуориметре, наблюдая в спектрах возбуждения и испускания флуоресценции полосы при 490 и 525 нм, характерные для ФИТЦ. Основная убыль массы на термических кривых разложения конъюгата при 400°C соответствовала разложению ПЭГ до мономера, причем эта температура немного ниже, чем для чистого ПЭГ, что дополнительно свидетельствует о связывании полимера с фуллереном и ФК. Убыль массы в области 65-70°C и 178°C связана с удалением сорбированной воды. Убыль массы в области 245 и 372°C является следствием разложения ФК. Остаток массы при 800°C, присутствующий в конъюгате, в отличие от чистого ПЭГ, соответствует фуллерену C60. Методом динамического светорассеяния было установлено, что в растворе конъюгата ФК-ПЭГ-C_{60} в воде концентрацией 100 мкг/мл присутствуют кластеры с гидродинамическим радиусом порядка 75±13 нм и ζ-потенциалом около -12±1 мВ. При снижении концентрации конъюгата в два раза размер агрегатов незначительно изменялся – в растворе обнаружены кластеры с гидродинамическим радиусом 60±10 нм и и ζ-потенциалом около -11±1 мВ. Это свидетельствует о высокой стабильности полученного конъюгата в водном растворе, что важно с точки зрения биомедицинского применения такого препарата.

УДК 541

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИСИЛОКСАНОВ С УРЕТАНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ ПО МЕХАНИЗМУ АЗИД-АЛКИНОВОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

Баканов К.К.[1, 2], **Ардабьевская С.Н.**[1,3], **Клокова К.С.**[1], **Безлепкина К.А.**[1], **Бузин А.И.**[4], **Костров С.А.**[1,4,5], **Миленин С.А.**[1,3], **Крамаренко Е.Ю.**[1,4,5], **Музафаров А.М.**[1,4]

[1] *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН*

[2] *Московский физико-технический институт*

[3] *Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого*

[4] *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН*

[5] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

E-mail: bakanov@ispm.ru

Ключевые слова: полидиметилсилоксаны, полиуретаны, азид-алкиновое циклоприсоединение.

Полидиметилсилоксаны обрели огромное значение в современном мире благодаря ряду своих уникальных особенностей, а именно: очень низким температурам стеклования, хорошей термической и окислительной стабильности, своим высоким оптическим свойствам и газопроницаемости, отличным диэлектрическим, гидрофобным свойствам и биосовместимости. Однако известно, что немодифицированные полидиметилоксаны в связи с очень высокой гибкостью связи Si-O обладают плохими механическими характеристиками. Изменение структуры силоксановых соединений с целью улучшения их свойств для потребителя на сегодняшний день является одной из актуальных и приоритетных задач материаловедения.

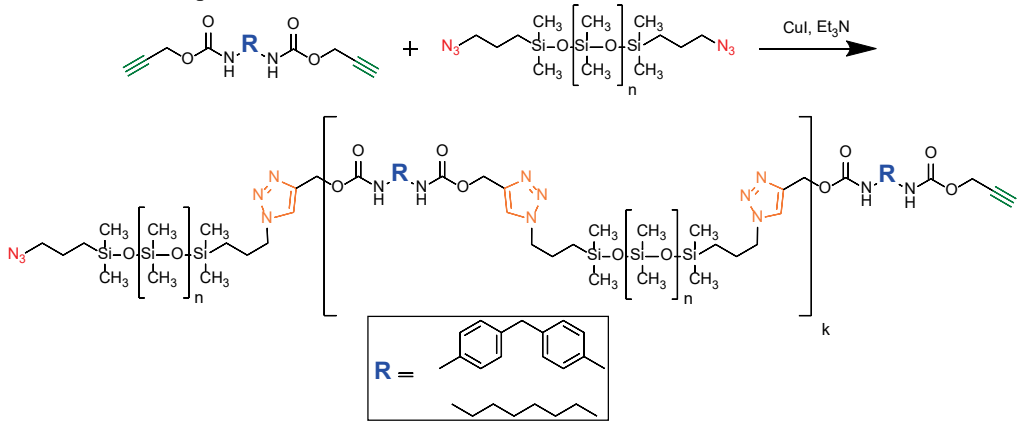


Рисунок 1. Общая схема синтеза полидиметилсилоксанов с уретановыми фрагментами по механизму азид-алкинового циклоприсоединения

Обзор имеющейся научной литературы по данной тематике позволил выбрать одну из наиболее перспективных стратегий по улучшению свойств ПДМС: синтезирование сополимеров с чередующимися жесткими и мягкими сегментами, где в качестве первых выступают уретановые фрагменты, а в качестве вторых - силоксановые. Физические взаимодействия в таких поли(уретан-силоксановых) сополимерах сохраняют достоинства гибких ПДМС-цепей и одновременно приводят к значительному улучшению механических свойств материалов: например, повышают предел прочности при растяжении для материалов на их основе до значений свыше 10 МПа. Благодаря своим уникальным гибридным характеристикам, поли(уретан-силоксановые) сополимеры уже используются в качестве защитных покрытий, а также в качестве селективных мембран или в медицинских имплантатах. Введение же триазольных фрагментов в такие сополимеры придают химическую инертность к реакционным условиям, например, окислению, восстановлению и гидролизу, так как имеют промежуточную полярность с дипольным моментом ~ 5 D1. Кроме того, наличие таких структурных элементов в ПДМС-преполимерах позволяет осуществлять «сборку» желаемых сополимеров методом «клик»-химии, сочетающем в себе относительную простоту осуществления реакций, высокие значения выхода целевого продукта и низкое содержание примесей. Таким образом, сочетание уретановых и силоксановых фрагментов в полимерах открывает новые возможности для создания материалов с особыми комбинациями физико-механических свойств.

Благодарность:
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-43-00057).

УДК 678.01:541.11

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ПРОЦЕСС ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Шахмурзова К.Т., Байказиев А.Э., Балагова М.З., Мамхегов Р.М., Курданова Ж.И., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
E-mail: shahmurzova.kamila@yandex.ru

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, комплексный катализатор, ацетальдегид, показатель желтизны.

В последнее время широкое распространение получили сложные каталитические системы, состоящие из нескольких катализаторов или представляющие собой катализатор с функциональными добавками. Это направление очень перспективно, так как существенно расширяет возможности регулирования активности и селективности катализатора.

С целью получения эффективных катализаторов для получения сложных полиэфиров нами были получены новые металлокомплексы на основе тетрабутоксида титана (ТБТ) и таких соединений как метакрилат гуанидина (МАГ), мочевина (МЧ) и гуанидин карбонат (ГК). Данные комплексы были получены при различных мольных соотношениях (1:1 и 1:2). Данные катализаторы получали смешением исходных компонентов в этиленгликоле при комнатной температуре в течение 3 часов. Затем полученные растворы осаждали в безводном ацетоне, с образованием мелкодисперсных порошков. Порошки многократно промывали безводным ацетоном. Полученные комплексные катализаторы исследовали методом ИК-спектроскопии, так во всех синтезированных новых КК наблюдается пик в области 600-700 $см^{-1}$, подтверждающего наличие аминно-групп, участвующих в координационных связях с ионами титана.

Синтез полиэтилентерефталата (ПЭТФ) проводили в автоклаве при соотношении терефталевой кислоты (ТФК) и этиленгликоля (ЭГ) 1:2 в две стадии. На первой стадии проводили этерификацию ТФК этиленгликолем при 235-245 ºС под избыточным давлением 3 бар. Смесь воды и этиленгликоля, полученную в результате реакции этерификации, непрерывно удаляли из реакционной среды. Реакцию жидкофазной поликонденсации осуществляют при температуре 270-290 ºС. Давление в реакционном сосуде поддерживали не ниже 3 бар. ЭГ и другие летучие продукты непрерывно удаляли из реакционной смеси с целью смещения равновесия в сторону увеличения молекулярной массы образующегося ПЭТФ. Катализаторы вводились на стадии этерификации в количестве 100 ppm, стабилизатор–на второй стадии в количестве 20 ppm. В качестве стабилизатора был использован триэтилфосфат.

Использование новых титансодержащих комплексных катализаторов в синтезе ПЭТФ способствуют снижению карбоксильного числа, снижению желтизны и получению прозрачных гранул. По полученным результатам было выявлено, что металлокомплексы на основе мочевины проявляют меньшую каталитическую активность, по сравнению с комплексами на основе метакрилата гуанидина и гуанидин карбоната, однако, дают лучшие результаты по цветности и по содержанию ацетальдегида и диэтиленгликоля в синтезированных образцах, что очевидно, связано с возможностью мочевины связываться с ацетальдегидом.

Таким образом, можно заключить, что разработанные титансодержащие комплексные катализаторы проявляют высокую активность в синтезе ПЭТФ по сравнению с промышленно доступными катализаторами–тетрабутоксидом титана и оксидом сурьмы.

УДК 66.095.26-936.4

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ГРАНУЛ ДЛЯ SLS-ПЕЧАТИ СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

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

Ключевые слова: суспензионная полимеризация, полистирол, ПВС, ПС, ПБ.

Метод селективного лазерного спекания (SLS) широко применяют в настоящее время для получения 3D моделей на основе порошков композитных полимерных материалов. В качестве полимера-основы наиболее доступным является полистирол. Гранулы полистирола должны обладать сферической формой и диаметром от 50 до 150 мкм – распределение частиц по размерам (РЧР) определяют при помощи рассева на ситах. Средняя молекулярная масса полимера должна быть не меньше определенного значения для обеспечения оптимальных физико-механических свойств материала. Молекулярно-массовое распределение (ММР) может быть определено при помощи гель-проникающей хроматографии (ГПХ).

Существуют два основных способа их получения: первый – затравочная полимеризация стирола на частицах полистирола диаметром порядка нескольких микрон, полученных безэмульгаторной или дисперсионной полимеризацией; второй – суспензионная полимеризация.

Первый способ обеспечивает узкое РЧР, однако труднореализуем в промышленных объемах. Суспензионная полимеризация обеспечивает гораздо большую производительность, однако факторы, благоприятствующие образованию частиц малого диаметра вместе с высокой скоростью полимеризации (высокая концентрация инициатора и низкая температура) в результате сокращения длительности «липкой» стадии – не позволяют получать макромолекулы полимера с высокой молекулярной массой. В результате необходимо подбирать оптимальные условия проведения реакции, обеспечивающие сочетание удовлетворительной скорости полимеризации, достаточной величины молекулярной массы полимера и получения полимерных частиц с заданным РЧР.

Поэтому было принято решение провести полимеризацию в 1 % масс. водном растворе поливинилового спирта (ПВС) при температурах 80°С и 70°С при концентрации инициатора – перекиси бензоила (ПБ) от 0,5 до 1,5 % и от 3 до 5 % масс. в расчете на стирол, соответственно. При этом стоит отметить, что для приближения эксперимента к промышленным условиям стирол не был очищен от ингибитора (гидрохинона, концентрация – 1% масс. в расчете на мономер), исключение составлял синтез при концентрации инициатора 0,5 %. Также было изучено влияние соотношения мономерной и водной фаз от 1/9 до 1/5,7 на РЧР получаемых гранул.

Синтез осуществляли в течение не менее 8-10 часов в стеклянном реакторе объемом 2 л и внутренним диаметром 150 мм. Перемешивание реакционной среды осуществляли пропеллерной мешалкой из нержавеющей стали с постоянной скоростью. При вышеуказанных условиях были получены следующие результаты:

Таблица 1. Свойства образцов

№	T, °C	Концентрация мономера, % об.	Соотношение фаз	Концентрация ПБ, % масс. на стирол	Выход полимера (d > 30 мкм), % масс.	ММР			Фракционный состав (рассев на ситах), % масс.		
						Mn, кДа	Mw, кДа	PDI	Более 140 мкм	От 50 до 140 мкм	Менее 50 мкм
1	70	10,0	1/9	5	77,7	9,7	25,8	2,67	0,22	94,72	5,06
2		12,5	1/7	5	80,6	10,2	26,7	2,62	0,38	97,97	1,65
3		15,0	1/5,7	5	83,7	9,4	25,3	2,69	0,00	96,52	3,48
4		15,0	1/5,7	3	75,1	13,3	33,3	2,51	0,00	96,23	3,77
5	80	15,0	1/5,7	1,5	76,9	32,5	70,6	2,18	0,52	92,52	6,96
6		15,0	1/5,7	1	78,3	40,2	86,5	2,15	0,84	94,41	4,75
7		15,0	1/5,7	0,5	73,7	55,3	113,4	2,05	0,45	96,92	2,63

Согласно результатам проведенных исследований, образец №7 в наибольшей степени отвечает вышеперечисленным требованиям.

Благодарности
Авторы выражают благодарность профессору Федерального университета Санта-Катарины (Бразилия) Рикардо Антонио Франциско Мачадо, профессору Пизанского университета (Италия) Джованни Полаццо и доценту Казанского государственного энергетического университета к.т.н. Сафину Марату Абдулбариевичу.

УДК 66.081.6-278

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЦЕТОНА КАК СОРАСТВОРИТЕЛЯ

Балынин А.В., Ефимов М.Н., Небесская А.П., Шворобей Ю.В., Юшкин А.А.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева

E-mail: ab@ips.ac.ru

Ключевые слова: полиакрилонитрил, ультрафильтрация, размер пор, нефть, асфальтены, NIPS.

Процессы мембранного разделения получили широкое распространения в промышленности и при решении ряда бытовых разделительных задач благодаря простоте и высокой экологичности таких процессов, их энергетической эффективности и практически неограниченным возможностям масштабирования. Среди широкого разнообразия материалов для изготовления мембран, наибольшее распространение получили полимерные материалы, такие как полисульфон, полипропилен, полиимид, полиакрилонитрил (ПАН) и другие. Популярность полимерных материалов связана с сравнительно низкой стоимостью большинства полимеров, удобством и технологичностью процесса получения мембран и, как следствие, низкой стоимостью мембранных элементов. При создании ультрафильтрационных мембран заслуженно высокой популярностью пользуется ПАН. Данный материал отличается высокой химической стойкостью к органическим растворителям, что позволяет использовать мембраны из него не только для разделения водных сред, но и для органических сред. К преимуществам мембран из ПАН также относятся низкая стоимость, механическая прочность и устойчивость к загрязнению органическими соединениями.

В то же время, спектр решаемых задач в случае ПАН мембран связан с диапазонов размеров пор мембран, которые могут быть достигнуты при использовании данного материала. В настоящее время, имеющиеся на рынке мембраны из ПАН имеют значения молекулярного веса отсечения (MWCO) не ниже 10 кг/моль. При этом имеются данные о получении мембран с величиной MWCO 5 кг/моль, однако дальнейшее снижение данной величины для ПАН мембран является нетривиальной задачей. В то же время, имеется целый спектр разделительных задач, в которых необходимы мембраны со значениями MWCO в диапазоне 1-5 кг/моль. К таким задачам относится очистка нефти и нефтепродуктов от асфальтенов, так как такие соединения имею молекулярную массу до 5 кг/моль. Отделение гомогенных катализаторов в процессах нефтехимического синтеза также относится к таким задачам, так как ряд каталитических систем имеет молекулярную массу 1-5 кг/моль. В указанных процессах в роли растворителей выступают органические жидкости и для разделения таких сред ПАН является одним из наиболее подходящих мембранных материалов. Это делает актуальным разработку мембран со значением MWCO в диапазоне 1-5 кг/моль. Один из путей снижения размера пор является использование летучих растворителей, таких как ацетон, 1,4-диоксан или тетрагидрофуран. Однако данные вещества являются осадителями для ПАН, что ограничивает возможность их введение в формовочный раствор для получения мембран. Среди указанных веществ наиболее удобным является ацетон, так как он менее токсичен чем ТГФ и более летучий чем 1,4-диоксан. В связи с этим, целью данной работы являлось исследование влияния добавки ацетона в формовочный раствор на размер пор мембран, полученных с помощью метода NIPS и использование данных мембран для выделения асфальтенов из модельной смеси нефти в толуоле.

Мембраны из ПАН были получены методом инверсии фаз индуцированной осадителем с использованием формовочных растворов, содержащих различное количество ацетона. В качестве растворителей использовали ДМСО и НМП, которые являются хорошими растворителями для ПАН. Показано, что добавление ацетона приводит к трехкратному снижению вязкости формовочного раствора при содержании ацетона 40-50 мас.%. Снижение вязкости приводит к формированию на поверхности мембраны более выраженного плотного слоя, с меньшим размером пор. С одной стороны, это приводит к снижению проницаемости мембраны, однако существенно улучшает разделительную способность мембран, снижая величину MWCO. В случае 15% растворов ПАН в смеси НМП/ацетон проницаемость по воде снизилась с 468 л/($м^2$·ч·атм) для мембран, полученных без добавления ацетона, до 145 л/($м^2$·ч·атм) для мембран с 30% содержанием ацетона. При концентрации ПАН 20% наблюдалось аналогичное падение проницаемости со 158 до 38 л/($м^2$·ч·атм). В случае НМП размер пор монотонно уменьшался от 28 и 19,6 нм для 15 и 20% растворов ПАН без ацетона до 17 и 10,8 нм при добавлении ацетона в соотношении к растворителю 40/60. Для мембран из растворов в ДМСО минимальные размеры пор составили 12,8 нм и 3,7 нм при соотношении ДМСО/ацетон 50/50. При определении величины MWCO с использованием водных растворов полиэтиленгликолей данные мембраны задерживали более 90% веществ с молекулярной массой от 1.8 кг/моль. При использовании таких мембран для выделения асфальтенов из модельных растворов нефти в толуоле, где толуол использовался для снижения вязкости жидкости, мембраны показали проницаемость 4,2 л/($м^2$·ч·атм) при этом задерживая 99,6% от содержащихся в растворе асфальтенов.

Благодарность:

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта № 18-79-10260.

УДК 66.081.6-278

СОПОЛИМЕР ПОЛИТРИФТОРЭТИЛАКРИАЛАТА И ПОЛИДЕЦИЛМЕТИЛСИЛОКСАНА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ АБЭ-ФЕРМЕНТАЦИОННОЙ СМЕСИ

Грушевенко Е.А., Рохманка Т.Н., Балынин А.В., Голубев Г.С., Борисов И.Л.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

E-mail: ab@ips.ac.ru

Ключевые слова: полидецилметилсилоксан, полиметилтрифторакрилатсилоксан, АБЭ-ферментационная смесь, первапорация, засорение.

Для снижения вредного воздействия на окружающую среду и более эффективного использования ресурсов важность имеет использование возобновляемых источников энергии и зеленой химии, в частности биотоплива. Основной технологией для производства биобутанола является ацетон-бутанол-этанольная (АБЭ) ферментация с применением бактерий Clostridium acetobutylicum. Однако содержание бутанола в ферментационной смеси мало (1-2 % масс), что побуждает к использованию эффективных и экономичных технологий для извлечения целевых компонентов из ферментационной смеси. Первапорация является перспективным мембранным разделительным процессом для решения этой задачи. Преимущества этого метода включают отсутствие дополнительных реагентов, мягкие условия и непрерывность процесса разделения, высокая селективность по отношению к спиртам. Ключевыми факторами, влияющими на эффективность и экономичность выделения биоспиртов из ферментационных смесей, являются селективность и устойчивость к засорению мембран продуктами ферментации.

Перспективным подходом уменьшения засорения мембран является модификация химической структуры мембранного материала с целью снижения адгезии компонентов ферментационной смеси на поверхности мембраны. В последние годы заметен интерес к разработке амфифобных поверхностей. В данной работе предложено введение трифторэтилакрилатных боковых групп в полисилоксановую цепь. Наличие фтора в боковом заместителе позволит снизить адгезию компонентов АБЭ-ферментационной смеси к материалу мембраны, а наличие кислорода в акрилатной группе может повысить сорбционное сродство к алифатическим спиртам.

Целью данной работы было создание мембранного материала на основе полиметилсилоксана, замещенного на трифторэтилакрилат (F3) по боковой цепи, а также полиметилсилоксана с трифторакрилатными и децильными боковыми заместителями, и исследование транспортных свойств полученных полимеров при первапорационном разделении АБЭ-ферментационной смеси.

Синтез полиметилтрифторэтилакрилатсилоксана (F3-Acr), полидецилметилсилоксана (C10) и сополимера полидецилметилсилоксана и полиметилтрифторэтилакрилатсилоксана (C10-F3-Acr) был проведен по реакции гидросилилирования в присутствии катализатора Карстеда. Для определения сорбционного взаимодействия н-бутанола, ацетона и этанола с полимерными материалыми был использован гравиметрический метод определения равновесной сорбции. Было проведено изучение влияния длительного контакта мембранного материала с реальной АБЭ-ферментационной смесью на образование осадка на поверхности. Транспортные и разделительные характеристики синтезированных мембранных материалов были исследованы в процессе первапорационного разделения модельной АБЭ-ферментационной смеси, содержащей 0.76% мас. ацетона, 1.6% мас. BuOH, 0.3% мас. EtOH в воде, при 30°C.

Показана принципиальная возможность введения F3 как бокового заместителя полиметилсилоксана. Достигается высокая степень превращения: до 81% для образца, содержащего только трифторэтилакрилатные боковые группы (F3-Acr), и 100% для образца, содержащего ~50% трифторэтилакрилатных боковых групп (C10-F3-Acr). Исследование сорбционных свойств и контактных углов смачивания по компонентам АБЭ-смеси синтезированных сшитых материалов показало, что одновременное введение как децильных, так и трифторэтилакрилатных групп в полисилоксан приводит к повышению сорбции н-бутанола, ацетона и этанола при сохранении гидрофобности поверхности. Также продемонстрировано, что фторсодержащие полисилоксаны не склонны к образованию осадка на поверхности после длительного контакта с АБЭ-ферментационной смесью. Разделение модельной АБЭ-смеси в режиме вакуумной первапорации продемонстрировало, что наиболее проницаемым материалом является F3-Acr. Общий нормальный поток F3-Acr превышает на 30% поток C10-F3-Acr и в 2.6 раз поток C10. Наибольший поток н-бутанола и фактора разделения н-бутанол/вода, ацетон/вода и этанол/вода продемонстрировала мембрана C10-F3-Acr. Комбинация децильных и трифторэтилакрилатных заместителей приводит к повышению потока целевых компонентов через мембрану и её избирательной способности. Анализ индекса первапорационного разделения показал, что мембрана C10-F3-Acr почти вдвое эффективнее C10 по всем компонентам модельной АБЭ-смеси.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта № 22-79-10332.

УДК 66.095.26

КОМПОЗИТЫ НА БАЗЕ ПОЛИМЕРОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ГАЗОВОЙ СЕНСОРИКИ

Литвинова В.И.[1], Головахин В.В. [1], Лапекин Н.И.[1], Латыпова А.Р.[2], Баннов А.Г. [1]

[1] Новосибирский государственный технический университет

[2] Институт органической химии РАН

E-mail: Bannov_a@mail.ru

Ключевые слова: сенсоры, газовые сенсоры, углеродные наноматериалы, композиты, полифенилендиамин.

В последнее время активно проводятся исследования, посвященные применению различного рода углеродных наноматериалов в электронике, энергетике и биомедицине. Одним из перспективных применений на сегодня является их использование для газовых сенсоров. Традиционные газовые сенсоры на базе полупроводников обладают высокой температурой работы (300-400°C), что не позволяет использовать их в мобильных устройствах в силу высокого потребления энергии. Поэтому углеродные наноматериалы позволяют создать хеморезистивные сенсоры, работающие при комнатной температуре. Существует проблема повышения чувствительности таких материалов к детекции токсичных газов. Поэтому создание гибридных материалов на базе проводящих полимеров и углеродных наноматериалов позволяет в значительной мере повысить газочувствительные характеристики сенсоров.

В данной работе проводилась функционализация многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) азотсодержащими полимерами. Для этого были выбраны два типа коммерческих МУНТ (Shenzhen Nanotechport Co, маркировка 1020, 4060). Вначале исходные материалы обрабатывали в HNO_3 для достижения интенсивного окисления материала, а затем проводилась обработка тионилхлоридом и поли-*n*-фенилендиамин (ПФДА).

Была показана высокая перспективность использования проводящих полимеров для повышения отклика газовых сенсоров по отношению к NO_2 и NH_3. Показано повышение отклика по отношению к диоксиду азота в диапазоне 5-50 ppm на 5-10%. В некоторых режимах обработки было установлено изменение механизма взаимодействия углеродных наноматериалов с NO_2 при использовании ПФДА.

Благодарность

Работа была выполнена в рамках Госзадания Мининстерства науки и высшего образования РФ (FSUN-2023-0008).

УДК 541

ПОЛУЧЕНИЕ УФ-ОТВЕРЖДАЕМЫХ АЛКИДНО-СИЛОКСАНОВЫХ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Баранова К.С., Голубев А.А., Солдатов М.А.

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

E-mail: baranova.k.s@muctr.ru

Ключевые слова: пленкообразующие вещества, модифицированные олигоэфиры, олигоорганосилоксаны, фотополимеризация.

В лакокрасочной промышленности на протяжении многих лет одним из наиболее распространённых типов синтетических пленкообразующих веществ являются модифицированные олигоэфиры, также известные как алкидные олигомеры. Высокий спрос на материалы, в основе которых пленкообразующим веществом служит алкидный олигомер, обусловлен сочетанием высоких потребительских характеристик готовых покрытий. Одним из уникальных свойств алкидных олигомеров, которые делают их универсальными связующими для создания покрытий, является их совместимость с большим количеством других пленкообразующих веществ.

Модификация позволяет придавать покрытиям ряд ценных технологических характеристик, объединяющий свойства как плёнкообразующего вещества, так и модификатора. В настоящее время актуальным является направление, связанное с модификацией различных высокомолекулярных соединений с целью направленного регулирования свойств получаемой системы, в качестве модификаторов могут использоваться соединения различной природы.

Одним из наиболее популярных способов модификации алкидных олигомеров является введение в систему олигоорганосилоксанов. Как правило, кремнийорганические олигомеры, выступающие в качестве модификатора, придают покрытиям на основе алкидных связующих дополнительные качественные эксплуатационные характеристики. Наиболее важными из них являются повышенные термостойкость, твердость, а также атмосферостойкость и гидрофобность.

УФ-отверждаемые алкидно-силоксановые пленкообразующие материалы получали смешением двух высокомолекулярных соединений с добавлением органического растворителя и фотоинициатора (рисунок 1).

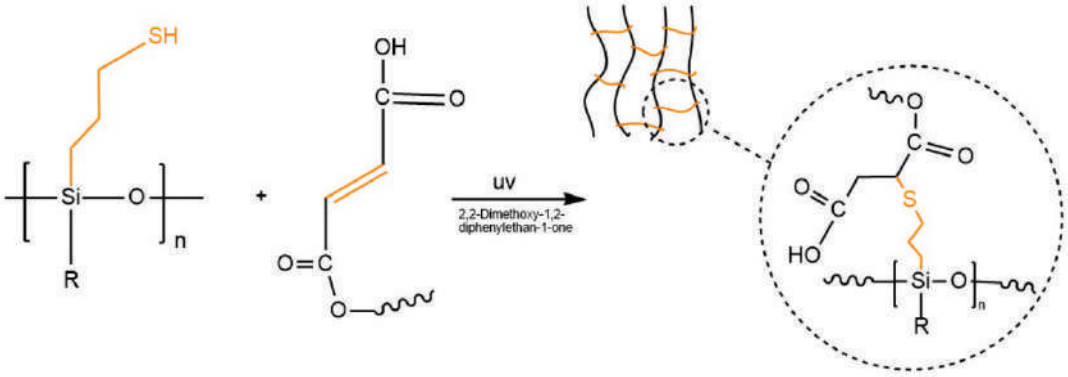


Рисунок 1. Образование трехмерной сшитой структуры

Отверждение алкидно-силоксановой системы происходит за счет химического взаимодействия двойных связей алкидного олигомера и меркапто-групп олигоорганосилоксана. На начальном этапе отверждения происходит испарение растворителя, что способствует усилению межмолекулярных взаимодействий. Увеличение концентрации реакционноспособных групп приводит к их взаимодействию, и, как итог, формированию покрытия.

Полученные олигомеры и покрытия на их основе были охарактеризованы при помощи методов ЯМР, ИК и РАМАН спектроскопии, а также элементного анализа и ГПХ.

В ходе работы были исследованы различные режимы отверждения и соотношение исходных олигомеров. Твердость полученных покрытий оценивалась при помощи маятникового прибора типа ТМЛ, степень сшивки в зависимости от времени отверждения исследовалась при помощи определения гельзоль фракций путем экстракции растворителем в аппарате Сокслета, гидрофобность оценивалась путем измерения краевых углов смачивания поверхности водой. Также была проведена серия испытаний модифицированных и немодифицированных полученных лакокрасочных покрытий в соответствии с ГОСТ. В результате было выявлено, что полученная система способна отверждаться за счет воздействия УФ-излучения, а также была получена закономерность изменения измеряемых свойств.

УДК 678.6:541.64

К ВОПРОСУ ОБ ЭМПИРИЧЕСКИХ КОНСТАНТАХ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХ ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Шелгаев В.Н.[1], Барокова Е.Б.[2]

[1] Центральный научно-исследовательский институт комплексной автоматизации

[2] Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

E-mail:barokova@mail.ru

Ключевые слова: эмпирические константы, термостойкость, полидисперсность, поликонденсация, термогравиметрический анализ.

В работах, где исследуют полимерные материалы, часто приводятся данные об эмпирических константах, которые, как полагают авторы, отражают их термостойкость. Как правило, с этой целью используют данные термогравиметрического анализа.

Из эмпирических констант фигурируют начальная температура распада или температура, при которой наблюдается 2, 5, 10 % потеря массы. Вероятно, это не совсем корректно, так как любой полимер (особенно поликонденсационный) представляет собой полидисперсную систему с большой степенью полидисперсности, где обязательно присутствует олигомерная часть с низкой степенью поликонденссации. Равновесная влажность поликонденсационных полимеров (ПК) составляет не менее 2-4 %. Все ПК содержат аномальные (дефектные) звенья в том или ином количестве (в том числе термически нестабильные группы). Учитывая эти особенности любого полимерного материала (в том числе и наполненного) такие эмпирические константы как $T_н$, T_2, T_5 не могут служить как аргумент в пользу той или иной термостойкости исследуемого полимера. В лучшем случае они могут служить доказательством о незначительной полидисперсности полимера или низкой его влажности. Для доказательства, что эти величины являются началом деструкции необходимо обязательно приводить данные дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) или хроматографического анализа. В таких работах, где приводятся данные термогравиметрического анализа (ТГА), обязательно должны сообщаться условия сушки полимера, его равновесная влажность и условия конденционирования образца до его испытания в течение 24 часов при температуре 23°С (выдержка в эксикаторе с осушителем). Следует помнить, что точность ТГА составляет 2 %.

УДК 544.3.(075.8)

УСЛОВИЯ ПРОХОЖДЕНИЯ ТВЕРДОФАЗНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТЫ ПРИ СИНТЕЗЕ ПОЛИИМИДОВ С ПОЗИЦИИ ТЕРМОДИНАМИКИ ОТКРЫТЫХ СИСТЕМ

Шелгаев В.Н.[1], Барокова Е.Б.[2]

[1] Центральный научно-исследовательский институт комплексной автоматизации
[2] Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
E-mail: barokova@mail.ru

Ключевые слова: полиамидокислота, полиимид, твердофазная термическая циклизация, уравнение Гиббса.

Проанализирован процесс твердофазной термической полициклодегидратации полиамидокилоты (ПАК) при синтезе полиимида (ПИ) с позиции законов термодинамики открытых систем. Выявлено, что реакция имидизации ПАК имеет место при повышенных температурах и достаточной сегментальной подвижности макроцепей форполимера (ПАК).

Настоящая работа направлена на выявление условий, достаточных для протекания твердофазной термической полициклодегидратации ПАК на основе пиромеллитового диангидрида и 4,4′-диаминодифенилоксида при синтезе ПИ и причин, осложняющих этот процесс. Под открытыми системами принято понимать такие системы (в нашем случае ПАК и продукты циклизации), которые имеют тепло и массообмен с внешней средой.

Известно, что химическая реакция при данной температуре имеет место, если потенциал Гиббса (G) имеет отрицательное значение: $-\Delta G = \Delta H - T\cdot\Delta S$ (1). Под энтропией системы (S, ПАК) следует понимать сегментальную подвижность полимерных цепей форполимера. Как видно из уравнения, реакция вправо (в сторону образования ПИ) наблюдается в том случае, если $\Delta H < 0$ и $(T\cdot\Delta S) < 0$, или если $\Delta H > 0$ и $(T\cdot\Delta S) < 0$, но при условии, что $T\cdot\Delta S > \Delta H$.

Энтальпия химической реакции ($\Delta H_{х.р.}$) представляет собой разность между суммой энтальпии конечных и начальных продуктов реакции: $\Delta H_{х.р.} = \Sigma\, \Delta H_{прод.реак.} - \Sigma\, \Delta H_{исх.}$ (2). Продуктами реакции в нашем случае являются неполностью циклизованная ПАК и вода (газообразная). Таким образом $\Delta H_{х.р.}$ представляет собой величину, полученную из уравнения (2): $\Delta H_{прод.реак.} = (H_{ПАК+ПИ} + H_{H2O(газ.)}) - H_{ПАК}$. В нашем случае, вероятно, величины $H_{ПАК+ПИ}$ и $H_{ПАК}$ незначительно отличаются друг от друга и $\Delta H_{прод.реак.}$ в основном определяется энтальпией образования газообразной воды, стандартная величина которой равна $H_{H2O(газ.)} = -241{,}8$ кДж·моль$^{-1}$.

Энтропия химической реакции (в нашем случае имидизации ПАК) - $\Delta S_{х.р.}$ представляет собой разность сумм величины энтропии конечных продуктов реакции при данной температуре $\Sigma\, S_{ПАК+ПИ} = {}^{\circ}S_{H2O(газ.)}$) и $\Delta S_{исх.прод(ПАК)}$: $\Delta S_{х.р.} = \Sigma(S_{ПАК+ПИ}) + \Delta^{\circ}S_{H2O(газ.)})$, где $\Delta^{\circ}S_{H2O(газ.)} = 188{,}8$ Дж/моль·К. Таким образом, вторая составляющая правой части уравнения (1) в нашем случае также будет иметь отрицательное значение. Величины $S_{ПАК+ПИ}$ и $S_{ПАК}$ имеют достаточно близкие значения и не влияют на $\Delta S_{х.р.}$. $\Delta\, S_{ПАК}$ всегда будет больше $S_{ПАК+ПИ}$, что вызвано уменьшением сегментальной подвижности макроцепей системы ПАК+ПИ в процессе имидизации ПАК. Уменьшение сегментальной подвижности объясняется образованием сетчатой структуры при твердофазной термической циклизации ПАК. Синтезированный по такой технологии ПИ постепенно теряет способность растворяться и приобретает трехмерную структуру. Такой ПИ полностью нерастворимый продукт. Следовательно, $\Delta S_{х.р.}$ определяется величиной энтропии образования воды (газ.), выделяющейся при циклодегидратации ПАК. Таким образом, значения химического потенциала Гиббса твердофазной термической циклизации ПАК можно вычислить как величину, равную – $G = - 241{,}8 - T\cdot 188{,}8$, где T=373-573 К.

УДК 615.32

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСА ВКЛЮЧЕНИЯ НИМЕСУЛИДА В ПОЛОСТЬ γ-ЦИКЛОДЕКСТРИНА

Бартенева Е.С.[1], **Ефанов К.С.**[2], **Грехнёва Е.В.**[1], **Брескин К.А.**[1]

[1] *Курский государственный университет*

[2] *Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ*

E-mail:yekaterina.barteneva@bk.ru

Ключевые слова: циклодекстрины, комплексы включения, компьютерное моделирование.

Исследования, связанные с изучением процесса комплексообразования типа «хозяин-гость», интенсивно развиваются на протяжении последнего десятилетия. Уникальные свойства представителей этих природных полимеров позволяют применять различные средства познания: от моделирования до практического эксперимента.

Наша работа является подлинным исследованием по созданию комплекса включения нимесулида с γ-циклодекстрином (γ-ЦД). Синтез комплекса осуществлялся методом соосаждения с последующим выделением. В целях теоретического обоснования комплексообразования по типу «хозяин-гость», нами было осуществлено компьютерное моделирование структуры предполагаемого комплекса включения. Построение и оптимизация исследуемой молекулярной системы производилось при помощи программного пакета Gaussian 09W, методом Хартри-Фока (RHF) и гибридным методом функционала плотности–B3LYP. Некоторые результаты моделирования представлены на рисунке 1.

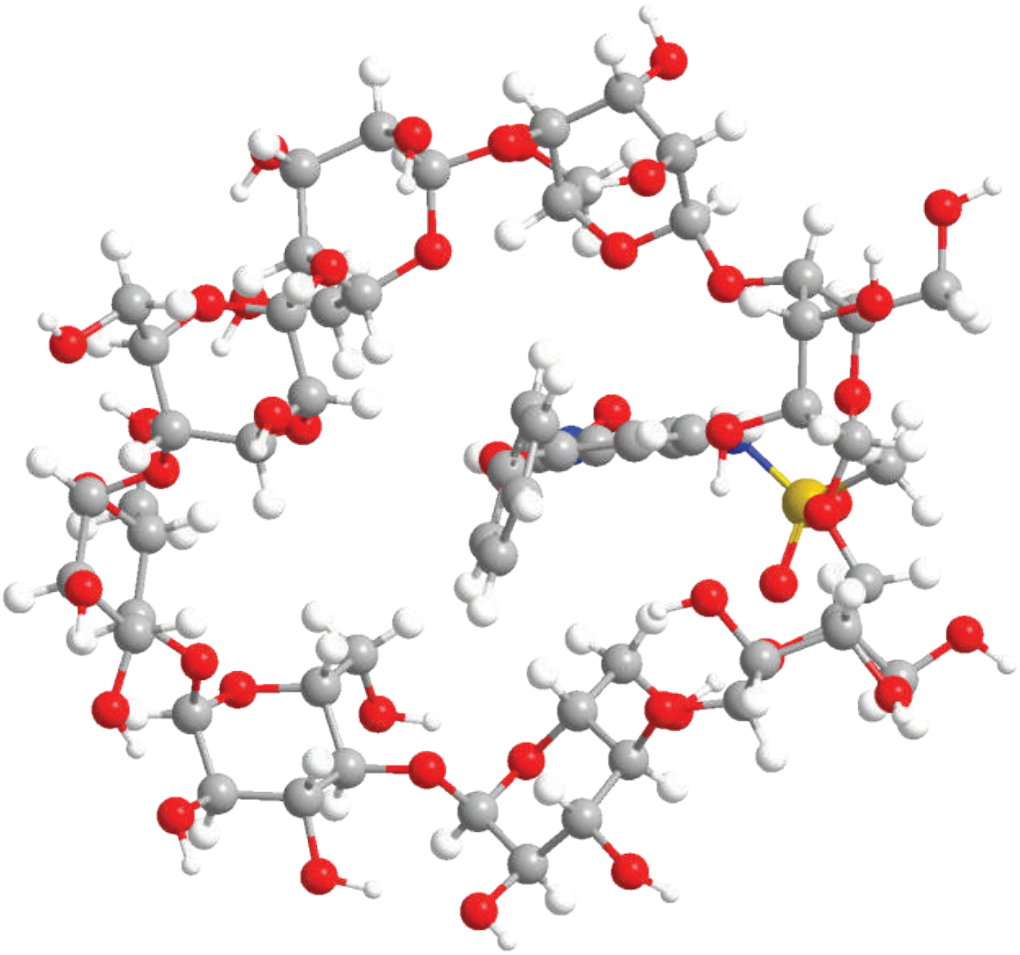


Рисунок 1. Результат моделирования геометрии комплекса включения нимесулида и γ-циклодекстрина.

По рисунку 1 видно, что молекула «гостя» полностью локализована во внутренней полости, образованной γ-ЦД, однако внутренняя полость молекулы «хозяина» имеет в данном случае большие размеры, а значит проникновение в нее соединения «гостя» менее подвержено стерическим затруднениям.

Применение компьютерных технологий для моделирования и оптимизации геометрии сложных структур открывает новые возможности для исследования в области высокомолекулярных соединений.

УДК 544.23

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИНИТРИДА КРЕМНИЯ ИЗ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ПОЛИСИЛАЗАНА

Барышева А.В.[1], Суворов С.С.[1], Воротынцев А.В.[1], Куликов А.Д.[1], Докин Е.С.[1], Занозин И.Д.[1]
[1] Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
E-mail: alex.barysheva@yandex.ru

Ключевые слова: оксинитрид кремния, керамика на основе полимеров.

Оксинитрид кремния (SiOxNy) относится к семейству стеклокерамических материалов, состоит из микрокристаллической и аморфной фазы. SiNxOy показывает термическую стабильность при температуре до 1600 ˚C, стойкость к термоудару и окислению, высокую плотность. Его сверхнизкая теплопроводность (1,1–1,4 Вт/мК) и низкая диэлектрическая проницаемость (3,7–3,9) делают его перспективным материалом для радиопрозрачных покрытий в ракетостроении. Оксинитрид кремния является промежуточным продуктом диоксида и нитрида кремния, что позволяет регулировать свойства пленки SiNxOy контролем соотношения азота и кислорода в химическом составе.

Традиционный путь синтеза порошков SiNxOy осуществляется по реакции диоксида кремния с аммиаком. Однако, в данном методе количество азота, вводимого во время реакции, нельзя точно контролировать, и поэтому качество получаемого продукта нестабильно. Кроме того, этот способ формирования оксинитрида кремния является дорогостоящим и сложным из-за высокой температуры процесса. Более простым способом получения оксинитрида кремния является использование кремнийполимеров, поскольку в этом случае термическая обработка проводится при относительно низкой и даже комнатной температуре. Этот метод позволяет получать сложные формы готового керамического изделия или покрытия, а также легко получать керамики различного состава путем модификации изменения состава полимерного прекурсора.

В данной работе в качестве полимерного прекурсора используется неорганический полисилазан, который способен превращаться в оксинитрид кремния при относительно невысоких температурах (60–200 ˚C). Неорганический полисилазан (пергидрополисилазан, PHPS) — это неорганический полимер, состоящий из скелета Si–N с боковыми группами Si–H, способен превращаться в керамику SiO_2 или Si_3N_4 в мягких условиях, при которых не повреждается подложка. Кроме того, неорганический полисилазан способен превращаться в аморфную керамику SiO_xN_y при температуре, близкой к комнатной. При этом возможно изготавливать композитные материалы на основе неорганического полисилазана с добавлением наночастиц необходимых соединений для получения композитов с заданными механическими, оптическими и электрическими характеристиками.

Полисилазан синтезировали по реакции аммонолиза дихлорсилана в нуклеофильном растворителе.

$$n\ SiH2Cl2\ 2Py + 3n\ NH3 \rightarrow 1/n\ [SiH2–NH]n + 2\ NH4Cl + 2Py \quad (1)$$

$$n\ SiH2Cl2\ 2Py + n\ NH3 \rightarrow 1/n\ [SiH2–NH]n + 2Py{\cdot}HCl \quad (2)$$

$$SiH2Cl2 + 2Py \rightarrow SiH2Cl2 \cdot 2Py \quad (3)$$

В качестве растворителя использовали пиридин. Использование пиридина повышает выход полисилазана за счёт связывания хлороводорода, выделяющегося при поликонденсации. Кроме того, реакция аммонолиза дихлорсилана в пиридине проходит через промежуточную стадию образования аддукта дихлорсилана с пиридином по реакции (3). Использование аддукта снижает реакционную способность дихлорсилана при взаимодействии с аммиаком. Это способствует контролируемому протеканию реакции с образованием полимерных молекул. В результате получали раствор полисилазана в пиридине, который фильтровали от нерастворимого осадка, а далее заменяли пиридин на дибутиловый эфир.

Покрытия из оксинитрида кремния изготавливали в виде пленок на подложке из политетрафторэтилена. Подложки размером 25 мм × 60 мм × 2 мм сначала последовательно очищали ацетоном, этанолом и деионизированной водой. Затем их сушили в сушильном шкафу при 100°C в течение 2 часов. Для нанесения тонких пленок использовали метод центрифугирования. Раствор полисилазана в дибутиловом эфире капали на фторопластовую подложку, которую затем вращали при 500 об/мин в течение 15 с и при 1000 об/мин в течение 40 с. Подготовленные покрытия сушили в печи при 100 °C.

Полученные пленки оксинитрида кремния анализировали на ИК-Фурье спектрометре. Установлено, что такая низкотемпературная обработка полисилазана приводит образованию структуры оксинитрида кремния с атомами N и H в составе.

Для изучения термических свойств полученного полисилазана проводили термогравиметрический анализ. Из-за небольшого снижения веса (на 1,2 %) при температуре> 600 °C, можно ожидать, что изменения толщины покрытия будут минимальными. Так как объемное изменение покрытия при нагреве небольшое, полисилазан образует плотное и сплошное покрытие из оксинитрида кремния.

УДК 54.057

ЛЕСТНИЧНЫЕ ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНЫ: ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА, ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА

Башкова Е.В. [1, 2], **Ершова Т.О.**[1], **Анисимов А.А.**[1], **Темников М.Н.** [1], **Щеголихина О.И.** [1], **Музафаров А.М.**[1,3]

[1]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН*
[2]*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева*
[3]*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН*
E-mail: evbashkova@gmail.com

Ключевые слова: лестничные полифенилсилсесквиоксаны, аммиак, оптимизация, переработка.

Полифенилсилсесквиоксаны (ПФСС) – это полимеры лестничного строения со сложной структурой макромолекул, в которых жесткие полифункциональные блоки соединены гибкими силоксановыми связями. Этот вид полимеров содержит в себе органическую функциональную группу C_6H_5 и неорганические Si-O-Si связи. Благодаря такой комбинации ПФСС обладают рядом полезных эксплуатационных свойств, таких как высокая термостойкость, прочность при растяжении и относительном удлинении при разрыве, повышенная физическая и химическая стабильность по сравнению с их одноцепочными аналогами, гидрофобность и радиационная стойкость. ПФСС обладают еще одним немаловажным преимуществом: способностью образовывать прочные гибкие пленки с превосходной оптической прозрачностью в диапазоне видимого света, а также высоким показателем преломления. Пленки с такими качествами можно использовать в качестве эффективных защитных покрытий, обладающих такими эксплуатационными характеристиками, как прочность, долговечность и прозрачность, что позволяет сохранить декоративные качества защищаемой поверхности на долгое время. Помимо этого, ПФСС проявляют диэлектрические свойства, поэтому их также можно использовать в качестве изоляционных материалов.

В лаборатории кремнийорганических соединений ИНЭОС РАН лестничные ПФСС (л-ПФСС) получают путем конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола (*цис*-тетрола) в стальных автоклавах в среде жидкого аммиака. После синтеза аммиак удаляется из автоклава посредством декомпрессии. Одним из преимуществ данного метода является то, что аммиак здесь играет роль как растворителя, так и катализатора, при этом полученный полимер не нуждается в очистке, так как при декомпрессии происходит мгновенное удаление активной среды из зоны реакции. В сравнении с другими способами синтеза, многостадийными и использующими агрессивные реагенты, данный подход отличается простотой получения высокомолекулярных л-ПФСС и большей экологичностью, так как после декомпрессии аммиак может быть повторно использован для последующих синтезов. Несмотря на приведенные достоинства, есть некоторые детали, которые следует усовершенствовать.

Главной проблемой на данный момент является то, что при синтезе в автоклаве развивается крайне высокое давление, порядка 150 атмосфер, и используется температура 150 ºС. Исходя из этого, одной из важнейших задач при получении л-ПФСС данным методом, является оптимизация синтеза, а именно условий проведения: времени реакции, температуры и давления. В данной работе будет представлен метод снижения давления путем варьирования количества закачиваемого в автоклав аммиака, а также подбор необходимого времени синтеза для получения полимеров с высокой молекулярной массой.

Еще одним важным аспектом, требующим внимания, является переработка л-ПФСС. Эта проблема актуальна для всех видов полимеров, особенно для высокомолекулярных. Без внешних агрессивных факторов полимеры крайне долго разлагаются, тем самым загрязняя окружающую среду. Поэтому необходима возможность рецикла уже использованных изделий, что предотвращает их неэффективную утилизацию, а также дает возможность создания новых материалов из исходных соединений.

В представленной работе разработаны несколько способов переработки полученных полимерных пленок методом разложения до исходного соединения. Следующим этапом работы будет изучение структуры полученных полимеров и то, насколько она соотносится со структурой уже полученных л-ПФСС из первично приготовленного мономера.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант №23-13-00244)

УДК 691.175.2

ВЛИЯНИЕ ДИАБАЗ НАПОЛНИТЕЛЯ НА СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СВМПЭ

Скаков М.К.[1,2], Баяндинова М.Б.[2], Очередько И.А.[2], Туякбаев Б.Т.[2]

[1]Национальный ядерный центр Республики Казахстан

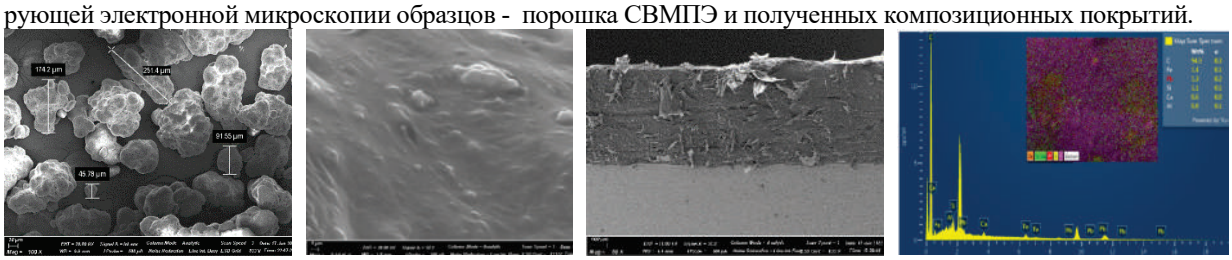
[2]Восточно-Казахстанский университет им. С. Аманжолова

E-mail: shohmanova_m@mail.ru

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, диабаз-наполнитель, износ и износостойкость.

В настоящей работе представлены результаты исследований композитного покрытия из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с диабаз-наполнителем, полученные разработанным методом газотермического напыления. В качестве основного материала для получения покрытий служил коммерческий порошок СВМПЭ, а в качестве наполнителя диабаз 10, 20, 30 и 40 мас.%.

В последние несколько лет исследователи предпринимали попытки изучить влияние наполнителей в виде наноструктурных порошков Al2O3, ZrO2 и графеновых пластинок на трибологические свойства композитов на основе СВМПЭ. Однако, на наш взгляд, не изучено влияние наполнителя в виде диабаза на структуру и практически важные свойства покрытий на основе СВМПЭ. На рисунке 1 показаны результаты сканирующей электронной микроскопии образцов - порошка СВМПЭ и полученных композиционных покрытий.



a b c d

Рисунок 1. SEM–изображения морфологии порошка СВМПЭ (a), СВМПЭ +диабаз (b), поперечное сечение покрытия (c) и спектр элементного состава покрытия (d)

Видно, что частицы СВМПЭ имеют почти сферическую форму (рис. 1a). Помимо отсутствия трещин или других поверхностных дефектов, имеются незначительные поры размером около 2 *мкм* (рис. 1 b и 1 c). Частицы диабаза-наполнителя в виде отдельных точек полностью встроены в матрицу СВМПЭ (рис. 1b) и равномерно распределены. Как видно из рисунка 1c не видно расслоений полимерного покрытия с подложкой. На рисунке 1d приведен спектр элементного состава покрытия.

В таблице 1 представлены значения массового (Δm) износа композиционных покрытий из СВМПЭ с различным содержанием диабаза в процессе абразивного износа и коэффициент трения и ее объем износа.

Таблица 1. Результаты исследований

Состав покрытия	Степень кристалличности, χ, %	Износ, Δm, г	Коэффициент трения	Объем износа, mm^3	Микротвердость, Hv
СВМПЭ	67	0,0131	0,17	0,838805	5,34
СВМПЭ – 10 % Диабаз	60	0,0103	0,14	0,517905	5,67
СВМПЭ – 20 % Диабаз	60	0,0065	0,09	0,420895	6,15
СВМПЭ – 30 % Диабаз	59	0,0045	0,06	0,328208	6,95
СВМПЭ – 40 % Диабаз	60	0,0012	0,05	0,314507	7,19

Из результатов исследований видно, что потеря массы при определении абразивного износа уменьшается с увеличением содержания диабаза. Таким образом, введение диабаза в СВМПЭ приводит к увеличению износостойкости по сравнению с покрытием из чистого СВМПЭ в несколько раз.

Испытания покрытий с целью определения коэффициента трения показали, что добавление диабаза приводит к заметному уменьшению коэффициента трения: с ~ 0,17 для покрытия из чистого СВМПЭ до ~ 0,14 для покрытия из СВМПЭ – 10 мас.% диабаз, ~ 0,09 для СВМПЭ – 20 мас.% и ~ 0,06 для СВМПЭ – 30 мас.%, а ~ 0,05 для покрытия из СВМПЭ – 40 мас.% диабаз. Видно из таблицы 1, что микротвердость покрытий увеличивается с увеличением содержания диабаза.

Благодарность

Работа выполнена в рамках грантового проекта Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан ИРН №AP09259925 "Разработка и внедрение высокоэффективной технологии нанесе-ния антикоррозийного покрытия на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена", 2021-2023 годы.

УДК 678.622

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НОВЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОПОЛИЭФИРСУЛЬФОНКЕТОНОВ

Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Шокумова М.У., Гучинов В.А.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова
E-mail: d.beeva@mail.ru

Ключевые слова: сополиэфирсульфонкетон, сополиконденсация, 4,4'-дихлордифенилсульфон, 4,4'-дифторбензофенон, 1,4-диоксибензол, 4,4'-диоксидифенилпропан.

Реалии современной жизни таковы, что ее невозможно представить без использования новых синтетических высокомолекулярных соединений, обладающих широким спектром важных эксплуатационных характеристик. К таким материалам с успехом можно отнести ароматические сополиэфирсульфонкетоны. Удачное сочетание важных эксплуатационных характеристик полисульфонов, полифениленсульфонов, полиэфирэфиркетонов в структуре этих сополимеров, делает их незаменимыми суперконструкционными инженерными пластиками во многих отраслях техники. При высоких значениях необходимых эксплуатационных показателей таких сополимеров, важными моментами являются простота технологии их получения и оправданность в экономическом плане. Количество публикаций, посвященных таким полимерным материалам, с каждым годом стабильно увеличивается.

В работе, впервые в практике проведения поликонденсационных реакций синтеза полимеров, использована усовершенствованная установка по получению полимеров в растворах методом высокотемпературной неравновесной азеотропной поликонденсации, позволяющая корректно, более просто и объективно наблюдать за протеканием реакции сополиконденсации (рис. 1).

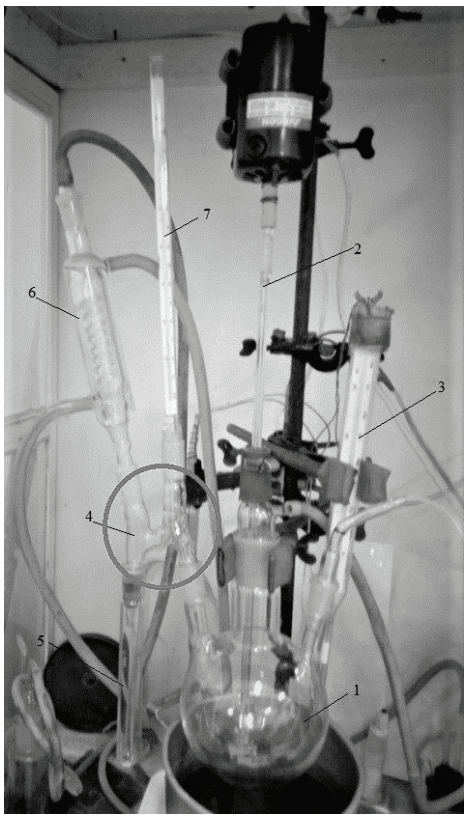


Рис. 1. Усовершенствованная установка по получению полимеров в растворах методом высокотемпературной неравновесной азеотропной поликонденсации: 1 – реакционная колба; 2 – механическая мешалка; 3 - термометр для контроля температуры в бане; 4 – переходное устройство; 5 – приемник отгоняемой жидкости; 6 – обратный холодильник; 7 – термометр для контроля температуры отгоняемых паров

Сущность ее заключается в том, в переходное устройство аппарата Дина-Старка, установлено дополнительное колено, куда устанавливается термометр (рис. 1-7). При протекании реакции поликонденсации в определенном временном интервале, эти показатели меняются. Наступление постоянства отслеживаемых физических параметров отгоняемых паров азеотропной смеси, можно считать временем завершения реакции. Способ позволяет останавливать реакцию поликонденсации, не доводя до момента, когда получается слишком высоковязкий полимер.

УДК 541.64:542.954

КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРАХ МЕТОДОМ АЗЕОТРОПНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Беев А.А.[1], Хаширова С.Ю.[1], Шокумова М.У.[1], Беева Д.А.[1], Кодзокова М.Х.[1]

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

[2]Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова

E-mail: d.beeva@mail.ru

Ключевые слова: неравновесная поликонденсация, температура кипения, полиэфирэфиркетон, полисульфон, полифениленсульфон.

Разработка новых и усовершенствование существующих способов получения химической продукции является одним из важных и приоритетных направлений деятельности в современной химической технологии. К ним относятся и реакции поликонденсации, в частности неравновесные, проводимые в растворе. Неравновесные высокотемпературные поликонденсационные реакции между мономерами протекают за счет содержащихся в них атомов, или атомных групп различной физико-химической природы: гидроксильной, карбоксильной, аминной, высокоподвижного водорода, галогена, галогенангидридной, нитронной и других. Образующиеся побочные низкомолекулярные продукты удаляются из сферы реакции в виде осадков, газов, летучих, легко конденсирующихся паров. В последнем случае, низкомолекулярный продукт, например, вода отгоняется из реакционной среды в виде паров азеотропной смеси с каким-либо растворителем. Одним из наиболее простых и перспективных способов получения полимеров является так называемый метод азеотропной поликонденсации. В этом случае, синтез ВМС осуществляют в таком растворителе, который при кипении с низкомолекулярным побочным продуктом реакции дает азеотропную смесь, кипящую при более низкой температуре, чем растворитель.

При обычном способе проведения высокотемпературной неравновесной азеотропной поликонденсации, трудно судить о степени завершенности реакции, особенно в тех случаях, когда нет необходимости получить супервысокомолекулярные полимеры. Большинство промышленно получаемых поликонденсационных полимеров перерабатывают методом экструдирорвания, а полимеры с высокой вязкостью, что свойственно супервысокомолекулярным соединениям (полисульфоны, полифениленсульфоны, полиэфиркетоны, полиэфирэфиркетоны, и многие другие), из-за низкого показателя текучести расплава, невозможно переработать этим методом.

Исходя из изложенного, предлагается новая, усовершенствованная, более информативная методика проведения высокотемпературных, поликондесационных реакций в растворе. Сущность ее заключается в том, в переходное устройство аппарата Дина-Старка, установлено дополнительное колено, куда устанавливается термометр. Это позволяет следить за температурой отгоняющихся паров азеотропной смеси, а также некоторыми их физическими параметрами, например, за их показателем преломления, ИК-спектрами, и прочими. С протеканием реакции поликонденсации в определенном временном интервале, эти показатели меняются. Наступление постоянства отслеживаемых физических параметров отгоняемых паров азеотропной смеси, можно считать временем завершения реакции. Способ позволяет останавливать реакцию поликонденсации, не доводя до момента, когда получается слишком высоковязкий полимер. Для полисульфонов, полифениленсульфонов, полиэфиркетонов, полиэфирэфиркетонов достаточно получить полимеры, приведенные вязкости которых находятся в интервале 0,55-0,75 дл/г. Они хорошо перерабатываются методом экструдирования (ПТР – 20-30 г/10 мин., при нагрузке 5 кг/см^2), и обладают высоким комплексом эксплуатационных показателей, как теплофизических, так и физико-механических.

В представленной работе проведены синтезы по получению трех полимеров в растворах методом высокотемпературной неравновесной азеотропной поликонденсации с использованием усовершенствованной установки. Реакции осуществлены с использованием в качестве растворителей N,N-диметилацетамида и N-метил-пирролидона. Получены полимеры: 1 - полиэфирэфиркетон на основе 4,4'-диоксидифенилпропана и 4,4'-дифторбензофенона); 2 - полисульфон на основе 4,4'-диоксидифенилпропана и 4,4'-дихлордифенилсульфона; 3 - полифениленсульфон на основе 4,4'-диоксидифенила и 4,4'-дихлордифенилсульфона.

Термометр, установленный в дополнительном колене переходного устройства, позволяет адекватно оценивать течение реакций поликонденсации.

Таким образом, разработан эффективный способ получения высокомолекулярных соединений, протекающих в растворах, в условиях высокотемпературных неравновесных поликонденсационных процессов, сопровождающихся образованием низкомолекулярных побочных продуктов. Корректность разработанного способа получения полимеров показана на примерах синтеза полиэфирэфиркетонов, сополиэфирэфиркетонов, полисульфонов, полифениленсульфонов и их сополимеров.

УДК 678.622

НОВЫЕ ПОЛИАРИЛЕНСОПОЛИЭФИРСУЛЬФОНКЕТОНЫ

Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Шокумова М.У.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
E-mail: d.beeva@mail.ru

Ключевые слова: 1,4-диоксибензол, 4,4'-диоксифталофенон, сополиконденсация, сополиэфирсульфонкетон, 4,4'-дихлордифенилсульфон, 4,4'-дифторбензофенон.

Прогресс многих отраслей современной науки и техники, например, электронной, космической, автомобильной, авиационной, электротехнической, и других, невозможен без применения новых полимерных соединений, обладающих повышенными эксплуатационными показателями. Острая потребность многих отраслей современной техники в новых материалах, стимулируют исследования в области создания новых органических полимеров и композиционных материалов более простыми и экономическими методами. В связи с этим, повышенное внимание уделяется также усовершенствованию методик синтеза высокомолекулярных соединений. Такими важными инженерными пластиками являются материалы на основе ароматических сополиэфирсульфонкетонов (АСПЭСК). Регулированием молекулярного дизайна, в таких полимерных субстанциях можно тесно сочетать полезные свойства полисульфонов, полифениленсульфонов, полиэфирэфиркетонов. Поэтому, вопросы изучения процессов синтеза новых АСПЭСК с повышенными эксплуатационными параметрами, вкупе с упрощением технологии их получения, являются важными, и оправданными в экономическом плане.

В работе исследованы реакции синтеза и физико-механические, термические свойства новых ароматических сополиэфирсульфонкетонов, во взаимосвязи химического строения активированных дигалогенаренов и диолов более простым, экономичным способом. Показано, что путем регулирования соотношения мономеров и порядка их введения в реакцию сополиконденсации, можно получить ароматические сополиэфирсульфонкетоны с повышенными температурными и физико-механическими характеристиками.

Впервые, при синтезе поликонденсационных полимеров, проводимых в растворе, с азеотропной отгонкой побочных продуктов реакции, применена усовершенствованная установка, позволяющая объективно и корректно следить за протеканием реакции сополиконденсации.

Традиционный способ проведения высокотемпературной неравновесной азеотропной поликонденсации, не совсем удобен для определения степени завершенности реакции, например, в тех случаях, когда не стоит задача получить слишком высокомолекулярные полимеры. Большинство промышленно получаемых поликонденсационных полимеров перерабатывают методом экструдирорвания, а полимеры с высокой вязкостью, что свойственно высокомолекулярным соединениям (полиэфирэфиркетоны, полисульфоны, полифениленсульфоны, полиэфиркетоны, и многие другие), из-за низкого показателя текучести расплава, трудно переработать этим методом. В этом аспекте, предлагается новая, усовершенствованная, более информативная методика проведения высокотемпературных, поликондесационных реакций в растворе.

Отличие усовершенствованной установки от обычной заключается в том, в переходное устройство аппарата Дина-Старка, установлено дополнительное колено, куда устанавливается термометр, позволяющий корректно отслеживать температуру кипения отгоняющихся паров в реакции.

В представленной работе ароматические сополиэфирсульфонкетоны синтезированы из четырех мономеров, где в качестве нуклеофильных реагентов использованы: 4,4'-диоксифталофенон (ДОФ), 1,4-диоксибензол (ДОБ), а электрофильная часть представлена веществами: 4,4'-дихлордифенилсульфон (ДХДФС) и 4,4'-дифторбензофенон (ДФББФ). Реакции проведены при мольных соотношениях реагентов ДОФ:ДОБ/ДХДФС:ДФББФ, равных от 0,1:0,9/0,1:0,9 до 0,9:0,1/0,9:0,1.

Исследование зависимости порядка введения реагентов на приведенную вязкость при получении АСПЭСК показало, что более высокие результаты получаются, если сначала провести реакцию между нуклеофильными реагентами и менее активным электрофилом - 4,4'-дихлордифенилсульфоном, затем ввести более активный электрофильный реагент – 4,4'-дифторбензофенон. Процессы сополиконденсации проведены непрерывным методом, при постадийной загрузке дигалоидпроизводных, разбавлении реакционной смеси отогнанным в процессе синтеза растворителем, содержащим азеотропную воду. Для сопоставления результатов, также осуществлены синтезы одновременной загрузкой исходных реагентов. Для сравнения, проведены опыты синтеза ароматических сополиэфирсульфонкетонов, но с одновременной загрузкой всех мономеров. Как показали полученные результаты, при поэтапном введении мономеров, получаются более высокие показатели по исследованным температурным и физико-механическим показателям.

УДК 678.622

О ВОМОЖНОСТИ РЕЦИКЛИНГА ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Беева Д.А.[1], Беев А.А.[1], Борисов В.А.[2], Хаширова С.Ю.[1]

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

[2]АО «ВНИИХТ»

E-mail: d.beeva@mail.ru

Ключевые слова: вторичный полиэтилентерефталат, рециклинг, переэтерификация, твердофазная поликонденсация.

В настоящее время, процессы использования и утилизации вторичных полимеров с получением ценных продуктов приобретают все возрастающее значение. К таковым относятся термопластичные сложные полиэфиры на основе терефталевой кислоты, в частности полиэтилентерефталат (ПЭТ) электроизоляционного и конструкционного назначений. Рост объема производства ПЭТ объясняется его широким использованием в изготовлении тары, волокон, пленок, изделий конструкционного назначения. Существенный рост производства потребительской упаковки с использованием только ПЭТ, составляет более чем 25%-м ежегодным приростом продукции. Емкости из полиэтилентерефталата занимают лидирующее положение среди упаковки для растительного масла, газированных напитков и воды.

Вместе с тем, по мере того как спрос на ПЭТ в мире растет, увеличивается и количество отходов. Во многих странах, отходы ПЭТ составляли не менее 30% от всего объема отходов полимерной продукции. В связи с этим, начиная с конца 20-го века в мире, существует проблема утилизации вторичного полиэтилентерефталата. Формирование рынка и производственных процессов переработки отходов полиэтилентерефталата, органически переплетены с решением экологических и экономических проблем.

Исходя из изложенного, разработка эффективных методов рециклинга вторичного полиэтилентерефталата является весьма актуальной задачей, решение которой позволит сделать экономически более выгодным и рентабельным, экологически более безопасным производство полиэтилентерефталата и изделий на его основе.

В центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий Кабардино-Балкарского госуниверситета проводятся работы по разработке и развитию перспективных направлений рециклинга вторичного полиэтилентерефталата посредством твердофазной поликонденсации, переэтерификации ди- и триэтиленгликолем, получению нанокомпозитных полимерных материалов в расплаве с использованием органомодифицированных слоистых алюмосиликатов на основе Na^{+}-монтмориллонита а также полимер-полимерных композитов на основе вторичного полиэтилентерфталата и полигидроксиэфира бисфенола А.

Исследованы реакции твердофазной поликонденсации образцов вторичного ПЭТ различных производителей и выявлено влияние температурно-временных режимов на ход реакции.

Получены нанокомпозиты в процессе экструзии расплава вторичного полиэтилентерефталата и органомодифицированного монтмориллонита, выделенного из бентонитовой глины месторождения Герпегеж (Россия, КБР). Определены оптимальные условия получения нанокомпозитов. Малоугловым рентгеноструктурным анализом подтверждено распределение органомодифицированного слоистого силиката в композите на наноразмерном уровне. Показано, что при использовании органомодифицированного слоистого силиката на основе монтмориллонита российского происхождения достигается повышение физико-механических свойств вторичного полиэтилентерефталата. Установлена хорошая корреляция между термическими свойствами и содержанием наноразмерных частиц в ПЭТ.

С использованием комплексного катализатора, по реакции переэтерификации вторичного ПЭТ, показана возможность рециклингаом ПЭТ, с получением на его основе новых клеев-расплавов.

Полученные полимер-полимерные композиты на основе вторичного полиэтилентерфталата и полигидроксиэфира бисфенола А, обладают улучшенной перерабатываемостью и рядом важныхсвойств.

Проведенные исследования показали, что вторичный полиэтилентерефталат может быть успешно вовлечен в повторный производственный цикл после твердофазной поликонденсации, в результате которой получаются высокомолекулярные продукты с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Результаты проведенных исследований также показали, что использование органомодифицированных слоистых силикатов в качестве наполнителя вторичного ПЭТ приводит к увеличению модуля упругости, прочности, повышению термической стабильности и устойчивости к горению. Получены опытные образцы, имеющие улучшенные физико-химические характеристики. Кроме того, выявлено, что переэтерификацией вторичного ПЭТ можно получать олигоэфиры, которые могут быть использованы в качестве клеев-расплавов для ПЭТ и таких материалов, как медь, свинец, стекло и т.д.

УДК 54

ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ ПО РЕАКЦИИ АЗИД-АЛКИНОВОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

Безлепкина К.А.[1], Ардабьевская С.Н. [1,2], Клокова К.С.[1], Рыжков А.И.[1], Дроздов Ф.В.[1], Черкаев Г.В. [1], Мигулин Д.А. [1], Миленин С.А. [1,2], Музафаров А.М. [1]

[1] Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

[2]Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого

E-mail: bezlepkina_ka@ispm.ru

Ключевые слова: полидиметилсилоксаны, азид-алкиновое циклоприсоединение, функциональные силоксаны, клик-химия.

Реакция катализируемого медью азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC) уже давно зарекомендовала себя как универсальный подход для синтеза полимеров и их постполимеризацинной функционализации, так как она может эффективно работать в мягких условиях, в среде любых растворителей или в их отсутствии, толерантна практически к любым видам субстратов, требует в основном коммерчески доступных реагентов и позволяет проводить взаимодействия с количественными выходами.

В последнее время появляется все больше публикаций о введении азидных и этинильных функциональных групп в структуру полиорганосилоксанов и их постполимеризационной модификации по реакции CuAAC. Однако, в литературе отсутствуют примеры введения широкого числа функциональностей в структуру ПДМС посредством данной реакции, а в существующих работах реакцию проводят в присутствии трудноотделяемых растворителей или используют большие избытки реагентов.

В нашей работе мы существенно развиваем как получение силоксанов различного строения и богатой функциональности, так и возможности функционализации таких полимеров по механизму азид-алкинового циклоприсоединения в «зеленых» условиях - без использования растворителей и ускоряющих реакцию аминов. В результате получен и охарактеризован широкий ряд функциональных полидиметилсилоксановых олигомеров (более 50 образов), позволяющих перейти к созданию на их основе новых материалов с улучшенным комплексом свойств, востребованных в различных областях науки и техники.

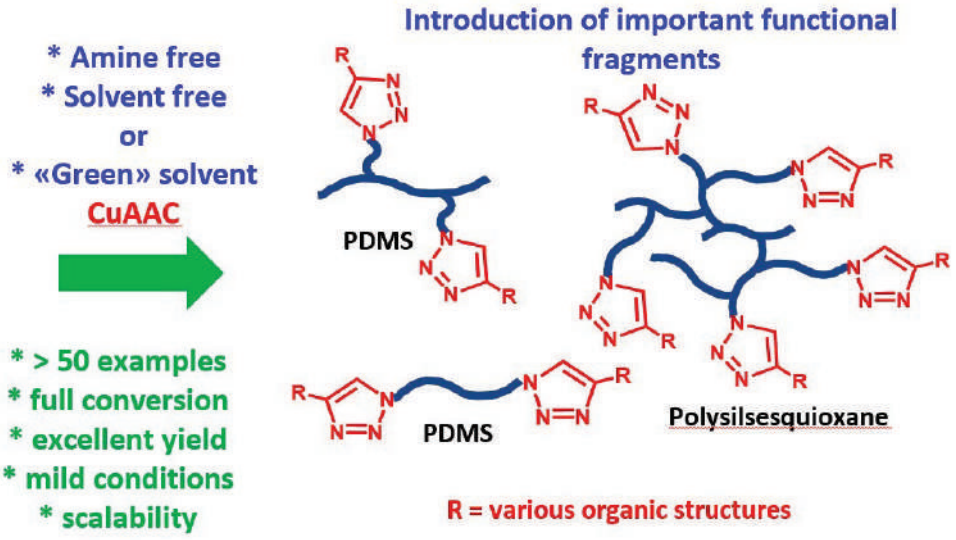


Рисунок 1. Функционализация азидосодержащих ПДМС по реакции CuAAC

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-73-10082).

УДК 54

СИНТЕЗ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ ПО МЕХАНИЗМУ АЗИД-АЛКИНОВОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА

Беликова И.И.[1, 2], **Безлепкина К.А.**[1], **Ардабьевская С.Н.**[1, 3], **Клокова К.С.**[1], **Аристова В.А.**[1, 2], **Мигулин Д.А.**[1], **Дроздов Ф.В.**[1], **Миленин С.А.**[1, 3], **Музафаров А.М.**[1]

[1] *Институт синтетический и полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН*

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

[3] *Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого*

E-mail: irinabelikova02@gmail.com

Ключевые слова: полидиметилсилоксаны, азид-алкиновое циклоприсоединение, клик-химия, зелёная химия

Важнейшей синтетической стадией при создании материалов на основе полиорганосилоксанов является введение органических заместителей и функциональных групп различной природы в структуру полимера. Среди научных работ наблюдается тенденция перехода на безопасные для экологии компоненты, что приводит к поиску новых путей для проведения реакции, например, отказа от растворителей. Этим условиям удовлетворяет катализируемая медью реакция азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC), позволяющая проводить взаимодействия с количественными выходами, с широким рядом субстратов, а также в присутствии гетерогенных катализаторов.

Реакция CuAAC довольно широко применяется в химии силиконов. Однако в литературе практически не встречается работ по применению данной реакции в безрастворных условиях или в присутствии безопасных растворителей с широким рядом субстратов. Ранее нашей научной группой был разработал универнальный подход к функционализации азидосодержащих силоксанов по реакции CuAAC в безрастворных условиях или в присутствии «зеленого» растворителя этилацетата, где в качестве катализатора использовали бромид меди (I).

В данной работе мы усовершенствовали данный подход и реакцию азид-алкинового циклоприсоединения азидопропилсожержащих силанов и сиоксанов осуществляли в присутствии нового гетерогенный катализатора - поли(ДМА-1,2,3-триазол-силоксан)/ силикагель/Cu^+ гетерогенный каталитически активный композит, использование которого позволяет минимизирвоать содержание меди в конечных продуктах, что позволяет увеличить диапазон применения полученных соединений. Все функциональные фрагменты вводились в структуру кремнийорганических мономеров и полимеров в безрастворных условиях. В результате был получен и охарактеризован широкий ряд функциональных соединений (более 20 образцов) с высокими выходами.

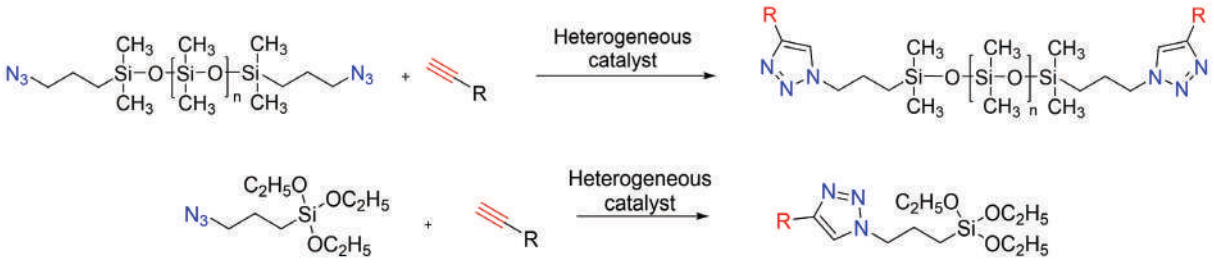


Рисунок 1. Общая схема получение функциональных силанов и силоксанов по реакции CuAAC в присутствии гетерогенного катализатора.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-73-10082).

УДК 547.1:677.494.7

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ КАРБИДОКРЕМНИЕВОГО ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ПОЛИКАРБОСИЛАНОВ

Белоусов С.И., Соколов М.А.,Тенчурин Т.Х.,Чвалун С.Н.

НИЦ «Курчатовский институт»

serbell@gmail.com

Ключевые слова: поликарбосиланы, карбидокремневые волокна, электроформование.

Карбидокремниевые (SiC) керамические волокна обладают рядом уникальных свойств: прочность, твёрдость, низкая теплопроводность, малый коэффициент теплового расширения, устойчивость к окислению, высоким температурам, химическому и радиационному воздействию. Волокна могут служить армирующим каркасом в композитных материалах. Подобные конструкционные жаростойкие материалы применимы в космической и авиационной промышленности, могут использоваться в качестве составляющей стенок ядерных реакторов и камер сгорания, сопла и ротора турбин, теплообменников катализаторов и высокотемпературных сенсоров и т.д.

В настоящее время существуют две технологии получения волокна: метод газофазного покрытия вольфрамовой или углеродной подложки (керновые волокна) и метод формования волокна из прекурсоров на основе поликарбосиланов из расплава полимера или методом мокрого формирования из раствора (бескерновые волокна). Полученные волокна хрупки, следующим этапом является отверждение волокон для образования межмолекулярных связей (сшивки). Без этого процесса волокна не сохранят свою форму после пиролиза. Одним из способов отверждения волокон является окисление на воздухе при температуре 100-200 ºС. При этом происходит окисление Si─H и Si─CH_3 связей и образование Si─O─Si и Si─O─C связей, масса волокна увеличивается. Реакция может быть описана уравнением: ≡Si—H + ≡Si—CH_3 + O_2(г) → ≡Si—O—Si≡ + ≡Si—O—C—Si≡ + H_2O+H_2+CO_2. Завершающим этапом является пиролиз в инертной атмосфере при температуре порядка 1200 ºС.

Формование волокон традиционным методом технологически является сложной операцией. В докладе представлены результаты получения карбидокремниевых матриц пиролизом волокнистых нетканых материалов, полученных методом электроформования из растворов поликарбосилана. Оптимизированы параметры электроформования и волокнообразующие свойства прядильных растворов (вязкость, концентрация, тип растворителя, напряженность электрического поля, объемный расход раствора). Для определения волокнообразующих свойств полимеров и их растворов изучено их реологическое поведение в широком температурном интервале. Полимерные и керамические волокна изучены методами электронной микроскопии, ИК спектроскопии, элементного и рентгеноструктурного анализа. Предложенный способ получения карбидокремневых матриц технологически значительно проще и экономически выгоднее существующих методов.

УДК 691.175.5/.8

БИОСОВМЕСТИМЫЕ ГИДРОГЕЛИ ДЛЯ 3Д ПЕЧАТИ

Беляева А.А.[1,2], Третьяков И.В.[1], Кирейнов А.В.[1], Нащечкина Ю.А.[3], Солодилов В.И.[1], Коржикова-Влакх Е.Г.[4], Морозова С.М.[1,5]

[1]Московский государственный технический университет им. Баумана
[2]Институт физиологически активных веществ РАН
[3]Институт цитологии Российской академии наук
[4]Институт высокомолекулярных соединений РАН
[5]Химический факультет Университета Торонто
E-mail: belanastal_a@mail.ru

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

Физические гели на основе нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) могут быть получены добавлением солей, наночастиц или полимеров. Добавление в гель стимул-чувствительных свойств позволит создавать «умные» материалы, реагирующие на стимул, что может быть использовано для биомедицинских применений, например, в качестве имплантов, швов, систем доставки лекарств и др. Поли(N-изопропилакриламид) (ПНИПАМ) является одним из наиболее распространенных термочувствительных материалов, вследствие обратимого перехода «клубок-глобула» выше нижней критической температуры раствора.

В данной работе исследовано физическое гелеобразование коллоидной системы, основанное на физическом взаимодействии между НКЦ и ПНИПАМ (рис. 1а) в зависимости от состава (общей концентрации ($c_{тот}$) и массовых соотношений $P^{m}_{ПНИПАМ/НКЦ}$) и температуры.

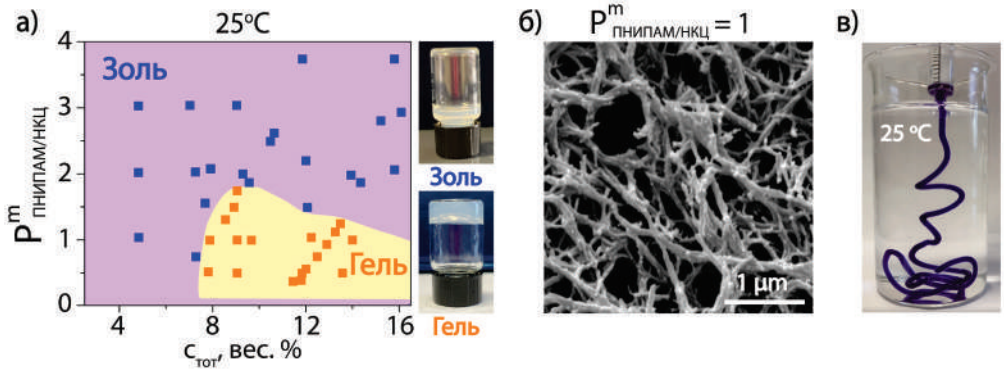


Рисунок 1: а) диаграмма состояния водной дисперсии НКЦ и ПНИПАМ при 25°C; б) изображения СЭМ геля с $c_{тот}$ = 9 мас.% и $P^{m}_{ПНИПАМ/НКЦ}$ = 1.0; в) экструзия образца геля при 25°C (добавлен краситель бромфеноловый синий для достижения большей контрастности в водной среде).

Показано, что коллоидные гели ПНИПАМ / НКЦ обладают фибриллярной структурой (рис. 1б), термочувствительной прозрачностью и биосовместимостью с клетками. Физически сшитые гидрогели были термочувствительными и могли обратимо изменять свою прозрачность от полупрозрачной (25°C) до непрозрачной (37°C). Механические свойства этого материала можно регулировать изменением соотношения ПНИПАМ к НКЦ. На рис. 1в показано, что полученные чернила выдавливались в виде непрерывной однородной нити при 25°C.

Вторые чернила были получены привитием ПНИПАМ (синтезированного из мономера полимеризацией с обратимой передачи цепи (ОПЦ) с молекулярной массой 35 000 Да и узким молекулярно-массовым распределением) к НКЦ (рис. 1б). Полимер способен образовывать тиксотропные гели при температуре >35°C при концентрации 2–5 вес.% и обладает биосовместимостью с эндотелиоцитами (клетками мозга). Концентрация геля была подобрана для соответствия его реологических свойств параметрам серого вещества мозга.

Таким образом, оба разработанных гидрогеля близки по структуре и механическим свойствам к биологическим тканям, следовательно, могут быть перспективным материалом для культивирования клеток, тканевой инженерии, раневых повязок и 3D-биопечати.

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

УДК 541.64:661.634

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ И НЕКОТОРЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ ПОСЛЕ ЕСТЕССТВЕННОГО СТАРЕНИЯ

Шаов А. Х., Бесланеева А.Н., Борукаев Т.А., Беров А.М.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
E-mail: ah_shaov@mail.ru

Ключевые слова: реологические свойства, полиэтилен высокой плотности, показатель текучести расплава.

Исследование реологических свойств композиционных материалов на основе полиэтилена высокой плотности и фосфорорганических соединений имеет большое значение для выяснения технологичности и стабильности расплава при переработке создаваемых материалов.

Композиционные материалы на основе ПЭВП и никелевой соли циклогексилфосфоновой кислоты были исследованы нами 25 лет назад. Для выяснения влияния на эти же композиции естественных процессов старения, мы проверили степень изменения показателя текучести расплава (ПТР) составов и на его основе рассчитали среднемассовые молекулярные массы образцов после стольких лет старения в условиях химической лаборатории.

Оценку эффективности стабилизации расплава полиэтилена высокой плотности и композиций на его основе до старения и после естественного старения в течение 25 лет проводили по изменению значений показателя текучести расплава.

Полученные результаты по определению характера влияния циклогексилфосфоната никеля (ЦГФНТ – циклогексилфосфонат) на показатель текучести расплава и молекулярную массу приведены в таблице 1.

Таблица 1. Реологические свойства полиэтилена и стабилизированных составов ПЭВП+ФОС после однократного экструдирования

№ п/п	Композиция	До старения		После старения	
		$ПТР_{2,16}$/ г/10 мин.	$M_w \cdot 10^{-3}$ а.е.м.	$ПТР_{2,16}$ г/10 мин.	$M_w \cdot 10^{-3}$ а.е.м.
1	ПЭВП*	0,019	363	0,0075	468
2	ПЭВП + 0,05 % ЦГФНТ никеля	0,013	389	0,0370	389
3	ПЭВП + 0,1 % ЦГФНТ никеля	0,015	389	0,0435	294
4	ПЭВП + 0,3 % ЦГФНТ никеля	0,018	371	0,0554	275
5	ПЭВП + 0,5 % ЦГФНТ никеля	0,022	351	0,0610	269

*Молекулярная масса исходного (не стабилизированного) ПЭВП до экструдирования составляла 269000 а.е.м.

Показатель текучести расплава ПЭВП без добавок в результате старения снижается в 2,5 раза, что приводит к повышению молекулярной массы в 1,3 раза. Данный факт мы связываем с прохождением процесса сшивания макромолекул полиэтилена за счет кратных связей, образующихся при термообработке полимера.

Обнаружено, что содержание в полиэтилене средней никелевой соли циклогексилфосфоновой кислоты в количестве 0,05–0,5 % сдерживает резкое повышение среднемассовой молекулярной массы исходного полимера, которая остается на уровне 389000–269000 а.е.м.

Полученный результат говорит о том, что фосфорорганическое соединение препятствует сшивке макромолекул полимера при его высокотемпературной переработке, т.е. выполняет роль термостабилизатора полиэтилена высокой плотности.

УДК: 541.64:661.634

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МОНОМЕРА НА ОСНОВЕ 1,1-ДИХЛОР-2,2-ДИ(4-ОКСИФЕНИЛ)ЭТИЛЕНА И 1,1-ДИХЛОР-2,2-ДИ(4-ХЛОРФЕНИЛ)ЭТИЛЕНА

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

[1] Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

[2] Ингушский государственный университет

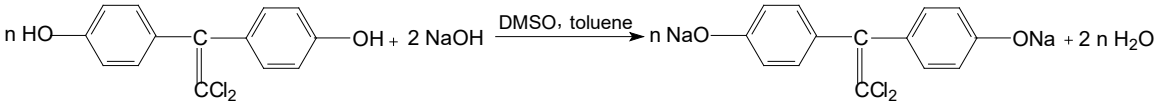
E-mail: zera_beslaneeva@mail.ru

Ключевые слова: мономер, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилен, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-хлорфенил)этилен, высокотемпературная поликонденсация.

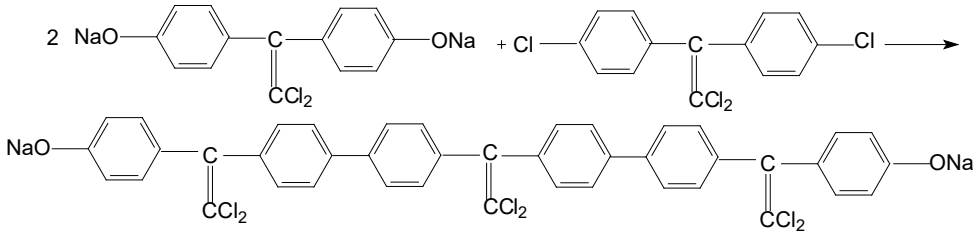
Перспективность мономеров, содержащих дихлорэтиленовые группы для создания конструкционных полимеров к настоящему времени не вызывает сомнений.

С целью расширения ассортимента мономеров пригодных для создания новых полиэфиров, обладающих перспективными свойствами, нами синтезирован мономер на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена (С-2) и 1,1-дихлор-2,2-ди(4-хлорфенил)этилена (ДДЕ) в несколько стадии.

На первой стадии взаимодействием С-2 или ТБС-2 или с раствором NaOH переводили фенольные группы данного бисфенола в фенолятные группы. Это связано с тем, что фенольные группы менее активные, чем фенолятные и труднее вступают в реакции конденсации:



На второй стадии взаимодействием динатриевой соли 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена с 1,1-дихлор-2,2-ди(4-хлорфенил)этиленом получали мономер 1,1-дихлор-2,2-ди-4[4′{1′1′-дихлор-2′-(4″-оксифенил)этиленил}феноксифенил]этилена (ДДЕ-С-2) с фенолятными группами согласно нижеследующей схеме (2 стадия):



Учитывая, что необходимо было получить мономер с концевыми фенольными группами, на 1 моль дигалогенпроизводного (ДДЕ) берется 2 моля бисфенола (С-2). Реакцию проводили в диметилсульфоксиде, в присутствии толуола.

Выход продуктов составлял 96-98% от теоретического. Полученный мономер ДДЕ-С-2 сушили при 80°С под вакуумом 24 часа. ДДЕ-С-2 представлял собой продукт светло-желтого цвета. Содержание основного вещества не менее 99,9%; допускается в качестве примеси хлорид натрия в количестве не более 0,05-0,1%.

В ИК-спектрах обнаружены полосы поглощения в области, $см^{-1}$: 920-940 (простая эфирная связь), 980 (>C=CCl_2 -группа), 680-690 (-Ar-Br), 3600-3300 (гидроксильная группа). Молекулярная масса составляет 807,4 у.е., температура размягчения 95-96^{0}С.

Показана возможность получения высокомолекулярных сложных полиэфиров на основе полученного мономера и дихлорангидридов фталевых кислот методом акцепторно-каталитической поликонденсации. Исследованы основные условия синтеза. Методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа доказаны образования полимеров заданного строения.

При практическом использовании предлагаемых олигомеров можно получить новые полиэфирсульфоны, полиэфиркетоны, поликарбонаты, полиарилаты и ряд других ароматических полиэфиров с высокими значениями приведенной вязкости и молекулярной массы.

Данные полимеры обладают повышенными термо-, тепло-, огнестойкостью, хорошо растворимы в хлорированных углеводородах и легко перерабатываются методом полива из раствора.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00370.

УДК 541.64;547.78

СИНТЕЗ АЛЬТЕРНАНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЩЁТОК С ВАРЬИРУЕМОЙ СТРУКТУРОЙ БОКОВЫХ ПОЛИОКСАЗОЛИНОВЫХ ЦЕПЕЙ

Разина А.Б., Блохин А.Н., Кирилэ Т.Ю., Родченко С.В., Филиппов А.П., Теньковцев А.В.

Институт Высокомолекулярных соединений РАН

E-mail: blokhin_an@hq.macro.ru

Ключевые слова: полимерные щётки, полиоксазолины, макромономеры, прививка через альтернантные сополимеры.

Полимерными щётками называют подкласс привитых сополимеров, макромолекулы которых характеризуются высокой плотностью прививки боковых цепей и обладают цилиндрической топологией при больших соотношениях длин основной и привитой цепей. Цилиндрические щетки обладают уникальными свойствами, такими как вытянутая основная цепь, большая персистентная длина, отличная от статистического клубка конформация и наличие анизотропии формы. Это свойства позволяют использовать цилиндрические щетки в различных областях науки и техники, например, при создании смазочных материалов, средств доставки лекарств, противомикробных препаратов и покрытий. Несмотря на интенсивные исследования в этой области, цилиндрические щетки с регулярным чередованием термочувствительных поли(2-алкил-2-оксазолин)ов различной химической структуры до сих пор не получены, хотя использование таких полимеров в биомедицинских приложениях, учитывая возможность внешнего влияния на конформацию основной цепи и нижнюю критическую температуру растворения представляется перспективным.

Для синтеза альтернантных полимерных щёток в настоящей работе была использована схема “прививка через”, которая позволяет достичь максимальной плотности прививки боковых полиоксазолиновых цепей. На первом этапе были получены макромономеры поли(2-этил-2-оксазолин)а (M_n=1800 Да, $Đ$=1.34) и поли(2-изопропил-2-оксазолин)а (M_n=1600 Да, $Đ$=1.29) с радикально полимеризуемыми концевыми N-фенилмалеимидными и 4-винилбензильными функциональными группами соответственно. Синтез макромономеров был осуществлён методом катионной полимеризации с раскрытием цикла соответствующих 2-алкил-2-оксазолинов в среде ацетонитрила при температуре 70°C с использованием в качестве функциональных инициаторов N-(4-[хлорсульфонил]фенил)малеимида и 4-винилбензилхлорида.

Константы радикальной сополимеризации макромономеров были определены методами Файнмана-Росса (r_1=0.013, r_2=0.107) и Келена-Тюдеша (r_1=0.012; r_2=0.105) на основе данных, полученных методом спектроскопии ^{1}H ЯМР. Полученные значения констант позволили заключить, что при сополимеризации выбранных макромономеров основная цепь будет иметь структуру близкую к альтернантной.

На втором этапе методом радикальной сополимеризации эквивалентных количеств макромономеров были синтезированы образцы полимерных щёток с основной поли(стирол-альт-малеимид)ной цепью и чередующимися боковыми цепями поли(2-этил-2-оксазолин)а и поли(2-изопропил-2-оксазолин)а. Сополимеризация макромономеров проводилась в растворе хлорбензола при температуре 70°C под действием инициатора динитрила азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК, AIBN) при трёх выбранных соотношениях исходных концентраций мономера и инициатора: $[M]_0/[I]_0$=32, 96, 193.

Молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимерных щёток были определены методами гель-проникающей хроматографии и статического светорассеяния. Показано, что полимерные щётки имеют унимодальное молекулярно-массовое распределение ($Đ$=1.6–1.9), низкую степень полимеризации и характеризуются числом боковых цепей в диапазоне f=10–20 в зависимости от загрузки инициатора. Молекулярная масса полимерных щёток слабо коррелирует с соотношением $[M]_0/[I]_0$. Структура и мономерный состав полимерных щёток были исследованы методом спектроскопии ^{1}H ЯМР. Синтезированные полимерные щётки имеют альтернантную структуру и эквивалентное соотношение чередующихся боковых цепей поли(2-этил-2-оксазолин)а и поли(2-изопропил-2-оксазолин)а.

Конформационный анализ синтезированных полимерных щёток, выполненный на основе данных, полученных методами динамического светорассеяния, денситометриии и вискозиметрии, показал, что макромолекулы имеют форму эллипсоида с низкой степенью ассимметрии, характеризуются высокой внутримолекулярной плотностью и, соответственно, высокой степенью свёрнутости боковых цепей.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 23-23-00079.

УДК 547.96:612.396.11

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И КОЛЛАГЕНА И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Бобрынина Е.А., Апрятина К.В., Семенычева Л.Л., Смирнова Л.А., Зайцев С.Д.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
E-mail: bobryninawear@gmail.com

Ключевые слова: хитозан, коллаген, композиции, блок-сополимер, прочность.

Тканевая инженерия – это развивающаяся область, целью которой является разработка различного рода регенеративных матриц, способных заменить или улучшить поврежденные ткани или органы. Белки и полисахариды считаются перспективными природными соединениями для создания композиций с требуемыми характеристиками. Среди них широко используется коллаген как основной структурный компонент нативного внеклеточного матрикса. Данный белок обладает высокой биосовместимостью и биоразлагаемостью, однако коллаген сам по себе образует каркасы волокнистой структуры, обладающие плохими механическими свойствами, что делает необходимым модификацию материала сочетанием его с другими природными полимерами. Одним из таких является хитозан – биосовместимый, биоразлагаемый полимер, обладающий высокой антибактериальной активностью и низкой токсичностью по отношению к клеткам живых организмов, что делает его перспективным материалом для применения в тканевой инженерии.

Целью данной работы является получение композитов на основе хитозана и коллагена, изучение их физико-химических и теплофизических свойств. Использовали хитозан с молекулярной массой (ММ) - 56 кДа, 190 кДа, 330 кДа, и коллаген с ММ 210 кДа, полученный из рыбьих шкур методом, описанным в патенте RU 2567171. В работе были получены как механические смеси на основе полисахарида и белка в растворах, так и их блок-сополимеры методом ультразвукового диспергирования смеси исходных полимеров при различном времени обработки. Получены пленочные материалы методом полива из соответствующих растворов компонентов, исследованы их прочностные характеристики. Пленки смесевых композиций имели прочность при растяжении до 84,9 МПа и соответствующее ему относительное удлинение в 2,8 %. Пленки на основе блок-сополимера хитозан-коллагена обладают значительно более высоким значением прочности при относительном удлинении 3,5 %.

Методом рентгенофазового анализа показано различие в структуре смесевой композиции и блок-сополимера по сравнению с исходными гомополимерами. Результаты механических испытаний свидетельствуют о влиянии структуры композита на механические характеристики пленок.

Для изучения температурных характеристик образцов, понимания структуры полимера и доказательства формирования блок-сополимера были проведены их исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). По кривым ДСК видно, что различие в структуре образцов приводит к различию в температурных переходах. Наличие двух переходов на кривой ДСК, соответствующим температурам стеклования исходных полимеров свидетельствует о блочной структуре сополимера.

Доказана биосовместимость всех композитов при исследовании роста и адгезии фибробластов клеточной линии на поверхности пленок.

В работе были получены композиционные материалы на основе биоразлагаемых полимеров природного происхождения – коллагена и хитозана. Сополимеры коллагена с хитозаном представляют практический интерес для биомедицинских приложений.

Благодарность
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00342, при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

УДК 544.72.05: 544.723.2.023

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОЛИСТИРОЛА И НАФИОНА КАТИОННЫМ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОМ

Богданова Ю.Г., Должикова В.Д.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: yulibogd@yandex.ru

Ключевые слова: адсорбционное модифицирование, поверхностная энергия, полимерные пленки.

Адсорбционное модифицирование поверхностей твердых тел является методом, позволяющим тонко регулировать их поверхностные свойства, не затрагивая механические. Эффективными модификаторами являются соединения дифильного строения, адсорбционные слои которых прочно удерживаются на поверхности за счет ковалентной прививки или электростатических взаимодействий. Ключевым фактором, определяющим такие функциональные характеристики материалов в различных средах как устойчивость к самопроизвольному диспергированию, адгезию, мембранные свойства, биосовместимость, является величина удельной межфазной энергии поверхности материал/среда. Общепризнанным и широко востребованным методом определения этой величины является метод смачивания, который также позволяет экспрессно контролировать степень гидрофобизации или гидрофилизации поверхности в ходе модифицирования, что позволяет оптимизировать условия эксперимента.

Методами смачивания и пьезоэлектрического микровзвешивания изучены закономерности адсорбционного модифицирования поверхностей пленок полистирола и нафиона водными растворами (pH = 6.5) катионного полиэлектролита – хлорида полидиаллилдиметиламмония (ПДАДМАХ). Выбор ПДАДМАХ в качестве объекта исследования обусловлен тем, что модифицирующее действие синтетических полиэлектролитов в отношении полимерных поверхностей мало изучено по сравнению с действием классических низкомолекулярных поверхностно-активных веществ и природных полиэлектролитов.

Установлено, что ПДАДМАХ является эффективно гидрофилизует поверхность полистирола, причем адсорбционные слои прочно удерживаются на поверхности. Полученный результат может быть использован для улучшения гемосовместимости этого полимера: несмотря на то, что полистирол широко используется для изготовления материалов биомедицинского назначения, величина межфазного натяжения поверхности полистирол/вода значительно больше критериального значения $\gamma_{SW(W)}$ = (1-3) мДж/м^2 для потенциально гемосовместимых материалов. При модифицировании поверхности нафиона показано, что ПДАДМАХ локализуется преимущественно не на поверхности, а в каналах пленок, которые набухают в водных растворах полиэлектролита. При этом набухание в воде промотирует сорбцию ПДАДМАХ в пленку. Полученный результат может быть использован для регулирования транспортных свойств мембран нафиона, поскольку сорбированный поликатион влияет на водопоглощение нафиона и блокирует сульфоруппы, обеспечивающие транспорт протонов через мембрану.

Различие в модифицирующем действии катионного полиэлектролита по отношению к полистиролу и нафиону объяснено различным характером взаимодействия ПДАДМАХ с этими полимерами. Приведенные рассуждения согласуются с литературными данными о величинах ζ – потенциала поверхностей исследованных полимеров, контактирующих с водой, при нейтральных pH ($\zeta \approx -$ (40÷60) мВ для полистирола и $\zeta \approx -$ 5 мВ для нафиона).

Благодарность

Работа выполнена по госбюджетной тематике НИР (Номер ЦИТИС: 121031300084-1).

УДК 544.72.05: 544.723.2.023

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ СПЛОШНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН: МЕТОД СМАЧИВАНИЯ

Богданова Ю.Г., Должикова В.Д.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: yulibogd@yandex.ru

Ключевые слова: краевой угол, межфазная энергия, свободный объём.

Мембранные технологии обеспечивают экологическую безопасность промышленных процессов при сравнительно небольших экономических затратах и относительной простоте реализации. Именно поэтому в последние десятилетия они занимают ключевые позиции в решении задач очистки воды, концентрирования ценных химических веществ из промышленных отходов, декарбонизации экономики и создания электрохимических источников энергии. Принципиально важно, что в некоторых областях химии, медицины, фармацевтики, пищевой промышленности и микроэлектроники мембранные технологии, связанные с катализом, очисткой и разделением веществ находятся вне конкуренции.

Совершенствование существующих и разработка инновационных технологий (мембранные контакторы, каталитические мембранные реакторы, топливные элементы) требуют поиска новых мембран и формулировки новых научных принципов взаимосвязи «структура-свойство» в области мембранного материаловедения. Это обуславливает быстрое развитие подходов к синтезу новых полимеров с четко определенной структурой, функционализации поверхности полимерных пленок, созданию композиционных мембран.

Для оптимизации выбора полимера в качестве материала мембраны, которая окажется наиболее эффективной при решении конкретной задачи, экспрессным, чувствительным и информативным методом является метод смачивания, основанный на измерении краевых углов жидкостей на поверхности твердых тел в различных условиях. Этот метод достаточно широко применяется в исследовании поверхностных свойств мембран для разделения жидкостей, однако для прогнозирования свойств газоразделительных мембран подходы, основанные на анализе данных метода смачивания, не разработаны. В докладе обобщены методики, использующие измерение краевых углов для исследования полимерных мембран и продемонстрированы новые аспекты метода смачивания, которые существенно расширяют его информативные и прогностические возможности.

Для ряда гидрофобных и ограниченно смачивающихся водой полимеров обнаружена взаимосвязь дисперсионной составляющей удельной свободной поверхностной энергии пленок с их газопроницаемостью. На примере транспорта водно-спиртовых растворов через пленки высокопроницаемых полимеров показано, что величина межфазной энергии поверхности раздела полимер/жидкость является характеристической для полимера величиной, при которой начинается заметная сорбция спирта в мембрану. Установленные экспериментальные факты указывают на возможность использования энергетических характеристик поверхностей полимерных пленок в качестве прогноза их транспортных свойств по отношению к жидкостям и газам.

Благодарность

Работа выполнена по госбюджетной тематике НИР (Номер ЦИТИС: 1210313000084-1).

УДК 615.457.1

ИНТРАВИТРЕАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ДЕКСАМЕТАЗОНА НА ОСНОВЕ АНИОННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

Бокатый А.Н., Дубашинская Н.В., Скорик Ю.А.
Институт высокомолекулярных соединений РАН
E-mail: antoniobokatyi@gmail.com

Ключевые слова: дексаметазон, гиалуроновая кислота, полимерные системы доставки лекарств.

Глюкокортикостероидный препарат DEX является одним из наиболее часто используемых препаратов во всем мире для лечения воспалительных заболеваний. Например, DEX используется для лечения широкого спектра заболеваний глаз, включая воспаление как переднего, так и заднего сегментов, а также заболевания слизистой оболочки полости рта. Однако при длительном применении DEX может оказывать неблагоприятное воздействие на глаза, кожу и кости. DEX также имеет субоптимальные фармакокинетические и фармакодинамические параметры для местного применения, что делает разработку модифицированных лекарственных форм, таких как мукоадгезивные полимерные носители для слизистых оболочек или интравитреальные полимерные системы, первостепенной важностью.

Использование различных полимерных носителей для местного применения (например, наночастиц, конъюгатов или электроформованных матриц) увеличивает время пребывания лекарственного средства в месте-мишени, а также обеспечивает пролонгированное контролируемое высвобождение. В целом, идеальный носитель DEX повышает эффективность лекарственного средства за счет адресной доставки, а также снижает дозу лекарственного средства, частоту введения и любые побочные эффекты за счет увеличения локальной биодоступности. В последнее время нетоксичные, биосовместимые и биоразлагаемые природные полимеры (например, полисахариды, такие как хитозан и производные хитозана, гиалуроновая кислота и декстрансульфат) широко используются в качестве платформ для адресной доставки лекарств.

Цель исследования – разработать системы интравитреальной доставки дексаметазона (DEX) на основе конъюгатов DEX с анионными полисахаридами для обеспечения пролонгированного (не менее одного месяца) высвобождения DEX в стекловидном теле. Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

(I) синтезировать конъюгаты DEX с гиалуроновой кислотой с использованием различных линкеров и различных синтетических подходов;

(II) охарактеризовать химическую структуру конъюгатов DEX с использованием методов элементного анализа, ИК-Фурье- и ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии;

(III) изучить молекулярно-массовое распределение конъюгатов;

(IV) изучить гидродинамические характеристики водных дисперсий конъюгатов (гидродинамический радиус, ζ-потенциал) методами динамического и электрофоретического светорассеяния;

(V) изучить профили высвобождения DEX в условиях, близких к стекловидному телу методом жидкостной хроматомасс-спектрометрии.

Мы получили несколько конъюгатов DEX с гиалуроновой кислотой, используя различные синтетические подходы: получение конъюгатов на основе HA и DEX через дигидразид адипината, получение конъюгатов через сложноэфирную связь с использованием 4-Диметиламинопиридин (DMAP) и получение конъюгатов через EDA. Все конъюгаты были охарактеризованы при помощи ЯМР, ИК-спектроскопии, DOSY-спектра. Размер полученных частиц составлял 200–600 нм, ζ-потенциал – от –20 до –30 мВ. Исследования высвобождения in vitro при pH 7,4 показали медленное высвобождение дексаметазона в течение месяца, от 80 до 100% дексаметазона высвобождались из наших конъюгатов в течение месяца.

Совокупность полученных экспериментальных данных позволяет рекомендовать конъюгаты DEX с гиалуроновой кислотой для дальнейшего изучения в качестве пролонгированных систем интравитреальной доставки DEX.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23-23-00148).

УДК 538.91

ДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ГОМОЛОГИЧЕСКОГО РЯДА Н-АЛКАНОВ

Борисов А.К., Марихин В.А., Егоров В.М.
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
E-mail: borisov.ak@mail.ioffe.ru

Ключевые слова: н-алканы, молекулярные кристаллы, фазовые переходы, дифференциальная сканирующая калориметрия, теплоемкость, эффект четности.

Установление природы и эволюции фазовых переходов в твердых телах, включая полимеры и длинноцепочечные молекулярные кристаллы (ДМК), составляет один из важнейших разделов физики твердого тела. Вследствие схожести надмолекулярной структуры, ДМК являются удобными моделями для полимеров. В настоящее время, с наибольшей чистотой и монодисперсностью из всех ДМК удается синтезировать н-алканы, в силу их наиболее простой структуры. Изучая строение и свойства н-алканов на наноуровне возможно получить фундаментальные знания, применимые для полимеров, что позволяет установить корректные взаимосвязи структура – свойство без полидисперсности и неоднородности, присущей последним. Также ДМК н-алканов в силу высокой энергоэффективности, являются наиболее перспективными материалами с изменяющейся фазой (Phase Change Materials, PCM). Широкое использование PCM позволяет частично отказаться от источников тепла, требующих для своей работы ограниченных энергоресурсов, поскольку PCM могут преобразовать потоки тепловой энергии от различных источников за счет собственных тепловых эффектов в результате фазовых переходов. Применение н-алканов в качестве PCM особенно ценно для создания комфортных условий жизнедеятельности людей в температурной области от -40 до 70°C.

В качестве образцов для исследований был выбран гомологический ряд монодисперсных н-алканов «Sigma» с длинами цепей от 16 до 25 атомов углерода, имеющих температуры фазовых переходов в наиболее актуальном, для создания комфортных условий жизнедеятельности, температурном диапазоне: $\Delta T \approx 10 – 50$ °C. Таким образом, рассмотрение данного гомологического ряда поможет решить как фундаментальные задачи, связанные с исследованием кинетики фазовых переходов в н-алканах, так и практические, связанные с эффективным применением н-алканов как PCM-материалов. Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводились на калориметрах ДСК 500 «Спецприбор» и Seiko DSC 6100 в атмосфере азота со скоростями 0.25 – 25 K/min.

На полученных температурных зависимостях теплоемкости выявлены по два максимума при нагревании и охлаждении для всех исследуемых образцов, кроме $C_{16}H_{34}$, $C_{18}H_{38}$ и $C_{20}H_{42}$, у которых максимумы сливаются, что проявляется в явном искажении их формы. На всех кривых ДСК наблюдается несоответствие температур максимумов при нагревании и охлаждении, т.е. температурный гистерезис. Для выяснения его природы был применен специальный метод, который позволил установить, что гистерезис первых максимумов имеет физическую природу, тогда как для вторых он вызван методическими причинами.

Установлено, что первые максимумы соответствуют твердофазным переходам первого рода (ФП-1), вторые – фазовым переходам второго рода (ФП-2), связанным с плавлением или кристаллизацией.

Полученные, методом экстраполяции истинные температуры ФП-1 сильно зависят от четности н-алкана, обусловленной симметрией молекулы, и показывают «пилообразную» зависимость от n (C_nH_{2n+2}), тогда как истинные температуры ФП-2 демонстрируют монотонно возрастающую от n зависимость. Значительное различие в протекании фазовых переходов четных и нечетных н-алканов также показывают зависимости температурных интервалов между ФП-1 и ФП-2 и зависимости температурного гистерезиса ФП-1, имеющие принципиально различный характер поведения от четного и нечетного n.

Применение теории размытых фазовых переходов для анализа пиков теплоемкости ФП-1 позволило выявить гетерогенную природу ФП-1, происходящего путем образования нанозародышей новой фазы непосредственно в объеме предшествующей, а также выделить две стадии развития перехода. Рассчитанные в соответствии с теорией объемы нанозародышей для каждой стадии ФП-1 также демонстрируют общую зависимость от четности n: ~110 (150→2800) nm^3 в нечетных и ~240 (230→290) nm^3 в четных н-алканах для первой (второй) стадии.

Проведенный в данной работе анализ профилей ДСК кривых показал значительную зависимость термодинамических параметров ФП-1 от симметрии молекул н-алкана, тогда как параметры ФП-2 не показали такой зависимости. Предложено объяснение обнаруженного эффекта четности – зависимости термодинамических параметров фазового перехода от четности н-алкана, основываясь на отличиях в потенциальных барьерах для перехода из орторомбической и триклинной симметрии укладки молекул в гексагональную. Также предполагается различная динамика потенциальных барьеров при увеличении n для н-алканов, имеющих различную молекулярную симметрию.

УДК 541

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БИОНАНОКОЛЛОИДОВ С ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫМИ ЩЕТКАМИ

Борисов О.В.[1,2], Саламатова Т.О.[1], Лактионов М.Ю.[1], Жулина Е.Б.[2]

[1] Университет ИТМО

[2] Институт высокомолекулярных соединений РАН

E-mail:oleg.vlad.borisov@gmail.com

Ключевые слова: полимерные щетки, белки, наноколлоиды, теория и моделирование.

Электростатические взаимодействия между заряженными биомакромолекулами и глобулярными белками играют важную роль во многих процессах, происходящих в живой природе. Поэтому понимание закономерностей взаимодействия между природными полиэлектролитами и белками имеет как фундаментальное научное, так и прикладное значение. Синтетические полиэлектролиты и коллоидные полиэлектролитные наноструктуры, например, полиэлетролитные щетки, образованные заряжнными полимерными цепями, ковалентно связанными с поверхностью раздела фаз или коллодными частицами, могут имитировать природные полиэлектролиты и их ансамбли. Изучение таких модельных систем может помочь в раскрытии механизмов молекулярных процессов в живой природе, в том числе имеющих прямое медицинское значение.

В данной работе равновесное распределения амфолитных (био)наноколллоидных частиц, являющихся крупнозернистыми моделями белков в глобулярнй конформации, между буферным раствором и полиэлектролитной щеткой моделируется теоретически методом самосогласованного поля. Показано, что в зависимости от pH и концентрации соли в буферном растворе взаимодействия между ионизуемыми (кислотными и основными) группами на поверхности амфолитных наночастиц и электростатическим полем, создаваемым полиэлектролитной щеткой, могут либо приводить к самопроизвольной абсорбции частиц щеткой, либо создавать электростатический потенциальный барьер, препятствующий проникновению наночастиц в щетку. Способность полиэлектролитной щетки поглощать или отталкивать наночастицы определяется свободной энергией, рассчитанной как функция расстояния наночастицы от поверхности прививки цепей щетки. Показано, что при pH ниже или чуть выше изоэлектрической точки электростатическая свободная энергия частицы внутри полианионной щетки отрицательна, а накопление частиц в щетке термодинамически выгодно. В последнем случае свободная энергия имеет локальный максимум (потенциальный барьер) на краю щетки. Увеличение pH приводит к уменьшению глубины минимума свободной энергии внутри полианионной щетки и сопутствующему увеличению высоты потенциального барьера, что может привести к кинетическому торможению захвата наночастиц щеткой. При дальнейшем повышении pH свободная энергия погружения наночастиц в щетку становится положительной, что делает абсорбцию наночастиц щеткой термодинамически невыгодной. Увеличение концентрации соли в растворе приводит к уменьшению глубины потенциальной ямы внутри щетки и, в конечном итоге, к ее исчезновению. Таким образом, в согласии с экспериментальными наблюдениями, теория предскывает подавление адсорбции глобулярных белков полиэлектролитными щетками при pH вблизи изоэлектрической точки при увеличении ионной силы раствора. Баланс между электростатической движущей силой абсорбции белка щеткой и осмотичесой силой, выталкивающей глобулу из щетки показыает, что для белковых глобул большого объема с малым числом ионизуемых групп осмотическое отталкивание доминирует над кулоновски притяжением, препятствуя таким образом абсорбции белков полиэлектролитными щетками.

Благодарность

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

УДК 537.226.8

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИИМИДА

Борисова М.Э., Павлов А.А., Джайасингхе Б.М.Д.Н.С.
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
E-mail:vladimirl.borisov@gmail.com

Ключевые слова: электрет, полиимид, электрод, абсорбционные характеристики, токи ТСД.

Изучались электрические и электретные свойства пленок термопластичного полиимида. Интерес к термопластичным полиимидам обусловлен необходимостью уменьшения гигроскопичности материала и снижения экономических затрат на его производство.

Систематически изучен комплекс явлений, связанных с процессами накопления и релаксации гомозаряда в пленках полиимида при их зарядке в электрическом поле и в коронном разряде. Анализ проведен на основе физико-математических моделей, учитывающих различие проводимости приповерхностных слоёв и объема полимерных пленок. Предложенная нами модель удовлетворительно описывает совокупность экспериментальных данных, связанных с накоплением и релаксацией заряда.

Использованы рациональные методы обработки абсорбционных характеристик, предложенные нами на основе полученных аналитических выражений. Применение такой модели основано на целом ряде экспериментальных данных, подтверждающих роль собственной проводимости диэлектрика. Экспериментально измерены абсорбционные токи зарядки $I_{зар}(t)$ и разрядки $I_{раз}(t)$, при помощи которых определены эквивалентные схемы. На основе этих схем рассчитана вся совокупность абсорбционных характеристик: $U_с(t)$, $U_в(t)$, $\varepsilon'(\omega)$, $\varepsilon''(\omega)$ и коэффициенты абсорбции.

Изучена стабильность электретного состояния, которая определяется зависимостью электретной разности потенциалов $U_э(t)$ и зарядом q на единицу площади образца от времени. Были использованы методы токов термостимулированной деполяризации (ТСД) и термостимулированного напряжения (ТСН). Токи ТСД измерялись в открытой и закороченной цепи. Измерения при различных типах контакта позволили выделить характеристики толщи диэлектрика и его приповерхностных слоев, имеющих повышенную проводимость. В частном случае из кривых токов ТСД можно рассчитать величины проводимости и их энергии активации. Результаты анализа спектров тока ТСД дают дополнительную информацию о релаксационных процессах в диэлектрике к данным, полученным методом диэлектрической спектроскопии.

Спектры токов ТСД состоят из нескольких максимумов, каждый из которых определяет процессы, происходящие в диэлектрике. На спектрах пленок ПИ, полученных при зарядке пленок в поле, можно выделить 3 максимума, определяющие α, β, β’ релаксации. Энергии активации, соответствующие этим максимумам, определялись с помощью выражения для тока ТСД методом подгонки и составляли 0,2-0,4, 1 и 8 эВ для β, β’и α соответственно.

Для образцов, заряженных в короне, значения энергий активации высокотемпературного максимума токов ТСД составляют 0,83-1 эВ у пленок со степенью кристалличности 0%, 20%, 40%. Высокотемпературный пик связан с нейтрализацией накопленного на ловушках заряда за счет собственной проводимости. У пленок со степенью кристалличности 20% и 40% на спектрах токов ТСД появляется низкотемпературный максимум, который был разложен на 3 элементарных пика. Энергии активации, соответствующие этим максимумам, составляли 0,50-0,65 эВ. Низкотемпературный β-пик обусловлен дипольно-групповой релаксацией и связан с локальным движением диаминного и диангидридного фрагментов полиимида Р-ОДФО. Релаксационный α максимум обусловлен разрушением дипольно-сегментальной поляризации и релаксацией гомозаряда. Максимум β’ обусловлен релаксацией объемного гомозаряда.

В результате проведенных исследований установлено, что скорость релаксации гомозаряда, накопленного в пленке полиимида Р-ОДФО при воздействии коронного разряда, увеличивается при росте кристаллической фазы от 0% до 40%. Показано, что наиболее стабильными электретными свойствами обладает пленка аморфного полиимида Р-ОДФО. Установлено, что при воздействии постоянного электрического поля с напряженностью $E=10^7$ В/м при температуре 200ºС в полиимиде Р-ОДФО накапливается как гетеро-, так и гомозаряд.

УДК 678.7:539.42

СПОСОБ БРОМИРОВАНИЯ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Борисова Р.В., Охлопкова А.А., Лазарева Н.Н., Капитонова Ю.В., Тарасова П.Н., Охлопкова Т.А., Никифоров Л.А., Спиридонов А.М., Борисов Ю.И.

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова

E-mail: brv0901@yandex.ru

Ключевые слова: СВМПЭ, наночастицы, функциональная добавка, адгезия.

В настоящее время ключевой проблемой при создании полимерных нанокомпозитов (ПНК) с заданными свойствами является адгезионное взаимодействие между полимерной матрицей и наночастицами (НЧ), вследствие отсутствия полярных групп у самого полимера и способности к быстрому агломерированию НЧ. Нами разработана технология поверхностного модифицирования порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), путем реакции бромирования в среде четыреххлористого углерода.

Стадии химического модифицирования поверхности порошка СВМПЭ следующие: в лабораторный реактор Reactor-Ready (Radleys, Великобритания), снабженный механической мешалкой и обратным холодильником, загружали 250 мл 10 % раствора Br_2 в CCl_4 и 100 г порошка СВМПЭ. Массовое соотношение «жидкая : твердая фаза», составляющее 4:1, выбрано на основании получения однородной смеси с равномерным распределением твердых частиц в дисперсной среде, а также для интенсификации химических, тепловых и диффузионных процессов. Реакцию проводили в течение 72 ч при температуре кипения CCl_4 и непрерывном перемешивании при постоянном воздействии УФ-излучения. Полученный продукт – бромированный СВМПЭ (Б-СВМПЭ) отфильтровывали на вакуум-фильтре с последующей промывкой в CCl_4. Очищенный Б-СВМПЭ высушивали в вакуумном сушильном шкафу при 353 К и остаточном давлении 100 Па в течение 24 ч (до прекращения изменения массы образца).

Образцы Б-СВМПЭ исследовали методом ИКС для подтверждения протекания реакции бромирования СВМПЭ. Зарегистрированы новые пики в области 617 и 550 $см^{-1}$, характерные для связи C-Br. Для исследования адгезии НЧ к исходному и бромированному СВМПЭ использовали метод атомно-силовой микроскопии (АСМ). На кончик кантилевера (зонда) Etalon (NT-MDT) закрепляли НЧ и измеряли силу притяжения, действующую при подводе и отводе кантилевера к поверхностям исходного СВМПЭ и Б-СВМПЭ. Для получения количественных показателей, оценивали силовые кривые АСМ, представляющие зависимость отклонения d кантилевера (зонда) от перемещения по вертикали пьезосканера (z). Результаты исследования силы адгезии НЧ к СВМПЭ и Б-СВМПЭ свидетельствуют о том, что сила адгезии увеличилась в 3,6; 1,5 и 10,5 раз в случае кристаллических наночастиц AlN, SiC и B_4C, соответственно.

Разработан способ химического модифицирования поверхности порошка СВМПЭ, заключающийся в проведении реакции бромирования под воздействием УФ-облучения. Отличие данного способа заключается в том, что реакцию бромирования проводили в жидкой среде (CCl_4), химически инертной к СВМПЭ. Полученный по разработанному способу Б-СВМПЭ, используется в качестве функциональной добавки для создания новых ПНК. Зарегистрировано значительное улучшение показателей деформационно-прочностных характеристик композитов по сравнению с ПНК, полученными без использования функциональной добавки.

Благодарность

Научному руководителю д.т.н., профессору Охлопковой А.А., коллегам из химического отделения Института естественных наук СВФУ и УНТЛ «Технологии полимерных нанокомпозитов им. С.А. Слепцовой».

УДК 535.37

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ С УГЛЕРОДНЫМИ КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ

Бородина А.М., Костромин С.В., Бронников С.В.
Институт высокомолекулярных соединений РАН
E-mail: Anastasi2998@gmail.com

Ключевые слова: углеродные квантовые точки, ПВС, фотолюминесценция, пиролиз.

Углеродные квантовые точки (УКТ) являются хронологически последними известными представителями углеродных наночастиц. УКТ обладают интенсивной флуоресценцией с большим квантовым выходом, легкой функционализацией поверхности, хорошей растворимостью в воде, низкой токсичностью, биосовместимостью, химической стабильностью, низкой стоимостью и высокой фотостабильностью. Их отличительной способностью является высокая настраиваемая фотолюминесценция (ФЛ), что обуславливает их использование, в первую очередь, в качестве материалов в технологии OLED. Благодаря своим свойствам, они могут быть применены для производства полимерных нанокомпозитов, предназначенных для использования в устройствах для хранения энергии, в суперконденсаторах, а также для экологических применений.

Целью данного исследования являлось получение и изучение УКТ путем пиролиза лимонной кислоты, а также создание нанокомпозита полимер/УКТ. Моногидрат лимонной кислоты (в качестве прекурсора) подвергали пиролизу при 200 °C в течение 4 ч для достижения максимального квантового выхода флуоресценции. Известно, что продукты пиролиза лимонной кислоты содержат УКТ, молекулярные флуорофоры, промежуточные и побочные продукты. Чтобы выделить УКТ, смесь диализировали в мешке (1 кДа) в течение 2 дней для отделения УКТ от побочных и промежуточных продуктов пиролиза. Затем очищенные УКТ лиофилизировали и охарактеризовали как растворы УКТ, так и высушенные образцы УКТ.

Исходную смесь и очищенные УКТ исследовали с помощью УФ-, ИК-, Раман- и фотолюминесцентной спектроскопии. С помощью метода динамического рассеяния света были определены размеры частиц. Очищенные ГКТ имели узкое распределение по размерам со средним размером около 8 нм.

УФ-спектры подтвердили увеличение доли sp^2-гибридизованных атомов углерода в обоих образцах. С помощью Раман-спектроскопии были обнаружены дефекты в структуре карбонизированных УКТ и присутствие частично неупорядоченных кристаллов, состоящих из небольших sp^2-кластеров. С использованием ИК-спектров подтверждено наличие sp^2-карбонизированных структур и кислородсодержащих групп в синтезированных УКТ.

ФЛ, зависящая от длины волны возбуждения, является характерной особенностью УКТ. Она дает информацию об эмиссионных центрах, возникающих в УКТ, а также в промежуточных и побочных продуктах, образующихся при пиролизе. Спектры ФЛ указывают на однородность эмиссионных центров очищенных УКТ. Квантовый выход очищенных УКТ, полученных пиролизом лимонной кислоты, составил 6,1%.

Для проверки дисперсности и флуоресценции УКТ в композитах на основе полимеров были приготовлены пленки поливиниловый спирт (ПВС)/УКТ и бактериальная целлюлоза (БЦ)/УКТ. 1 масс. % очищенных УКТ и 99 масс. % ПВС растворяли в дистиллированной воде и перемешивали при 70°C в течение 30 мин. Полученный раствор выливали на чашку Петри и сушили при комнатной температуре в течение 24 ч. Полученная пленка при дневном свете выглядит однородной, прозрачной и имеет светло-желтую окраску, а при УФ-облучении она проявляет интенсивную синюю люминесценцию. Для приготовления композита БЦ/УКТ брали 2 г 1,7 % водного раствора БЦ и 2 мл 0,017 % водного раствора очищенных УКТ. Конечное содержание УКТ составило 1 масс. %. Полученная пленка при дневном свете также выглядит однородной, а при УФ-облучении проявляет синюю люминесценцию. Это означает, что УКТ равномерно диспергированы в обеих полимерных матрицах и сохраняют свои люминесцентные свойства. Приготовленные композиты могут быть использованы для изготовления прозрачных, гибких и люминесцентных пленок, а также для производства защищенных от подделки конфиденциальных документов и банкнот.

УДК 541.64:539.2:547

ОГНЕСТОЙКОСТЬ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПЭНП И $(Mg(OH))_2CO_3$

Борукаев Т.А.[1], Саламов А.Х.[2], Качкаров Ж.А.[1]

[1] Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

[2] Ингушский государственный университет

E-mail: boruk-chemical@mail.ru

Ключевые слова: полиэтилен, гидроксикарбонат магния, композит, свойства.

Одним из способов получения полимерных материалов с комплексом ценных свойств – модификация промышленных полимеров различными добавками. При этом в зависимости от природы и происхождения используемого модификатора, можно получать композитные материалы с определенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками.

Настоящая работа посвящена исследованию огнестойкости и механических свойств композитов, полученных на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и основного карбоната магния $(Mg(OH))_2CO_3$.

В работе в качестве исходного полимера использовали ПЭНП марки 277-73 (ГОСТ 16338-85). Использованную в работе добавку - $(Mg(OH))_2CO_3$, получали путем совместного соосаждения карбоната и гидроксида магния в ходе гидролиза смеси на основе растворимой соли магния и кальцинированной соды. Схему совместного гидролиза смеси солей можно представить следующим образом:

$$2Mg(NO_3)_2 + 2Na_2CO_3 + H_2O = Mg(OH)_2 \bullet MgCO_3 + 4NaNO_3 + CO_2$$

Композиты на основе ПЭНП и $Mg(OH))_2CO_3$ получали смешением соответствующих компонентов в расплаве с использованием одношнекового экструдера. Содержание $(Mg(OH))_2CO_3$ в композитах варьировали от 1 до 10 масс.%. Полученные экструдаты композитов, затем гранулировали и использовали для изготовления литьем под давлением соответствующих образцов, которые использовали для определения огнестойкости и деформационно-прочностных свойств композитов.

Для оценки огнестойкости композитов ПЭНП + $(Mg(OH))_2CO_3$ использовали такие показатели как, продолжительность горения и кислородный индекс. Как показали исследования огнестойкости композитов ПЭНП + $(Mg(OH))_2CO_3$, продолжительность горения и кислородный индекс исходного полимера заметно увеличивается при ведении добавки - $(Mg(OH))_2CO_3$. Причем, с увеличением содержания $Mg(OH))_2CO_3$ происходит рост значения продолжительности горения и кислородного индекса. Очевидно такое поведение композитов ПЭВП + $(Mg(OH))_2CO_3$ обусловлено тем, что в процессе горения композитов, под действием высокой температуры происходит разложение добавки - $(Mg(OH))_2CO_3$, которая сопровождается образованием негорючих веществ (воды и углекислого газа). В свою очередь, образующиеся продукты разбавляют газовую фазу пламенной зоны, и тем самым существенно влияют на процесс горения полимера.

Следует отметить, что при направленном изменении одних показателей полимерных материалов посредством модификации происходит изменение других характеристик. В частности, при введении добавок – антипиренов в полимеры может произойти заметное ухудшение исходных физико-механических свойств полимерной матрицы. В связи с этим было интересно определить влияние добавки - $(Mg(OH))_2CO_3$ на основные механические свойства полимерной матрицы с целью сохранения их на уровне исходного. Как показали исследования деформационно-прочностных свойств композитов, механические свойства исходного полимера на всем интервале содержания добавки, практически не ухудшаются. Хотя некоторое снижение деформационно-прочностных свойств исходного полимера наблюдали при содержании добавки 3 масс.%. Очевидно, при данной концентрации существует некий переход, в частности, ниже этой концентрации добавки, полимерная матрица без особых изменений надмолекулярной структуры способен распределить частицы антипирена. Выше происходит изменение надмолекулярной структуры полимерной матрицы, в которой активно принимают участие частицы добавки, т.е. исходный полимер достаточно эффективно справляется с возможными реорганизациями надмолекулярной структуры, которые не оказывают негативного влияния на механические свойства полимера.

Таким образом, результаты исследования огнестойкости и деформационно-прочностных свойств композитов ПЭНП+$(Mg(OH))_2CO_3$ показывают, что введение добавки приводит к улучшению огнестойкости исходного полимера, сохраняя основные механических характеристики исходного полимера.

УДК 541.64

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИАЗОМЕТИНОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ 3,3'-ДИАМИНО-ДИФЕНИЛСУЛЬФОНА С АРОМАТИЧЕСКИМИ ДИАЛЬДЕГИДАМИ

Борукаев Т.А.[1], Китиева Л.И.[2], Шаов А.Х.[1], Орлов А.В.[3]

[1] Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

[2] Ингушский государственный университет

[3] Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, РАН

E-mail: boruk-chemical@mail.ru

Ключевые слова: полиазометины, 3,3'-диаминодифенилсульфон, ароматические диальдегиды, поликонденсация, свойства.

Полиазометины, макромолекулы которых содержат в основной цепи сопряженные системы, обладают комплексом ценных физико-химических свойств, что отличают их от других полимеров. При этом используя различные структуры исходных диаминов и диальдегидов, можно получить полиазометины с набором определенных характеристик.

Настоящая работа посвящена синтезу новых полиазометинов поликонденсацией 3,3'-диаминодифенилсульфона с различными ароматическими диальдегидами: 4,4'-диформилдифенокситере-(изо)фталат; 4,4'–диформилдифеноксибензофенон и исследованию свойств полученных полимеров.

В работе полиазометины получали низкотемпературной поликонденсацией 3,3'-диаминодифенилсульфона с соответствующими диальдегидами в растворе диметилформамида (ДМФА) с содержанием 5% LiCl и токе инертного газа. Схему реакции можно представить следующим образом:

+

Полученные полиазометины представляли собой частично-кристаллические (~30%) окрашенные в светло-желтый цвет порошки. Полимеры хорошо растворялись в органических растворителях, растворы которых имели приведенную вязкость в пределах 0,30-0,33 дл/г.

Строение синтезированных полимеров были подтверждены с помощью ИК спектроскопии и элементного анализа. При этом помимо наличия характеристических частот, свойственных элементам структуры и обусловленных строением исходных мономеров, общим для всех исследуемых полимеров является наличие полос, характерные для концевых карбонильных групп (полоса 1660-1700 $см^{-1}$), в то время как частоты, характерные для аминных групп, не обнаружены.

Установлено, что оптимальными условиями синтеза полиазометинов при котором получаются полимеры с количественным выходом являются: суммарная концентрация мономеров – 0,8 моль/л; температура реакционной среды - 20 С°, продолжительность поликонденсации – 18 ч.

Термогравиметрический анализ полимеров показал, что синтезированные полиазометины обладают достаточной термостойкостью. При этом температура 5%-ной потери массы полимеров составляла 280-335 С°. Причем термостойкость заметно зависит от строения исходного диальдегида. Анализ термограмм разложения полиазометинов показал, что все полученные полимеры имели достаточно несложный процесс деструкции, протекающий в одну стадию.

Исследование фазовых переходов в полиазометинах с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии и поляризационного микроскопа показало, что синтезированные полимеры являются плавкими материалами. Причем процесс плавления сопровождается образованием жидкокристаллическиго состояния.

Таким образом, получены новые полимерные азометины на основе 3,3'-диаминодифенилсульфона и диальдегидов различного строения (4,4'–диформилдифенокситерефталата, 4,4'–диформилдифеноксиизофталата, 4,4'–диформилдифеноксибензофенона), которые обладают хорошей термостойкостью и технологичностью, а также обладают термотропными жидкокристаллическими свойствами.

УДК 691.175.2+537.226.4

ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИТОАКТИВНЫХ СКЭФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ P(VDF-TRFE) И НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА

Ботвин В.В.[1,2], Фетисова А.А.[1], Вагнер Д.В.[2] ,Сурменева М.А.[1] , Сурменев Р.А.[1]

[1] Национальный исследовательский Томский политехнический университет

[2] Национальный исследовательский Томский государственный университет

E-mail:v.v.botvin@gmail.com

Ключевые слова: магнитоактивные скэффолды, P(VDF-TrFE), наночастицы магнетита, электроспиннинг, модификация поверхности, пьезоэлектрические свойства, намагниченность.

Пьезо-, магнитоактивные и магнитоэлектрические материалы, благодаря своим уникальным свойствам, вызывают значительный интерес у исследователей-материаловедов. Такие материалы находят широкое применение в медицине, фармацевтике, в микроэлектронике, при изготовлении современных «умных» устройств, текстиля и в других перспективных областях. Особое место с точки зрения практического приложения занимают магнитоэлектрические материалы, проявляющие магнитоэлектрический эффект. Традиционные неорганические магнитоэлектрические материалы, несмотря на свои высокие значения магнитоэлектрических и пьезоэлектрических коэффициентов, имеют ряд недостатков с точки зрения биосовместимости, механических свойств и др., ограничивающих их применение и внедрение в биомедицине. Для устранения упомянутых недостатков было предложено использовать композиты, включающие пьезополимерную матрицу и магнитный наполнитель. Среди полимеров наибольшими пьезоэлектрическими свойствами обладают поли(винилиденфторид) (PVDF) и сополимер винилиденфторида с трифторэтиленом (P(VDF-TrFE)), что обусловлено наличием пьезоактивной β-фазы. В случае P(VDF-TrFE) в отличие от PVDF β-фаза стабилизируется вследствие стерических затруднений, вызванных объемными трифторэтиленовыми повторяющимися звеньями сополимера. Несмотря на это, стабилизация пьезоактивной β-фазы в PVDF и P(VDF-TrFE) является отдельной и важной задачей. В качестве магнитного наполнителя может выступать наночастицы магнетита (Fe_3O_4), которые достаточно легко синтезируются, подвергаются необходимой модификации поверхности, обладают высокой намагниченностью насыщения и являются биосовместимыми. Наночастицы Fe_3O_4 имеют склонность к агломерации при их синтезе и введении в состав композитов, в частности полученных методом электроспиннинга. Для снижения вероятности агломерации наночастиц Fe_3O_4 необходимо модифицировать их поверхность модификаторами различной природы, а также использовать подходящий способ их введения в раствор полимера. Модификация наночастиц Fe_3O_4 влияет также на физико-химические свойства получаемых магнитоактивных полимерных композитов.

В работе рассмотрено получение магнитоактивных скэффолдов на основе P(VDF-TrFE) и наночастиц Fe_3O_4 (с содержанием наполнителя 5, 10 и 15 масс. %), модифицированных лимонной (ЛК) и олеиновой (ОК) кислотами, методом электроспиннинга. Синтезированные наночастицы Fe_3O_4-ЛК и Fe_3O_4-ОК близки по размеру частиц, фазовому составу, но различаются значениями дзета-потенциала и магнитными свойствами. Скэффолды из чистого P(VDF-TrFE), а также композиты с наночастицами Fe_3O_4-ЛК и Fe_3O_4-ОК имеют бездефектные волокна размером 1 мкм. По данным сканирующей электронной и просвечивающей электронной микроскопии сформированные скэффолды из P(VDF-TrFE), наполненные наночастицами Fe_3O_4-ЛК, имеют более однородное распределение магнитного наполнителя за счет, как высокой стабилизирующей способности молекул ЛК, так и сродства самих наночастиц к используемым растворителям и функциональным группам P(VDF-TrFE). Фазовый состав чистых и композитных скэффолдов включает преимущественно пьезоэлектрическую β-фазу и в меньшей степени γ-фазу, проявляющую слабые пьезо-свойства. При добавлении наночастиц Fe_3O_4-ЛК и Fe_3O_4-ОК не происходит существенного снижения степени кристалличности P(VDF-TrFE), которая, наоборот, увеличивается до 76 % в случае композитных скэффолдов, наполненных 15 масс.% магнитного наполнителя. Магнитные свойства, главным образом, намагниченность насыщения (M_s), хорошо согласуются с содержанием наночастиц Fe_3O_4 и демонстрируют среди известных в литературе магнитоактивных скэффолдов PVDF или P(VDF-TrFE) наибольшее значение M_s, равное 10,0 emu/г в случае композитного скэффолда P(VDF-TrFE) с содержанием наночастиц Fe_3O_4-ЛК, равным 15 масс.%. Таким образом, в исследовании подчеркивается влияние природы поверхности функционализированных наночастиц Fe_3O_4, способа их введения в раствор P(VDF-TrFE), вклада различных типов взаимодействий функциональных групп сополимера и магнитного наполнителя на распределение наночастиц магнетита и физико-химические и пьезоэлектрические свойства изготовленных полимерных и композитных скэффодов.

Благодарность

Исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-73-00228.

УДК 541.(64 + 14) : 547.514 : 546.93

ИРИДИЙСОДЕРЖАЩИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРЫ, ИЗЛУЧАЮЩИЕ КРАСНЫЙ СВЕТ. СИНТЕЗ, ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ И ЦИТОТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Бочкарев Л.Н.[1], Паршина Ю.П.[1], Бабер П.О.[1], Ковылина Т.А.[1], Комарова А.Д.[2], Ширманова М.В.[2]

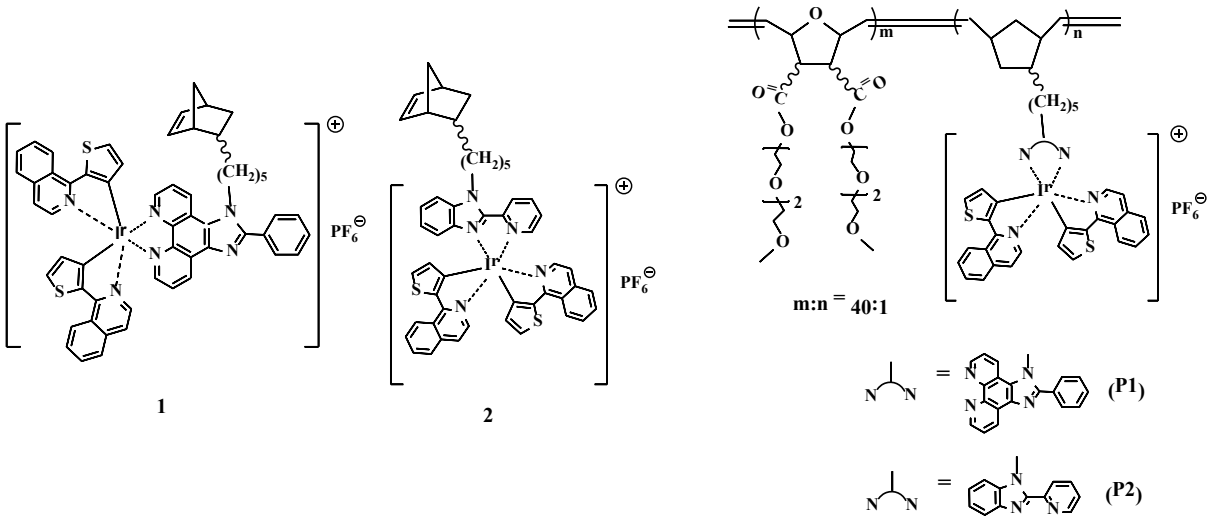
[1]Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН

[2]Приволжский исследовательский медицинский университет

E-mail: lnb@iomc.ras.ru

Ключевые слова: иридийсодержащие полимеры, фосфоресценция, цитотоксичность.

Синтезированы новые циклометаллированные комплексы иридия(III) с норборнензамещенными дииминовыми лигандами (соединения 1, 2) и на их основе методом метатезисной полимеризации получены водорастворимые полимеры P1 и P2 , проявляющие интенсивную фотолюминесценцию (ФЛ) красного цвета.



Полимеры P1 и P2 выделены с выходами 95-98% в виде устойчивых на воздухе смолообразных веществ хорошо растворимых в THF, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, H_2O и нерастворимых в гексане. Соединения идентифицированы ИК-, ЯМР-спектроскопией и ГПХ. Средневесовые молекулярные массы *M*w со-ставляют 33600-40500, молекулярно-массовое распределение *M*w/*M*n – 1.22-1.24.

Спектры ФЛ полимеров содержат широкие полосы с максимумами при 630 нм (P1) и 634 нм (P2), обусловленные переходами с переносом заряда с металла на лиганд (^{3}MLCT), смешанными с переходами с переносом заряда с лиганда на лиганд (^{3}LLCT) в циклометаллированных комплексах иридия, связанных с полимерной цепью. Квантовые выходы ФЛ полимеров в дегазированных растворах CH_2Cl_2 и H_2O составляют 11.7- 9.2% и 6.8-3.2% . В аэрированных растворах CH_2Cl_2 и H_2O квантовые выходы уменьшаются соответственно в 8 раз и в 2 раза. Время жизни фосфоресценции P1 и P2 в дегазированных водных растворах составляет соответственно 4.8 мкс и 3.4 мкс и уменьшается в 1.7-1.9 раза в аэрированных растворах.

Методом МТТ-теста установлено, что полимеры P1, P2 проявляют низкую цитотоксичность (IC_{50} > 100 мкМ) по отношению к клеткам CT26 (колоректальный рак мыши) и HCT116 (колоректальный рак человека). Интенсивная кислород-зависимая фосфоресценция и низкая цитотоксичность позволяют рассматривать полимеры P1, P2 как потенциальные сенсоры кислорода в живых клетках и тканях.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-15-00294.

УДК 661.746, 678.559

КОНТРОЛИРУЕМАЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИЭФИРОВ

Бояндин А.Н., Суханова А.А., Тюлькина Е.Н., Ертилецкая Н.Л.
Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева
E-mail: boyandin@biopolymer.pro

Ключевые слова: полиэфиры, полигидроксиалканоаты, полилактид, деструкция, функционализированные олигомеры, молекулярная масса.

Получение полимеров, несущих в своей структуре активные функциональные группы, является важным направлением в химии высокомолекулярных соединений. Для ряда применений (системы контролируемой доставки лекарственных средств и другие случаи, включающие необходимость присоединения биологически активных веществ) необходимо получение олигомерных полиэфиров гидроксикарбоновых кислот, обладающих химической функциональностью. Перспективным для получения таких олигомеров, но в то же время слабо изученным, методом является контролируемая деструкция соответствующих высокомолекулярных полимеров в растворах, в зависимости от окружения и температуры.

Исследована деградация полиэфиров – поли-3-гидроксибутирата (ПГБ) и полилактида (ПЛ), – в растворах диметилформамида (ДМФА) и диоксана при 100°С под действием этилендиамина, 1,4-диаминобутана и моноаминоэтанола. При введении в раствор ПГБ в ДМФА диаминов в количестве 1 моль реагента на 5 или 10 моль мономеров наблюдалось быстрое снижение молекулярной массы полимера. Так, для ПГБ, исходное значение средневесовой молекулярной массы ($M_в$) снижалось с 840 кДа в 20–30 раз в течение первых 10–20 мин эксперимента, с последующим ее постепенным снижением до нескольких тысяч Да. В случае аминоэтанола, снижение молекулярной массы протекало медленнее. В растворе диоксана деструкция протекала медленнее, чем в ДМФА. Варьируя количество реагентов, удалось добиться стабилизации $M_в$ уровне 1-3 кДа при использовании диаминов и 8-20 кДа – аминоэтанола. Анализ олигомеров методом ЯМР ^{1}Н выявил наличие в их структуре амино- и амидогрупп.

Термическая деструкция ПГБ в растворах в трихлорпропане приводила к формированию олигомеров ($M_в$ до 11,1 кДа в трихлорпропане), содержащих исключительно С-концевые остатки кротоновой кислоты. При использовании в качестве растворителей бромоформа и тетрабромэтана в олигомерах ($M_в$ до 11.7 кДа и 1,6 кДа в бромоформе при 100°С и 145°С, соответственно, до 24.7 кДа в тетрабромэтане при 100°С) отмечено образование, наряду с кротоновой, также 3-броммасляной кислоты (61-68% при температуре 100°С и 29-54% при температуре 145°С), что свидетельствует о возможности захвата галогена из молекул растворителя в момент разрыва цепи.

Изучение процессов деструкции поли-3-гидроксибутирата (ПГБ), растворенного в 4-хлормасляной (ХМК) и 4-броммасляной (БМК) кислотах при температуре 100°С, показало, что в БМК деградация протекала со значительно более высокой скоростью, чем в ХМК. В ХМК отмечался классический ацидолиз сложноэфирных связей, приводящий к присоединению остатков этой кислоты в качестве концевых групп образующихся олигомерных молекул, при незначительном содержании кротоновой кислоты. В БМК в качестве концевых групп зарегистрированы остатки как 4-броммасляной, так и 3-броммасляной кислоты, также при незначительной примеси кротоновой кислоты. Наблюдаемый эффект свидетельствует о возможности (как и в случае бромированных углеводородов) захвата брома из молекул 4-броммасляной кислоты в момент разрыва сложноэфирных связей как реакции, конкурентной ацидолизу.

Исследовано взаимодействие бактериального поли-3-гидроксибутирата (ПГБ) в растворе хлороформа с тионилхлоридом в присутствии хлорида цинка. При введении в раствор ПГБ хлорида цинка, а затем тионилхлорида (в молярном соотношении 10:1:40) наблюдалась деструкция полимера и формирование олигомеров ($M_в$ 167, 58,6 и 16,7 кДа через 5, 24 и 96 часов эксперимента), содержащих остатки 3-хлормасляной кислоты и 3-оксибутирилхлорида на О- и С-концах полимерной цепи, соответственно. Результаты подтверждают способность тионилхлорида взаимодействовать с алифатическими эфирами в присутствии соединений цинка и показывают возможность использования этой реакции для получения функционализированных олигомерных производных полиэфиров.

Таким образом, показана применимость контролируемой олигомеризации полиэфиров в растворах для получения функционализированных олигомерных продуктов, в частности, содержащих аминные, галогенидные и галогенангидридные группы. Полученные олигомеры могут быть использованы для синтеза блок- и графт-сополимеров биоразлагаемых и биосовместимых специализированных макромолекул.

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

УДК 661.185

БЕЛКОВЫЕ ПЕНООБРАЗОВАТЕЛИ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗАТОВКЕРАТИНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОЛИЗОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ И СУЛЬФИДА НАТРИЯ

Брескин К.А., Розанова Е.Н., Жмыхов В.М., Бартенева Е.С.

Курский государственный университет

E-mail: alex_danilov_46rus@mail.ru

Ключевые слова: белковые пенообразователи, пенообразующие свойства, щелочной гидролиз, кератинсодержащее сырье, производственная методика.

Получение отечественного, относительно дешевого промышленного белкового пенообразователя с оптимальными пенообразующими свойствами является актуальным направлением исследования вследствие востребованности белковых пенообразователей в строительной отрасли.

Белковые пенообразователи на основе гидролизатов кератинсодержащего сырья, полученных с использованием щелочного гидролиза, обладают комплексом свойств, необходимых для применения их в процессе изготовлении пенобетона. Изучение зависимости пенообразующих свойств белковых пенообразователей от условий проведения щелочного гидролиза кератинсодержащего сырья позволяет оптимизировать процесс гидролиза с получением гидролизата, являющегося основным компонентом белкового пенообразователя.

Проведенные исследования по поиску оптимального состава пенообразователя основывались на производственной методике, адаптированной к лабораторным условиям. Были приготовлены пенообразователи на основе гидролизатов, полученных с использованием гидроксида натрия и сульфида натрия при их различных концентрациях в гидролизующих растворах. Оценка пенообразующих свойств полученных в эксперименте пенообразователей проводилась по таким показателям пенообразования, как кратность пены, объёмный вес пены, устойчивость пены в течение регламентированного времени и средняя скорость снижения устойчивости пены. Для первых двух показателей существуют оптимальные значения, используемые для характеристики качества пенообразователей: для кратности пены это – 12-18 единиц, для объёмного веса – 50-80 г/л. Третий и четвертый показатели позволяют определять временные рамки изготовления изделий из пенобетона, т.е. чем выше устойчивость пены и чем ниже скорость снижения устойчивости пены, тем больше это время.

Анализ результатов проведенного эксперимента показал, что качество белкового пенообразователя непосредственно зависит от качественного и количественного состава гидролизующего раствора при получении гидролизата кератинсодержащего сырья. Из приготовленных в эксперименте пеноообразователей только отдельные из них соответствовали установленным рамкам показателей кратности, объёмного веса и характеризовались высокой устойчивостью пены в пределах 1,5 часов, что позволило выбрать оптимальные составы гидролизующих растворов для получения гидролизата кератинсодержащего сырья.

УДК 541.64:537.311:547.995.1

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ГРАФЕНА

Буинов А.С., Холхоев Б.Ч., Бурдуковский В.Ф.
Байкальский институт природопользования СО РАН
E-mail:buinov.aleksandr.96@mail.ru

Ключевые слова: композиционные материалы, полилактид, графен.

Полимеры, получаемые из возобновляемых ресурсов, в последнее время набирают широкую популярность, поскольку они выступают в качестве перспективной замены полимерам нефтяного происхождения. Биоразлагаемость, возобновляемость, отсутствие токсичности возобновляемых полимеров позволяет решить целый ряд острейших проблем, таких как: загрязнение окружающей среды, связанные с утилизацией неразлагаемых полимерных материалов, выброс парниковых газов, истощение полезных ископаемых. Среди используемых в настоящее время биоразлагаемых полимеров в промышленности значительное внимание привлекает полилактид (ПЛА) ввиду своих превосходных механических характеристик, термопластичности, легкой масштабируемости, а также сравнительно низкой стоимости. Комбинирование полимерной матрицы ПЛА с различными наполнителями в значительной степени способно улучшить эксплуатационные свойства конечных композиционных материалов. Одним из наиболее перспективных наполнителей, с которым связаны оптимистические ожидания многих исследователей, является графен, который обладает выдающимися механическими характеристиками, высокой электропроводностью, теплопроводностью и другими свойствами. Однако существует серьезная проблема совмещения графена и ПЛА, которая заключается в необратимой агрегации графена при получении композита, а также сложности достижения хорошей межфазной адгезии между компонентами. Таким образом, целью данной работы являлось получение и изучение свойств нанокомпозитов на основе ПЛА и графена.

Для получения композитов предварительно готовили стабильные графеновые дисперсии с использованием малослойного графена с количеством слоев от 10 до 15 в N-метилпирролидоне методом жидкостной эксфолиации. Далее в дисперсиях растворяли ПЛА и высаживали в дистилированную воду. Затем осадок ПЛА после промывания водой растворяли в хлороформе и отливали пленку методом полива на горизонтальную поверхность. Полученные композиты представляли собой эластичные пленки черного цвета с содержанием графена от 1-3 масс. %. Дисперсии графена были исследованы методами АСМ и ПЭМ, которые продемонстрировали, что латеральные размеры графеновых пластин составляли от 200 до 2000 нм с количеством графеновых слоев от 1-4. Методом РФА продемонстрировано, что в процессе изготовления композитных пленок графен не был подвержен агломерации. Механические испытания на одноосное растяжение показали, что последовательное введение графена в полимерную матрицу ПЛА приводит к значительному увеличению разрывной прочности, достигающее 66.3±5.4 МПа и уменьшению разрывного удлинения до 1.8±0.3 %. Продемонстрировало существенное улучшение электропроводности материалов по мере увеличения содержания графена в композитных пленках, достигающее значений до $9x10^{-1}$ См/см. Таким образом, получены электропроводящие композиты на основе ПЛА и графена с улучшенными механическими и электропроводящими характеристиками.

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

УДК 544.77 + 541.64

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА

Букичев Ю.С.[1,2], Богданова Л.М.[1], Лесничая В.А.[1], Чуканов Н.В.[1], Голубева Н.Д.[1], Джардималиева Г.И.[1,2]

[1] ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН

[2] Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)

e-mail: uresbuki4eff@yandex.ru

Ключевые слова: физико-механические свойства, нанокомпозит, эпоксидная смола, диоксид титана.

Создание композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы и неорганических наночастиц открывает возможность получения материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками. В данной работе изучено влияние содержания и размеров наночастиц TiO_2 (н-TiO_2) на структурные характеристики, механические и термические свойства эпоксидных композитов (TiO_2/ЭП). Пленочные образцы TiO_2/ЭП толщиной 80-100 мкм получали на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 и 4,4'-диаминодифенилметана с добавлением н-TiO_2 с использованием предварительной ультразвуковой обработки и отверждения в двухступенчатом температурном режиме. Были получены три системы TiO_2/ЭП: С1-10, С2-46 и С3-100 с наночастицами TiO_2 со средним диаметром 10, 46, 100 нм соответственно, при содержании н-TiO_2 до 5 масс. %. Полученные композиты были исследованы с помощью методов элементного анализа, инфракрасной спектроскопии, рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, а также испытаниями на растяжение и ударную вязкость по Шарпи.

По данным ИК-спектроскопии впервые показано, что во взаимодействии с н-TiO_2 участвуют в основном полярные (несопряженные C–N и сопряженные = C–N и = C–O–C-) группы, а также ненасыщенные углеводородные группы полимерной матрицы, что может свидетельствовать о формировании межфазного слоя и, как следствие, приводить к улучшению механических свойств.

Изучение механических свойств TiO_2/ЭП нанокомпозитов показало, что введение наночастиц TiO_2 в эпоксидную смолу одновременно улучшило модуль упругости, прочность при растяжении и вязкость разрушения полимера при этом характер изменений и количественные параметры зависели как от содержания дисперсной фазы, так и от размеров наночастиц TiO_2. Отмечено, что в случае системы С2-46 тенденция к агрегированию наночастиц в ходе отверждения выше, чем для системы С3-100 с более крупными размерами частиц в исходном состоянии, что соответствующим образом отражается на механических свойствах полученных эпоксидных композитов. Добавление наночастиц TiO_2 значительно повышает ударную вязкость эпоксидного полимера: в 3.1 раза для системы С2-46 и 4.9 раза для С3-100, что, вероятно, обусловлено меньшей степенью агломерации наночастиц и более однородным их распределением в полимерной матрице в случае системы С3-100, как следует из данных сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.

При добавлении поверхностно-активного вещества (ПАВ) Pluronic L61 в исследуемые системы ожидаемо снижается модуль упругости и возрастает относительное удлинение композитов благодаря пластифицирующему эффекту ПАВ, а также наблюдается снижение степени агрегации наночастиц и улучшается их диспергирование в полимерной матрице, что проявляется в изменении механических характеристик. Предел прочности в системе С2-46-L61 достигает значений С3-100 за счет улучшения диспергирования наночастиц в матрице; в системе С1-10-L61 предел прочности ниже, чем без использования ПАВ, однако использование ПАВ позволяет избежать резкого падения прочности при увеличении концентрации н-TiO_2; в системе С3-100-L61 предел прочности также незначительно снижается.

Введение TiO_2 в эпоксидную матрицу повышает температуру начала термического разложения с 347 °С до 368 °С и 374 °С для систем С2-46 и С3-100, соответственно, при содержании TiO_2 1 масс. %. В то же время присутствие н-TiO_2 не приводит к существенному изменению температуры стеклования композитов по сравнению с нативным эпоксидным полимером, что может свидетельствовать о незначительных изменениях степени сшивки в полимерной матрице.

Благодарность.

Работа выполнена по теме государственного задания: № государственной регистрации АААА-А19-119101590029-0 и АААА-А19-119032690060-9 с использованием оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

УДК 546. 73

ВОЗМОЖНОСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ ПЭГ4000 ДЛЯ ОДНОСТАДИЙНОГО СИНТЕЗА НАНОКОМПОЗИТОВ КОБАЛЬТА С НИЗКОЙ ТОКСИЧНОСТЬЮ

Бурматова А.Е., Ханнанов А.А., Горовая А.С., Кутырева М.П.
Казанский (Приволжский) федеральный университет
E-mail: nastyaburmatova15@gmail.com

Ключевые слова: наночастицы кобальта, полиольный синтез, полиэтиленгликоль.

Полиольный метод синтеза является одним из наиболее распространённым методов синтеза наночастиц металлов. Данный метод в режиме one-pot синтеза позволяет контролировать размер и морфологию наночастиц путем изменения условий, таких как температура, время реакции и концентрация реагентов. При этом особое внимание обращают на физико-химические свойства, восстановительную активность и агрегационные характеристики основного компонента синтеза – многоатомного спирта.

Предложена методика одностадийного синтеза полимер-стабилизированных наночастиц кобальта CoNPs в матрице полиэтиленгликоля – ПЭГ4000, выполняющего роль восстановителя и стабилизатора одновременно. Изучены условия формирования металлической нанофазы при различных соотношениях $\nu_{Co(II)}/\nu_{OH}$ = 1:500 (CoNPs-1), 1:100 (CoNPs-2), 1:10 (CoNPs-3). Все синтезированные образцы при комнатной температуре представляют собой порошки коричневого цвета для CoNPs-1 и CoNPs-2 и зелёного для CoNPs-3. Установлено, что восстановление соединения-предшественника $CoCl_2$ полиолом происходит при 160°C. Наличие полосы при 1740 $см^{-1}$ в ИК-Фурье спектрах указывает на окисление гидроксильных групп полиола до карбонильных групп в процессе образования наночастиц кобальта (рисунок 1А). Формирование металлической нанофазы подтверждается наличием в электронных спектрах поглощения образцов полос плазмонного резонанса металлического Co^0 ($\lambda_{ППР}$=245-250 нм). В электронном спектре образца CoNPs-3 присутствует дополнительная полоса плазмонного резонанса при $\lambda_{ППР}$=325 нм, что указывает на образование частиц типа ядро Co^0 - оболочка Co_3O_4.

Все синтезированные образцы хорошо растворимы в воде и могут являться перспективными материалами для медицины и биотехнологий. В связи с этим методом NTA (Nanoparticle Tracking Analysis) оценена морфология и стабильность синтезированных CoNPs в воде. Изучение размерного распределения частиц CoNPs в воде показало, что во всех соотношениях система характеризуется формированием монодисперсных агрегатов с гидродинамическим диаметром 109 нм для CoNPs-1, 90 нм для CoNPs-2 и 120 нм для CoNPs-3 (рисунок 1Б).

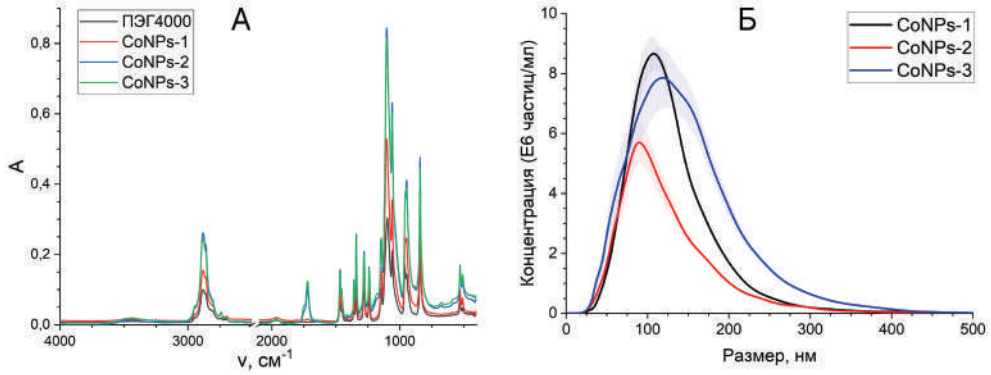


Рисунок 1. ИК-Фурье спектр и кривая распределения частиц CoNPs в растворе по данным NTA

Синтезированные полимер-стабилизированные наночастицы кобальта в среде ПЭГ4000 обладают низкой гемолитической активностью: в диапазоне концентраций 1-1000 мкг/мл степень гемолиза не превышает 20%.

Таким образом, совокупность полученных данных позиционирует высокомолекулярные полиэтиленгликоли в качестве перспективных компонентов one-pot синтеза полимер-металлических наноматериалов для биологических и медицинских приложений.

УДК 691.175; 539.4

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ FDM-ПЕЧАТИ

Ваганов Г.В., Поляков И.В., Диденко А.Л., Попова Е.Н., Юдин В.Е.

Институт высокомолекулярных соединений РАН

E-mail: glebvaganov@mail.ru

Ключевые слова: аддитивные технологии, композиционные материалы, частично кристаллический, полиимид, FDM-печать.

В последние годы аддитивные технологии широко используются во многих областях, в том числе в аэрокосмической, медицинской, электронной, архитектурной, пищевой и автомобильной промышленности. Самая популярная технология, которая широко используется при создании трехмерных моделей, - это послойная печать расплавленной полимерной нитью - Fused Deposition Modeling (FDM). Сегодня в FDM-печати используются в основном стандартные термопластичные полимеры, такие как ABS-пластик, полилактид, поликарбонат и полиамиды. Однако изделия, полученные таким способом, чаще используются для прототипирования, поскольку они имеют более низкие механические характеристики, чем изделия, изготовленные традиционными методами (экструзия или литье под давлением). Поэтому использование высокопрочных высокоэффективных термостойких термопластов является более перспективным для улучшения характеристик напечатанных образцов. Среди высокоэффективных термопластичных материалов стоит обратить внимание на полиимиды, которые известны отличными механическими характеристиками, термостойкостью и стойкостью к различным хи-миическим и физическим воздействиям. Использование полиимидов, особенно частично кристалл-лических, и композитов на их основе может значительно расширить области применения FDM-печати.

В представленной работе был использован частично-кристаллический полиимид синтезированный на основе диангидрида Р (1,3-бис(3,3',4,4'-дикарбоксифенокси)бензол) и диамина ОДФО (4,4'- бис(4”-аминофенокси)бифенил). Для повышения механических свойств были получены композиты на основе Р-ОДФО с дискретными углеродными волокнами Umatex (Россия) с диаметром с диаметром ~7мкм и длиной ~7мм.

Композиционные материалы были получены путем гомогенизации углеродных волокон в расплаве с использованием экструдера. Из полученного композита были сформированы филаменты для FDM-печати и напечатаны образцы на экспериментальной установке для FDM-печати высокотермостойкими пластиками. Исследованы реологические, термические и механические характеристики полученных материалов, а также их внутренняя структура. Наряду с напечатанными образцами были получены лабораторные образцы с помощью литья под давлением.

На основании изучения вязкости расплава композитов с Р-ОДФО, термических и механических свойств определена оптимальная концентрация дискретных углеродных волокон в полиимиде Р-ОДФО – 20 мас.%

Анализ механических свойств показал, что прочность и модуль напечатанных образцов из Р-ОДФО значительно превосходит стандартные ппполимеры для FDM-печати, при этом введение армирующих углеродных волокон дополнительно увеличивает прочностные характеристики. При добавлении в Р-ОДФО 20 мас. % дискретных углеродных волокон наблюдается резкое увеличение прочности печатных образцов до 135 МПа, а модуля упругости до 6,4 ГПа. Температуры стеклования и плавления остаются практически неизменными.

Благодаря высоким прочностным характеристикам при внедрении дискретных углеродных волокон разработанные композиционные материалы для FDM-печати могут найти широкое применение как в различных отраслях промышленности, так и в медицине.

УДК 691.175

ТЕПЛОСТОЙКИЕ УГЛЕПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО КРИСТАЛЛИЗУЕМОГО ПОЛИИМИДА

Ваганов Г.В., Симонова М.А., Диденко А.Л., Попова Е.Н., Филиппов А.П., Юдин В.Ю.

Институт высокомолекулярных соединений РАН

E-mail: glebvaganov@mail.ru

Ключевые слова: углепластик, молекулярная масса, термические и механические свойства, трещиностойкость.

В настоящее время востребованы волокнистые композиционные материалы (ВКМ), способные длительно сохранять высокую работоспособность при высоких (более +200ºС), а также низких температурах. Сочетание оптимальных параметров теплостойкости, прочности, жесткости и вязкости разрушения делает углепластики на основе полиимидных (ПИ) связующих перспективными для изготовления деталей конструкций высокоскоростных транспортных средств и т.п. Известной проблемой при создании ВКМ, в том числе углепластиков на основе ПИ связующих, является преодоление объективно существующего противоречия между высокой теплостойкостью и трещиностойкостью. Обладая высокой термостойкостью, ПИ на основе реактивных связующих относятся к хрупким материалам с невысокими значения трещиностойкости. Напротив, термопластичные матрицы в составе композиционных материалов обеспечивают высокие показатели трещиностойкости, но имеют при этом невысокие значения термостойкости композита. Один из возможных способов преодоление данных противоречий использование в качестве связующих термопластичных частично-кристаллических полиимидов.

В представленной работе были получены порошки частично-кристаллического полиимида Р-ОДФО на основе диангидрида Р (1,3-бис(3,3',4,4'-дикарбоксифенокси)бензол) и диамина ОДФО (4,4'- бис(4”-аминофенокси)бифенил) с различной молекулярной массой. В качестве армирующего наполнителя для получения углепластика были использованы углеродные волокна типа ЭЛУР П-0,08 в виде ленты шириной 200 мм с линейной плотностью 15 г/м. Углепластики были получены методом электростатического распыления порошка полиимида на однонаправленную углеродную ткань Элур П 0,08 (Россия) с последующим каландрированием и прессованием при температуре 360°С.

В работе было изучено влияние молекулярной массы термопластичного частично-кристаллического полиимида Р-ОДФО на термические и механические свойства углепластиков на его основе. Молекулярную массу синтезированных полиимидов рассчитывалась на основания исследования форполимера полиамидокислоты Молекулярную массу получаемого форполимера регулировали нарушением стехиометрического соотношения исходных мономеров (диангидрида к диамину) в ходе образования полиамидокислоты. При этом, чем ближе соотношении мольных долей диангидрида к диамину, тем выше молекулярная масса. Данное соотношение меняли от 0,99 до 0,93. Для определения молекулярной массы использовали методом светорассеивания и измерения характеристической вязкости растворов форполимера полиимида - полиамидокислоты.

Результаты исследования структуры углепластика методом сканирующей электронной микроскопией показали, что с увеличением молекулярной массы несколько ухудшается пропитка полимером углеродных волокон. При возрастании молекулярной массы наблюдается закономерное повышение температуры стеклования, плавления и снижение степени кристалличности. Наименьшую степень кристалличности (1%) имеет образец углепластика на основе полиимида с самой высокой молекулярной массой полиимида. Углепластики на основе образца полиимида с самой высокой молекулярной массой обладают наивысшей термической стабильностью, близкой к 590°С.

Благодаря наличию кристаллической фазы углепластики на основе полиимида Р-ОДФО могут эксплуатироваться вплоть до температуры ≈300°С.

С увеличение молекулярной массы полиимида наблюдается повышение межслоевой вязкости разрушения углепластика вплоть до 1800 Дж/м^2. Однако прочность и модуль при изгибе несколько снижается при повышении молекулярной массы, что обусловлено ухудшением пропитки связующим углеродных волокон из-за высокой вязкости расплава полиимида.

Благодарность

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

УДК 677.472.6

ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КОЛЛАГЕНОВЫХ ГУБЧАТЫХ ИМПЛАНТОВ НА ОСНОВЕ АЛЬТЕРНАТИВНОГО СЫРЬЯ

Грехнева Е.В.[1], Кондратова А.Н.[1], Ванина А.С.[1], Воробьев В.И.[2], Нижникова Е.В.[2], Ефанов С.А.[1]

[1]Курский государственный университет

[2]Калининградский государственный технический университет

E-mail:vanina.nast.05@gmail.com

Ключевые слова: гемостатические губки, коллаген, чешуя рыб, эфиры целлюлозы.

Многообразие раневых покрытий связано с большим количеством используемых полимеров, так как комплекс их физико-химических характеристик обусловливает свойства и функции повязок. Высокой востребованностью на современном рынке пользуются раневые покрытия на основе коллагена крупного рогатого скота. Из них наиболее распространены губки «ТахоКомб», «Зеленая Дубрава», губка гемостатическая коллагеновая (РФ, ООО Лужский завод «Белкозин»). Высокий интерес представляют материалы на основе производных целлюлозы, например, препарат Таботамп («Джонсон и Джонсон», США), представляющий собой стерильный абсорбируемый тканеподобный материал, приготовленный контролируемым окислением регенерированной целлюлозы. Интенсифицировались исследования возможности использования рыбного коллагена в качестве полимера покрытий с полифункциональной биологической активностью. Источником такого коллагена в основном является кожа, а в некоторых случаях кости рыб различных видов. Данное исследование является первыми попытками применения для медицинских целей коллагена из рыбьей чешуи, как индивидуально, так и в сочетании с эфирами целлюлозы.

В связи с тем, что эфиры целлюлозы гигроскопичны и обладают гемостатическими свойствами, использование их в производстве раневых покрытий является обоснованным. Для модификации свойств коллагеновой губки, а также для расширения спектра возможностей раневых покрытий мы провели работу по получению композиционных губок, в состав которых входил не только коллаген, но и эфиры целлюлозы, которые до настоящего исследования использовались индивидуально.

Целью данной работы было получить материалы различного состава и изучить их физико-механические, сорбционные и основные эксплуатационные свойства. Для получения стабильных материалов в качестве сшивающих агентов были использованы диальдегиды: глутаровый альдегид и глиоксаль. Глубина сшивки обуславливает скорость деградации материала повязки, а также ее физические и эксплуатационные характеристики. В связи с этим варьируемыми параметрами были количество кросс-линкера и количество минеральной кислоты (HCl), обеспечивающее полноту протекания реакции. В результате был выявлен концентрационный оптимум для альдегида и кислоты, который составил 5% от массы полимера. Очевидно, что получаемые губки должны быть мягкими, упругими и эластичными, поэтому наличие пластификатора в композиции является обязательным. Оптимальным пластификатором является глицерин, вводимый в количестве 50% от массы коллагена. Режим сушки исходной композиции оказывает определяющее влияние на основные характеристики губок. Пористые, с разветвленной внутренней поверхностью губки получают в условиях лиофилизации водной дисперсии полимера с модификаторами. В работе применяли лиофильную сушилку Alpha 1-2 LD plus, производства MartinChrist (Германия), температура конденсора: -50^0C, вакуум: 0,012мбар.

В качестве второго полимера в работе использовали следующие производные целлюлозы: гидроксипропилметилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза разной вязкости, метилцеллюлоза. Для каждой из полученных губок провели комплекс исследований: водопоглощение, прочность на изгиб и устойчивость к водным растворам и биологическим жидкостям.

В ходе исследования было установлено, что более устойчивыми и имеющими большее влагопоглощение являются материалы с глутаровым альдегидом в качестве сшивающего агента в присутствии соляной кислоты, которая выступает катализатором процесса сшивки. Полученные губки, содержащие только коллаген, рыхлые, но достаточно устойчивы в водном растворе в течение двух суток. Однако образцы, содержащие, помимо белкового полимера, эфиры целлюлозы в количестве 10% от его массы, были намного плотнее, устойчивее в водном растворе их деградация наступала значительно позднее, чем у простых коллагеновых губок. Особой устойчивостью обладают композиционные материалы, вторым полимером которых является гидроксипропилметилцеллюлоза. Даже при длительном выдерживании в водном растворе губки сохраняли упругость и пористую структуру.

Данная работа показывает принципиальную возможность применения коллагена, выделенного из рыбьей чешуи для получения медицинских покрытий различного назначения. Предлагаемый подход позволяет решать две важнейшие задачи: во-первых — это целевое использование отходов рыбоперерабатывающей промышленности, во-вторых - разработка простого и экономически привлекательного способа получения раневых покрытий.

УДК 541

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИННОВАЦИОННЫХ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ С КОРОТКИИМ СРОКОМ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Варьян И.А.[1, 2], Колесникова Н.Н.[2], Попов А.А.[1, 2]

[1] Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

[2] Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова

E-mail:ivetta.varyan@yandex.ru

Ключевые слова: композиционные материалы, натуральный каучук, экологичные композиты, полиэтилен низкой плотности.

В настоящее время полимерные материалы используются практически во всех областях науки и техники, в промышленности, сельском хозяйстве, строительстве и т.д. Огромные масштабы промышленного производства и широкий спектр применения полиолефинов, включая полиэтилен, определяют важность разработки новых материалов на их основе. Основным и долгосрочным направлением в разработке новых полимерных материалов является комбинирование полимеров с различными веществами и друг с другом с целью получения материалов с новыми требуемыми свойствами. Однако смешивание двух материалов не просто суммирует их свойства. Свойства многокомпонентных материалов, как правило, очень трудно предсказать, исходя из состава и условий их получения. Если раньше главным преимуществом синтетических полимерных материалов была их долговечность, то со временем стало ясно, что в будущем такие материалы представляют серьезную угрозу для окружающей среды. Основной областью применения полиэтилена является производство продукции с коротким сроком службы – упаковочных материалов и сельскохозяйственной продукции. Продукты, которые превращаются в твердые бытовые отходы до того, как потеряют свои потребительские свойства, и характеризуются высокой устойчивостью к воздействиям окружающей среды, создавая серьезную экологическую проблему. Одним из способов решения проблемы является создание полимерных материалов, утилизация которых возможна под воздействием микробиоты окружающей среды. С этой целью в данной работе рассматриваются композиции с использованием натурального каучука в качестве добавки к синтетическим полимерам, которые являются питательной средой для микроорганизмов.

В работе показано влияние добавки природного происхождения, натурального каучука, на структуру и свойства синтетического ПЭНП. ПЭНП и НК представляют собой термодинамически сложную систему из двух полимеров: кристаллического и аморфного, что существенно влияет на свойства и формирование надмолекулярной структуры композитов. Было обнаружено, что натуральный каучук существенно не снижает физико- механические характеристики композитов, однако позволяет получать биоразлагаемые пленочные материалы должен быть получен. Биодеградация достигается за счет повышения гидрофильности материала, что позволяет микромицетам эффективно заселять поверхность, инициируя процесс биодеградации. В работе было подтверждено, что биодеградация происходит не только в фазе НК, но и в фазе ПЭНП, из-за уменьшения длины ламелей ПЭНП. Этот аспект работы будет проверен метод гель-проникающей хроматографии для оценки фактического изменения молекулярной массы образцов. Пленочные материалы занимают первое место среди полимерных изделий сельскохозяйственного назначения. Значительный интерес к использованию мульчирующих пленок с этой целью, уничтожающие сорняки, удерживающие влагу, удобряющие, обеспечивающие лучшую микроокружение для растений и защиту от неблагоприятных климатических условий, привели к быстрому росту рынок сельскохозяйственной пластиковой пленки и, как следствие, проблема переработки тонн накопленных сельскохозяйственных пластиковых отходов. Сегодня эта работа открывает перспективы для создания биоразлагаемых пленочных материалов для сельского хозяйства, упаковки и других областей легкой промышленности.

УДК 678.073:661.481

РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ И НАНООКСИДОМ ЦИРКОНИЯ

Васильев А.П., Стручкова Т.С., Охлопкова А.А.

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова

E-mail: gtvap@mail.ru

Ключевые слова: политетрафторэтилен, углеродное волокно, оксид циркония, физико-механические свойства, износостойкость.

Полимеры и полимерные композиционные материалы (ПКМ) находят широкое применение в узлах трения машин и технологического оборудования. Преимуществами полимеров и их композитов перед другими материалами является высокая удельная прочность, стойкость к агрессивным средам и технологичность при изготовлении изделий сложной формы. Кроме того, существует большое разнообразие разных видов композитов, отличающихся по своим свойствам, что позволяет подбирать оптимальный материал под конкретные условия эксплуатации. Среди полиолефиновых полимеров наиболее ценными триботехническими свойствами обладает политетрафторэтилен (ПТФЭ), который имеет стабильный и низкий коэффициент трения в широком температурном диапазоне эксплуатации. Благодаря высокой термостабильности, антифрикционным свойствам и химической инертности ПТФЭ применяется при изготовлении деталей узлов трения.

Цель работы – исследование влияния углеродных волокон с оксидом циркония на служебные свойства ПТФЭ.

В качестве полимерной матрицы использовали ПТФЭ марки ПН-90 (ОАО «ГалоПолимер», Россия). Наполнителями служили углеродные волокна (УВ) (Dongguan Yini Compoite Material, Co.Ltd, Китай) и диоксид циркония ZrO_2 (ОЦ) (Plasmoterm LLC, Россия). Прочность при сжатии проводили по ГОСТ 4651–2014 (ISO 604:2002) на испытательной машине Autograf AGS-J (Shimadzu, Япония). Твердость по Шору D измеряли с помощью твердомера ТВР-D (ООО «Восток-7», Россия) по ГОСТ 24621-2015 (ISO 868-2003). Триботехнические характеристики исследовали на трибомашине «UMT-3» («CETR», США) по схеме трения «палец–диск». Плотность образцов измеряли методом гидростатического взвешивания согласно ГОСТ 15139–69.

В таблице 1 представлены результаты исследования служебных характеристик ПТФЭ и ПКМ в зависимости от состава наполнителей.

Таблица 1 – Служебные характеристики ПТФЭ и ПКМ

Образец	Твердость по Шору D	$\sigma_{сд}$, 5%	$\sigma_{сд}$, 10%	k, $\times 10^{-6}$ мм^3/Н·м	f	ρ, г/см^3
ПТФЭ исходный	56	8 ± 1	12 ± 1	482,00	0,22	2,16
ПТФЭ+10 мас.%УВ	65	11 ± 1	15 ± 1	0,89	0,23	2,13
ПТФЭ+10 мас.%УВ+1 мас.%ОЦ	67	11 ± 1	15 ± 1	0,51	0,25	2,15
ПТФЭ+10 мас.%УВ+3 мас.%ОЦ	64	11 ± 1	15 ± 1	0,42	0,26	2,17

где: $\sigma_{сд}$ – напряжение при сжатии; k – интенсивность изнашивания; f – коэффициент трения; ρ – плотность.

Из таблицы 1 видно, что в композитах значение напряжения при сжатии при относительной деформации 5% увеличилось на 37,5%; при относительной деформации 10% повысилось на 25% по сравнению с полимерной матрицей. Наблюдается снижение плотности композита состава ПТФЭ+10 мас.% УВ на ~1,4% относительно ненаполненного полимера. Введение оксида циркония (1-3 мас.%) в ПТФЭ+10 мас.% УВ приводит к увеличению плотности до значений исходного ПТФЭ. Видно, что интенсивность изнашивания ПКМ резко уменьшилась при введении наполнителей УВ и УВ+ZrO_2 по сравнению с полимером. Износостойкость ПКМ состава ПТФЭ+10 мас.% УВ увеличилась в 541 раз, при дополнительном введении наноразмерного ZrO_2 в количестве 1 и 3 мас.% приводит к улучшению износостойкости в 945 раз и 1147 раз относительно исходной полимерной матрицы. Видно, что износостойкость ПКМ с бинарным наполнителем выше в 1,7-2,1 раза по сравнению с ПТФЭ+УВ. Коэффициент трения ПКМ с наполнителями несколько повышается относительно полимерной матрицы, так при содержании 10 мас.% УВ+3 мас.% ОЦ значение коэффициента трения достигает ~0,26, что на ~18% выше исходного значения. Таким образом, разработанные материалы характеризуются высокой износостойкостью и прочностью, могут быть использованы в узлах трения машин и техники.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по Госзаданию №FSRG-2023-0010.

УДК 677.017.46

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ ДЕФОРМАЦИЙ В МНОГОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ МНОГОЦИКЛОВЫХ ИСПЫТАНИЯХ

Васильева В.В., Рожков Н.Н.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

E-mail: vasilievavv@mail.ru

Ключевые слова: полиуретан, трикотаж, релаксация напряжений, многоцикловое растяжение, формоустойчивость.

Современная экипировка спортсмена призвана не только обеспечивать спортсмену комфорт в соревновательном и тренировочном процессах, но и помогать ему в достижении высоких результатов. Особенно это касается высокоскоростных видов спорта – горнолыжный, конькобежный виды спорта, скиатлон, бобслей и т.д. Детали экипировки могут различаться, но во всех случаях костюм спортсменов, выступающих за эти виды спорта, представляет собой сильно облегающий комбинезон. Для достижения высоких результатов необходимо, чтобы костюм был эластичным и плотно облегал тело спортсмена, тем самым уменьшая сопротивление воздуха и придавая изделию отличные аэродинамические свойства. С другой стороны, очень важно, чтобы при эксплуатации костюмов во время интенсивных тренировок и соревнований сохранялись устойчивость их формы и размеров, тем самым обеспечивая достаточную долговременную облегаемость костюма. Поэтому подбор материалов при создании костюмов, обеспечивающих указанные характеристики, имеет определяющее значение.

При эксплуатации одежды материалы испытывают многократно повторяющееся растяжение, которое приводит к изменению их структуры и падению уровня свойств. Происходит изменение размеров и формы изделия, образуются складки, вытянутости, особенно в области локтей, колен. Процесс постепенного изменения структуры и свойств материала при воздействии многократной деформации называется усталостью. Подобное ухудшение эксплуатационных свойств материалов конькобежных костюмов приводит к потере плотного облегания для обеспечения достаточных аэродинамических характеристик.

Нами были проведены исследования многослойных материалов костюмов для конькобежного спорта, состоящие из трикотажного полотна различного волокнистого состава с нанесенным на него полиуретановым покрытием при многоцикловом растяжении до определенного уровня деформации. Существует достаточно много материаловедческих исследований в области многоцикловых испытаний, однако на данный момент не существует утвержденной нормативной документации на методы определения формоустойчивости материалов при многоцикловом растяжении.

Для изучения релаксационных процессов, протекающих в материале костюмов при их эксплуатации, были проведены испытания, моделирующие процесс носки костюмов. Образцы несколько раз последовательно были подвергнуты растяжению до определенного уровня деформации, затем выдерживались под нагрузкой в течение заданного времени, после этого были разгружены. Затем, после «отдыха», фиксировалось накопление остаточных деформаций. Испытания показали, что величина накопленных остаточных деформаций в образцах материалов костюмов для конькобежного спорта составляет от 6 до 8% от заданных деформаций, что говорит о достаточно хорошей формоустойчивости этих материалов.

Однако, не смотря на столь высокие эксплуатационные характеристики, конькобежные костюмы имеют ряд существенных недостатков. Такие важные гигиенические свойства одежды, как воздухопроницаемость, гигроскопичность, защита от холода или перегрева, имеют неудовлетворительные показатели. Применяемые при создании многослойных материалов плотные полимерные пленки с одной стороны, обеспечивают высокие аэродинамические свойства и формоустойчивость костюмов, а с другой – делают их эксплуатацию некомфортной.

Таким образом, выбор материалов для создания спортивной одежды, которая бы имела высокие показатели устойчивость размеров и формы при многократных нагрузках и отличные гигиенические свойства, требует детального подхода. Проблему можно было бы решить, используя мембранные материалы.

УДК 66.095.26

СИНТЕЗ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ СТИРОЛА, ВИНИЛПИРИДИНА И РАЗЛИЧНЫХ (МЕТ)АКРИЛАТОВ

Вашуркин Д.В.[1, 2], Максимович М.С.[2], Иванов Д.А.[1, 2]

[1] ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

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

E-mail: dmvav21@gmail.com

Ключевые слова: блок-сополимеры, радикальная полимеризация с переносом атома (ATRP), надмолекулярная структура, самосборка, рентгеноструктурный анализ.

В настоящее время широкий класс блок-сополимеров с различным составом, архитектурой и свойствами используется во многих областях химии, физики, материаловедения и медицины. Интерес к этим системам обусловлен их уникальной способностью к самосборке, которая возникает при наличии двух или более различных термодинамически несовместимых блоков в одной макромолекуле. Одним из перспективных направлений является создание материалов с фотонной запрещенной зоной на полимерной основе, которое может быть реализовано с помощью блок-сополимеров с различной надмолекулярной структурой.

Существует большое множество типов надмолекулярных структур, которые могут образовываться в блок-сополимерах, начиная от ламеллярной, цилиндрической и сферической до более сложных. Значительную роль в процессе самосборки играют молекулярная масса, объемная доля каждого блока и параметр взаимодействия между химически различными сегментами.

Целью настоящей работы является синтез и исследование свойств и структуры блок-сополимеров на основе стирола, 2/4-винилпиридина и различных (мет)акрилатов, которые способны к надмолекулярной организации. Благодаря самосборке, полученные соединения могут быть использованы в качестве исходных компонентов для создания новых материалов с уникальными химическими, физическими и механическими свойствами.

На данном этапе исследования отработаны и оптимизированы методики синтеза диблок-сополимеров на основе стирола, 2-винилпиридина и различных (мет)акрилатов методом радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP). Для оптимизации методики синтеза проведены несколько серий экспериментов, в которых варьировались температура в пределах от 60˚С до 120˚С и количественное соотношение лиганд/катализатор/мономер/инициатор реакционной смеси. В результате успешно получены образцы диблок-сополимеров типа PS-PBA-Br, PBA-PS-Br, PS-P2VP-Br и триблок-сополимеров типа ABA на основе стирола и бутилакрилата.

Все образцы были охарактеризованы с помощью гель-проникающей хроматографии, а некоторые дополнительно с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии. Показано, что все синтезированные полимеры соответствуют необходимым параметрам, а именно низкой полидисперсностью в широком диапазоне молекулярных масс (<1,2 для диблок- и <1,35 для триблок-сополимеров). Для улучшения молекулярно-массовых характеристик триблок-сополимеров необходим дальнейший поиск оптимальных условий проведения синтеза.

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа исследованы термическое поведение и надмолекулярная структура полученных соединений. По результатам ДСК установлено, что, кроме температур стеклования каждого из составляющих блоков, появляется новый сигнал, который, вероятно, соответствует надмолекулярной организации. Как и предполагалось, блок-сополимеры имеют упорядоченную структуру в виде ламелей, что подтверждается результатами малоуглового рентгеновского рассеяния. При изменении объемных соотношений между различными сегментами, а также количества блоков в полимере, ожидается принципиальное изменение надмолекулярной структуры.

Благодарность

Работы по синтезу соединений были выполнены в рамках гос. задания № АААА-А19-119101590029-0, а все работы по анализу полученных соединений – при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-73-30005.

УДК 678.7

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И 2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Веретенникова Н.А., Алиев Г.Ш., Томс Р.В., Гервальд А.Ю.
МИРЭА – Российский технологический университет
E-mail: veretnata@mail.ru

Ключевые слова: антискалант, акриловая кислота, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота, растворная полимеризация.

На промышленных установках, связанных с водоподготовкой, существует проблема отложения накипи. Антискаланты предотвращают отложения различных минеральных солей, ингибирование происходит за счет нарушения кристаллической решетки накипи. Особый интерес вызывают полимерные антискаланты.

Так для предотвращения солеотложения карбоната кальция положительно зарекомендовал себя сополимер акриловой кислоты и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты (АМПС). Это с связано с наличием в сополимере сульфонатной группы, которая обеспечивает сильную полярность, и карбоксильной группы, которая отвечает за ингибирование труднорастворимых солей.

В антискалантах на основе полимеров важнейшей характеристикой является их молекулярная масса, которая во многом определяет эффективность ингибитора. Такие полимеры должны иметь молекулярную массу в интервале от 1000 до 40 000. Известно, что молекулярную массу полимера, получаемого радикальной полимеризацией можно регулировать изменением температуры, концентрации мономера, концентрации инициатора и введением в систему регулятора молекулярной массы.

Сополимеризацию акриловой кислоты с АМПС проводили в воде. Количество АМПС составляло 25% масс в расчете на смесь мономеров. Концентрация мономеров в системе составляла 40% масс. в расчете на систему. В качестве инициатора использовали персульфат аммония, полимеризацию проводили при температуре 80°С в течение 6 часов.

Первые опыты показали, что реакция сополимеризации акриловой протекает бурно с выделением большого количества тепла. В работе и при дальнейшем масштабировании было предложено вводить сырье дискретно, при этом организовать 4 сырьевых потока: акриловая кислота, водный раствор АМПС, водный раствор инициатора и водный раствор регулятора молекулярной массы.

Первоначально изучали влияние концентрации инициатора на молекулярную массу образующихся сополимеров. Изменяли концентрацию персульфата аммония от 0,7 до 8,4% масс. в расчете на смесь мономеров. Было установлено, что увеличение инициатора снижает молекулярную массу сополимеров с 90 000 до 45 000. Наиболее эффективное снижение молекулярной массы наблюдали при концентрациях инициатора до 5 %масс., дальнейшее увеличение концентрации в меньшей степени снижает молекулярную массу, но при этом может привести к широкому ММР.

Для снижения молекулярной массы было предложено использовать регуляторы молекулярной массы. Исследовали влияние концентрации таких регуляторов, как сульфит натрия, 2-меркаптоэтанол и тиоуксусная кислота. Было установлено, что увеличение концентрации регуляторов в системе приводит к снижению молекулярной массы. Однако, сульфит натрия менее эффективен, в то время, как 2-меркаптоэтанол и тиоуксусная при увеличении концентрации от 0,2 до 2,7 % масс. уменьшают молекулярную массу с 40000 до 20000, при этом происходит обрыв молекулярной цепи при сохранении кинетической.

В заключении исследований провели испытания полученного антискаланта на модельных системах. Готовили водные растворы карбоната кальция и сульфата кальция, добавляли к ним антискалант. Растворы теростатировали при 80 °С в течение 6 часов. Далее проводили статическое отстаивание. Через сутки растворы отфильтровывали и определяли остаточную концентрацию ионов Ca^{2+}.

Было установлено, что полученные в работе антискаланты на основе сополимера АК/АМПС при дозировке 50 мг/л обладают 95 % эффективностью ингибирования солеотложения в отношении сульфата кальция.

Таким образом, установлено, что для получения сополимеров АК с АМПС с молекулярной массой ниже 40 000 необходимо использовать персульфат аммония в концентрации 2,7 % масс. в расчете на смесь мономеров и 2-меркаптоэтанол в концентрации – 2,7 % масс. в расчете на смесь мономеров, процесс проводить при температуре 80°С в течение 6 ч при концентрации мономеров в системе 40 % масс.

УДК 541.68:553.611.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО БЕНТОНИТА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Висханов С.С.[1], Сапаев Х.Х.[2]

[1]Грозненский государственный нефтяной технический университет им. акад. М.Д. Миллионщикова
[2]Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова
E-mail: vss_095@mail.ru

Ключевые слова: полимерный композит, органомодификация бентонита, модуль упругости, силилирование, органоглина.

Полимерные нанокомпозитные материалы, благодаря своим свойствам находят широкое применение в различных областях производства, технологии и науки.

В последнее время полимерные нанокомпозиты, модифицированные диспергированным слоистым силикатом, особенно бентонитом, вызывают большой интерес как в научных, так и в промышленных исследованиях. При этом, в виду несовместимости гидрофильных характеристик природного бентонита с гидрофобным полимером, становится необходимым проведение процесса органомодификации бентонита. Органомодификация бентонита требуется для того, чтобы его слоистая гидрофильная наноструктура взаимодействовала с органическими макромолекулами гидрофобного полимера. В результате органомодификации снижается поверхностное натяжение на межфазной границе, увеличивается расстояние между наноразмерными слоями бентонита, и создаются благоприятные условия для проникновения полимерных цепей в межплоскостное пространство и последующего их взаимодействия. В зависимости от эффективности этого взаимодействия полученный композит имеет различные свойства и названия.

Кроме этого, для разработки полимерных нанокомпозитов на основе бентонита приходится решать непростую задачу его равномерного распределения в матрице основного материала. Только в этом случае формируются благоприятные условия для получения однородного по всему объему композита.

Для формирования образцов в качестве полимерной матрицы использовался полипропилен (ПП) марки RF550 «Egyptian Propylene & Polypropylene». В качестве наполнителя в данной работе использовался бентонит чеченского месторождения. Для улучшения совмещения с полимером, бентонит после активации, подвергли органомодификации двумя способами. Первый способ – органомодификация с использованием четвертичных аммониевых солей. Для данного метода использовался катионактивное вещество КАТАПАВ 1214.50 («НИИПАВ», Россия). Второй способ органомодификации – процесс силилирования, который заключается в обработке бентонита силаносодержащим веществом. При этом происходит образование дополнительных химических связей между элементами кремния. Для проведения процесса силилирования бентонита использовался тетраэтоксисилан (осч14-5 «ЛенРеактив», Россия).

В итоге для наполнения ПП использовался бентонит трех видов: природный немодифицированный, органомодифицированный катапавом и органомодифицированный силаном. Органобентонит использовали в порошкообразном виде, высушенный до постоянной массы при температуре 105 ^{o}C и просеянный через сито с размерами ячеек 60 мкм. Количество наполнителя составляло 3, 5 и 7% от массы ПП.

Исследование физико-механических свойств образцов показало, что их прочность при растяжении выше в сравнении с чистым ПП. На рис. 3 видно, что с повышением содержания наполнителя до 5 масс.% предел прочности при растяжении образцов возрастает. Образец бентонита, органомодифицированный силаном, показал прирост на 12% при наполнении 3 масс.%. Для композита ПП с бентонитом, органомодифицированным катапавом, прирост предела прочности составляет 3%. При этом для всех композитов увеличение количества наполнителя более 5 масс.% приводит к снижению предела прочности при растяжении.

В отличии от предела прочности, модуль упругости при растяжении не снижается при концентрации наполнителя 7%. При этом этот показатель выше у композитов с бентонитом, органомодифицированным силаном. Минимальные значение показали композиты с природным бентонитом.

Исследование ПТР контрольного ПП, а также композитов на его основе показали, что все композиты имеют близкие значения ПТР, которые незначительно превосходят соответствующее значение исходного ПП. Результаты исследования ударной вязкости по Изоду для образцов без надреза и с надрезом, показывают, что во всех случаях при концентрации наполнителя 3% образуется наиболее ударопрочный композит. Графики термогравиметрического анализа для всех образцов ПП имели схожий характер. Исходя из полученных результатов видно, что из всех образцов, композит ПП+7% силилированного органобентонита обладает более высокими термостойкими свойствами. Потеря массы 50% для контрольного ПП происходит при температуре 365^{o}C, а для образца ПП+7% силилированного органобентонита 395^{o}C.

УДК 541(64+515):547:39

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ФТОРАКРИЛАТОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ И ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА МЕТОДОМ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ

Вихирева А.Д.[1], Григорьева А.О.[1], Зайцев С.Д.[1]

[1] Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: vihireva2000@gmail.com

Ключевые слова: фторполимеры, глицидилметакрилат, 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилат, 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилат, ОПЦ (со)полимеризация.

Изучение контролируемых процессов синтеза полимерных материалов является приоритетным направлением современной химии полимеров. Контролируемая радикальная полимеризация позволяет получать узкодисперсные полимеры, а также управлять их молекулярной массой. Одним из наиболее эффективных и универсальных методов синтеза полимеров с заданными свойствами является радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединение-фрагментация. Процесс ОПЦ (со)полимеризации совершается при невысоких температурах и пригоден для широкого спектра мономеров.

Полимеры с фторированными боковыми цепями интересны ученым, поскольку материалы на их основе демонстрируют уникальные свойства, обусловленные сильной электроотрицательностью фтора и его прочной связью с атомом углерода. Они обладают высокой термической и химической стойкостью, стойкостью к атмосферным воздействиям, инертностью к растворителям и др. Процесс сополимеризации с функциональными мономерами, в частности с глицидилметакрилатом, дает возможность фторированным полимерам придать новые свойства. Главной особенностью полимеров на основе глицидилметакрилата является наличие эпоксидной группы, которая потенциально может быть подвергнута ряду химических модификаций.

Целью данной работы является исследование особенностей радикальной сополимеризации с обратимой передачей цепи 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата (ОФПА) и 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилата (ГФИПА) с глицидилметакрилатом (ГМА) в присутствии 2-циано-2-пропилдодецилтритиокарбоната (ЦПДТ).

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

Изучены особенности ОПЦ полимеризации ОФПА, ГФИПА и ГМА в присутствии различных концентраций ЦПДТ. Установлено, что получить ПОФПА и ПГМА с узким молекулярно-массовым распределением в контролируемом режиме возможно в присутствии 0.01 моль·л$^{-1}$ ОПЦ агента, а ПГФИПА – 0.03 моль·л$^{-1}$. Исследована ОПЦ сополимеризация мономерных пар ГМА-ОФПА и ГМА-ГФИПА в присутствии низкомолекулярного (ЦПДТ) и полимерного (ПГМА-ЦПДТ) агентов обратимой передачи цепи. Получены кривые состава сополимеров, рассчитаны относительные активности мономеров методами Файнмана-Росса и Келена-Тюдеша. Показано, что при использовании полимерного ОПЦ агента наблюдается эффект избирательной сольватации, причем более выраженный в случае сополимеризации с ГФИПА. Изучено поведение блок-сополимеров ПГМА-б-ПОФПА различного состава на границе раздела фаз вода-воздух на пленочных весах Ленгмюра и показано, что большей стабильностью обладают монослои, сформированные сополимером с F_1(ГМА) = 0.64.

УДК 541(64+515):547:39

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

Власов А.М., Григорьева А.О., Зайцев С.Д.

[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

E-mail: artem.vlasov5702@gmail.com

Ключевые слова: контролируемая полимеризация, ОПЦ полимеризация, стирол, винилацетат, метилакрилат, метилметакрилат.

Метод радикальной полимеризаций имеет много достоинств по сравнению с методами ионной полимеризации. Среди них высокая скорость реакции, простота осуществления, широкий спектр мономеров, способных к полимеризации путем радикального инициирования. Существенным минусом данного метода является широкое молекулярно-массовое распределение образцов, значение полидисперсности достигает значений 5, что означает невозможность строгого контроля молекулярной массы полимера и получения полимеров с определенной молекулярной массой. Методы псевдоживой радикальной полимеризации, в частности, псевдоживая радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи, показали хорошие результаты в решении этих проблем.

Агенты, применяемые при полимеризации с обратимой передачей цепи, однако, не являются универсальными. В общем случае, для активных и неактивных мономеров требуются агенты различного строения, что ограничивает возможности метода. pH-чувствительные агенты, являющиеся предметом наших исследований, способны находиться в двух формах: нейтральной или протонированной. Перевод агента в протонированную форму осуществляется с помощью ввода в реакционную систему эквимолярного количества сильной кислоты. Протонирование смещает распределение электронной плотности в молекуле агента и изменяет его активность. Таким образом, нейтральная и протонированная формы показывает различную активность с разными мономерами. Такие RAFT агента могут быть использованы для полимеризации мономеров различной активности, и, что более важно, использованы для сополимеризации активных и неактивных мономеров.

В работе был проведен синтез pH-чувствительных агентов ОПЦ 1-циано-1-метилэтил(фенил)(пиридин-4-ил)-карбамодитионата (ЦМПК) и 1-циано-1-метилэтил(4-метоксифенил)(пиридин-4-ил)-карбамодитионата (ЦМПКМ) и исследовано их влияние в различных концентрациях на радикальную полимеризацию стирола, винилацетата, метилакрилата и метилметакрилата, а также показана их различная эффективность в нейтральной и протонированной формах.

Агент ОПЦ ЦМПК проявляет большую активность в полимеризации стирола, существенно снижает дисперсность получаемых полимеров и обеспечивает контролируемое протекание процесса. Протонированная форма агента обеспечивает меньшие значения дисперсности. Полимеризация винилацетата ингибируется в присутствии ЦМПК в концентрациях более 5 ммоль/л, протонированная форма агента усиливает этот эффект. Дисперсность мала на ранних конверсиях, но сильно увеличивается с конверсией. В полимеризации метилметакрилата ЦМПК проявляет слабую активность, процесс не является контролируемым и по своему характеру больше походит на классическую радикальную полимеризацию. В полимеризации метилакрилата ЦМПК проявляет большую активность и позволяет получить узкодисперсный полимер во всех исследованных концентрациях на всех конверсиях, при этом протонированная и нейтральная формы практически не различаются по свой эффективности.

Агент ОПЦ ЦМПКМ оказывает худший контроль полимеризации всех исследованных мономеров по сравнению с ЦМПК. ЦМПКМ обеспечил контролируемый характер полимеризации стирола, что подтверждается линейным ростом молекулярной массы с конверсией и узким молекулярно-массовым распределением. Протонированная форма, как и в случае агента ЦМПК, позволяет получить полистирол с меньшими значениями дисперсности, чем нейтральная форма. Однако значение дисперности получаемого полистирола больше, чем в случае ЦМПК. Полимеризация винилацетата ингибируется в присутствии ЦМПКМ в концентрациях более 5 ммоль/л, протонированная форма агента усиливает этот эффект. По сравнению с ЦМПК замедление выражено сильнее. Полимеризация метилметакрилата также не является контролируемой. Среднечисловая молекулярная масса с конверсией возрастает не линейно, значение дисперсности полимера достигает значений 2. В полимеризации метилакрилата ЦМПКМ является эффективным агентом, но позволяет получить узкодисперсный полимер только на концентрациях агента более 2,5 ммоль/л, при этом протонированная форма практически является более активной.

УДК 678, 67.05

ОПЫТ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПРЕССФОРМОВОЙ ОСНАСТКИ ИЗ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Власов В.В.[1], Исаев А.Н.[1], Пушница А.С.[1,2]

[1]Ярославский государственный технический университет

[2] МИРЭА - Российский технологический университет

E-mail: vlasovvv@ystu.ru

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, аддитивные технологии, 3D печать, филамент, экструзия, литье под давлением, прессформа.

Литье под давлением является одним из наиболее распространенных и относительно простых способов изготовления изделий из термопластов. Применение современных высокопроизводительных литьевых машин - термопластавтоматов (ТПА), позволяет практически полностью автоматизировать процесс изготовления продукции различных форм и габаритов. Одним из главных узлов любого ТПА является прессформа. От правильности ее проектирования, точности изготовления, установки, температурного режима и других параметров, зависит качество выпускаемого изделия. Именно поэтому проектирование и изготовление прессформ для литьевых машин является одним из длительных и довольно дорогим этапом подготовки к производству. Но, эти затраты довольно быстро окупаются при массовом изготовлении однотипных изделий. Однако, при мелкосерийном производстве изделий из термопластов, стоимость единицы продукции практически обратно пропорциональна выпускаемому количеству, а при штучном (опытном) производстве стоимость изделия складывается из суммы стоимости прессформы и затрат на литье. Поэтому, на сегодняшний момент наиболее простым и доступным способом изготовления малых партий продукции из пластика является 3D печать методом FDM (FFF) или с использованием фотополимера (SLA, LCD, DLP). Основным недостатком FDM (FFF) технологии является «слоистость» поверхности и анизотропия прочностных свойств получаемого изделия, связанная с особенностями послойного наплавления термопласта. Как показали ранее проведенные авторами исследования, для образцов, напечатанных из PETG, прочность при одноосном растяжении вдоль и поперек слоев печати может различаться в 1,5 и более раза. Однако, при правильно подобранных режимах печати, можно получить образцы, лишь на 15-20 % уступающих по прочности литьевым. Технологии SLA, LCD, DLP дают достаточно высокое качество поверхности изделий, однако, в данном случае, нет возможности применять «классические» термопластичные материалы в качестве основы - только специальный фотополимер.

Еще одним вариантом удешевления процесса изготовления малых партий изделий, особенно из термоэластопластов с температурой литья порядка 190 °С, является изготовление прессформовой оснастки из пластика с более высокой температурой размягчения. В данной работе исследована возможность применения в качестве полимерной основы для таких прессформ вторичный ПЭТ. На основании проведенной ранее работы, было установлено, что этот материал в закристаллизованном состоянии имеет высокую твердость и термостойкость, но довольно хрупок. Из полученного филамента на основе вторичного ПЭТ, методом FDM (FFF) была напечатана прессформа для тесового образца сувенирной продукции, в которую производилось литье термоэластопласта при температуре 190 °С на ТПА с ручным приводом. Здесь нужно отметить, что для защиты от повреждений, между формой и соплом устанавливалась металлическая пластина с направляющей. Как показали результаты, полученная форма успешно выдержала более 30 отливок. Главный минус - невысокое качество поверхности: для исключения засора сопла 3D принтера, печать проводили соплом диаметром 0,6 мм.

Следующим шагом исследований явилось изготовление заготовки из закристаллизованного вторичного ПЭТ для дальнейшей фрезеровки. Как показала практика, при правильно подобранных режимах, такой материал довольно хорошо фрезеруется. Однако, стоит очень внимательно подбирать обороты фрезы, следить за ее температурой и обеспечить обдув рабочей области. Полученная фрезеровкой прессформа также успешно выдержала более 30 отливок, при более высоком качестве поверхности получаемых изделий.

Таким образом, вторичный ПЭТ можно рассматривать как материал для изготовления прессформ для мини ТПА для получения штучных изделий из ТЭП с невысокими требованиями к поверхности. Минусами данного материала является его хрупкость, склонность к кристаллизации в сопле 3D принтера и достаточно высокие температуры печати (в районе 260 °С).

УДК 66.045.3:678.074

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

Каблов В.Ф., Антипов Ю.В., Конкина Г.Г., Водолазский О.С.

Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения

E-mail: info@tsniism.ru

Ключевые слова: резиновая смесь, теплозащитный материал, функциональные свойства, фенолфмальдегидная смола

Подбор состава резиновой смеси для теплозащитного материала (ТЗМ) сопряжен с условиями эксплуатации изделия, в составе которого планируется ее использование, наличием доступной сырьевой базы, а также технологичностью его получения и переработки. Основной принцип работы теплозащитного покрытия (ТЗП) на основе ТЗМ заключается в способности поглощать теплоту за счет комплекса физико-химических процессов, протекающих в них (задача абляционной теплозащиты) или в создании препятствия для передачи подводимой теплоты за счет низкой теплопроводности этого материла (задача теплоизоляции).

Разработка состава ТЗМ, выбор ингредиентов, обеспечивающих необходимые функциональные свойства, является основной задачей данной работы.

В состав ТЗМ входят высокоэластичные материалы (каучуки), высокомолекулярные фенолформальдегидные смолы, различные наполнители, а также вулканизующие системы.

При разработке ТЗМ за основу принята резиновая смесь марки 51-1615 на основе этиленпропилендиенового каучука (СКЭПТ-40) с наполнителем технический углерод и вулканизующим комплексом, содержащим в качестве основного вулканизующего агента-серу, активаторы и ускорители.

Для исследования свойств ТЗМ были изготовлены модельные смеси, содержащие современные фенолформальдегидные смолы марок СФФ-1, СФП-012БК, меламинформальдегидную смолу Premier, а также разные наполнители: органическое волокно на основе полиакрилонитрила (ПАН), углеродное апретированное волокно, технический углерод марки П234, белую сажу марки БС-120.

Методами термогравиметрического и дифференциально-термического анализа ТГА/ДТА, оценкой физико-механических и теплофизических свойств показан вклад каждого ингредиента, так и их совместного действия на функциональные свойства ТЗМ.

Анализ полученных результатов показал, что разработка эффективного ТЗМ является многофакторной комплексной задачей.

УДК 678.8, 621.78

ТЕРМИЧЕСКАЯ ПОСТОБРАБОТКА ОБРАЗЦОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ FDM-ПЕЧАТИ

Потапов А.А.[1], Малахо А.П.[1,2], Гнидина И.В.[1], Волгин В.М.[1]

[1] Тульский государственный университет

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

E-mail: potapov-kristall@mail.ru

Ключевые слова: FDM-печать, физико-механические свойства, термическая постобработка.

Технология FDM-печати - это самая доступная технология 3D-печати, что делает ее очень популярной во всем мире. Метод FDM используется для печати изделий из термопластичных полимеров, композитов с полимерной матрицей, биокомпозитов или полимерно-керамических композитов, нанокомпозитов и композитов, армированных волокнами. В последнее время область применения FDM-печати существенно расширилась за счет суперконструкционных термопластов. Как любой технологический процесс, процесс FDM-печати характеризуется наличием ряда параметров, оказывающих большое влияние на время печати, качество и физико-механические свойства напечатанных изделий. Выбор правильного сочетания технологических параметров позволяет обеспечивать характеристики будущего изделия и управлять ими.

Известно, что изделиям из термопластичных полимеров и композитов, напечатанным методом FDM, присущи недостатки, которые непосредственно влияют на механические характеристики и внешний вид готового изделия. К основным недостаткам относятся: искажения формы, возникающие из-за остаточных напряжений, вызванных температурными градиентами во время печати; микропоры, возникающие в полимере при послойной печати; микропоры, возникающие при печати композиционного материала вследствие неравномерного распределения наполнителя внутри матрицы либо плохого сцепления между ними; высокая шероховатость поверхности готового изделия, возникающая из-за лестничного эффекта.

Большинство недостатков могут быть минимизированы путем подбора оптимальных параметров процесса печати. Однако вследствие нелинейных зависимостей между параметрами процесса FDM-печати и свойствами готового изделия только варьирование параметрами процесса не дает желаемого эффекта. Поэтому в настоящее время проводятся исследования различных методов дополнительной обработки изделий, направленных на минимизацию дефектов, возникающих при FDM-печати. Из всех видов постобработки наибольшее влияние на качество поверхности и физико-механические свойства готовых изделий оказывает термическая обработка.

В работе проведены исследования физико-механических свойств образцов из АБС-пластика (марки REC), напечатанных методом FDM и подвергнутых термической постобработке. Были рассмотрены два метода термической постобработки: в порошке NaCl и в закрытой форме с приложением давления. Использование порошка NaCl в процессе постобработки позволяет уменьшить температурные деформации образцов. Постобработка в закрытой форме с приложением давления позволяет увеличить адгезию между слоями за счет увеличения площади контакта.

Проведены исследования прочности на растяжение и пористости напечатанных и термообработанных образцов. Исследования показали, что прочность на растяжение образцов без постобработки соответствует паспортным данным на материал филамента. Термическая постобработка в соли позволяет увеличить прочность на растяжение на 10-12%, а постобработка с приложением давления – на 25%. При этом пористость обработанных образцов уменьшилась в 2-4 раза по сравнению с необработанными. Результаты испытаний напечатанных образцов сравнивались с результатами испытаний образцов, полученных методом литья под давлением. Сравнение прочности и пористости показало, что свойства напечатанных образцов после постобработки обоими методами близки к свойствам образцов, полученных литьем под давлением.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке комитета Тульской области по науке и инноватике в рамках соглашения №10 от 07.09.2022.

УДК 004.8,678

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЛУБОКИХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

Волков А.И., Сошников А.В., Москалюк О.А.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

E-mail: volkov@sutd.ru

Ключевые слова: нейронные сети, машинное обучение, новые материалы, прогнозирование.

Традиционные методы обнаружения новых материалов, не только эмпирический метод проб и ошибок, но и вычислительные методы, такие как теория функционала плотности (DFT), не в состоянии идти в ногу с развитием материаловедения сегодня из-за их длительных циклов разработки, низкой эффективности и высокой стоимости. Машинное обучение (МО) может существенно снизить вычислительные затраты и сократить цикл разработки, поэтому оно является одним из наиболее эффективных способов замены DFT или даже лабораторных экспериментов.

Согласно отчету «Artificial Intelligence Index Report 2022», количество публикаций в области искусственного интеллекта (доминирующую долю в котором занимает МО) за последние 10 лет выросло в 28 раз (с 2 до 56 тысяч в год). При этом по данным обзора «Россия в мировом массиве научных публикаций» авторов Ю.В. Мохначевой, В.А. Цветковой доля российских публикаций в области исследований искусственного интеллект составляет 1%, в области материаловедения текстиля – не более 3%. В этой ситуации применение машинного обучения становится важным инструментом для поддержания конкурентоспособности и обеспечения преимущества в глобальных исследованиях новых материалов.

Все алгоритмы МО можно разделить на классическое машинное обучение (так же называемое «неглубоким» или – калька с английского – «поверхностным» обучением) и глубокое обучение.

Классическое машинное обучение исторически появилось раньше. Включает в себя такие относительно простые алгоритмы как: линейная и полиномиальная регрессия, логистическая регрессия, метод опорных векторов, дерево решений, случайный лес, наивный байесовский классификатор, простые полносвязные нейронные сети с небольшим (не более 3) количеством слоев.

Ключевыми особенностями классического машинного обучения являются:

относительно небольшое время обучения (а значит и незначительная потребность в вычислительной мощности);

необходимость тщательной подготовки данных – очистка, нормализация, разбиение по типам – что объясняет, почему данный тип МО считается устаревшим и применяется, когда данных относительно не много и их можно подготовить в разумные сроки.

Первые алгоритмы глубокого обучения появились еще в 70-х годах, однако настоящего рассвета этот тип МО достиг только после 2012 года, когда глубокая нейронная сеть обошла по результативности другие типы ИИ на всемирном соревновании ImageNet по распознаванию изображений. С тех пор это соревнования выигрывали только глубокие нейронные сети.

Алгоритмы глубокого обучения состоят исключительно из нейронных сетей разных типов:

сверточные нейронные сети (CNN);

рекуррентные нейронные сети (RNN);

рекурсивные нейронные сети (RvNN);

генеративно-состязательные нейронные сети (GAN);

диффузионные нейронные сети.

Ключевой особенностью глубокого обучения является высокая архитектурная сложность моделей (алгоритмов), что с одной стороны приводит к повышенным затратам (временным и вычислительным) на процесс обучения, с другой значительному снижению затрат на подготовку данных, поскольку сложная архитектура нейронной сети способна перестроить себя самостоятельно таким образом, чтобы нивелировать огрехи в данных. Кроме того, чтобы алгоритмы нейронных сетей обучились максимально эффективно, для них требуется действительно много данных (гигабайты, иногда сотни гигабайт).

Представленный в данном реферате анализ зарубежных источников показал большую заинтересованность международного научного сообщества в машинных методах анализа существующих материалов и проектирования новых. Обширные публичные базы данных свойств различных материалов и экспоненциально возрастающая публикационная активность в области информатики материалов ярче любых слов свидетельствуют в пользу этого тезиса.

Наибольший интерес среди представленных методов представляют генерирующие методы глубокого обучения (к которым относятся вариационные автокодировщики, GAN-ы и диффузионные модели), позволяющие наиболее оптимальным способом подбирать конфигурацию новых материалов. Именно это направление глубокого обучения авторы собираются исследовать в рамках дальнейших работ по прогнозированию физических свойств композитных материалов заданной структуры.

УДК 537.312

ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ

Воронина С.Ю.

Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева

E-mail: simkina_svetlana@mail.ru

Ключевые слова: интеллектуальные материалы, полимерные композиты, ПКМ.

С последней эволюцией материалов идет движение к концепции композитных интеллектуальных (умных) материалов. Это материалы нового поколения, превосходящие обычные конструкционные и функциональные материалы. Они обладают адаптивными способностями к внешним раздражителям, способностью определенным образом изменять свои физические свойства в реакция на специфический входной раздражитель. Такими стимулами могут являться давление, температура, электрические и магнитные поля, химические вещества, гидростатическое давление и др.

Основными факторами, характеризующими влияние внешней среды на свойства материалов в критических условиях, являются: температура воздуха, влажность, скорость ветра, давление, солнечная радиация, геомагнитное воздействие и др. условия. Одними из значимых направлений в изучении интеллектуальных являются исследования по:

прочности сцепления волокон композита с полимерной матрицей;

функционализации полимерных композиционных материалов для обеспечения функций мониторинга состояния конструкции;

разработке конструкционных материалов с памятью формы и программируемых материалов;

созданию самовосстанавливающихся, самоочищающихся материалов и покрытий;

цифровому моделированию, анализу и исследованию микро- и макроструктур целевых композиционных материалов и проектирование на их основе.

Развитие технологии полимерных композиционных материалов, в том числе интеллектуальных в настоящее время определяется исследованиями в области взаимодействия полимерных матриц и наполнителей. Введение последних (преимущественно неорганических) в полимерную матрицу позволяет демонстрировать композитам новые, часто уникальные свойства, касающихся, например их твердости, высокой термической стабильности и механических свойств. Кроме того, варьирование содержания наполнителя в полимерной матрице позволяет изменять как параметры переработки, так и эксплуатационные характеристики конечного материала в условиях широкого диапазона температур, УФ-излучения, солевого тумана и других экстремальных условий. Формирование межфазного слоя позволяет получить композиты с целевыми характеристиками: повышенной жесткостью, износостойкостью, устойчивостью к термоокислению и управляемым уровнем теплопроводности.

Для соответствия мировой исследовательской повестке одного из самых востребованных материаловедческих направлений – разработки интеллектуальных материалов, способных функционировать в экстремальных условиях необходим мультидисциплинарный подход. Большинство запросов на такие полимерные композиты разрабатывается для авиакосмической и медицинской промышленностей. Вместе с тем эти материалы и технологии их производства также являются перспективными во многих других отраслях, таких как строительство, судостроение, машиностроение, энергетика, приборостроение, железнодорожное машиностроение и другие.

Благодарность

Работа выполнена по проекту «Разработка многофункциональных интеллектуальных материалов и структур на основе модифицированных полимерных композиционных материалов способных функционировать в экстремальных условиях» (Номер темы FEFE-2020-0015).

УДК 678.6-1

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТИПА ДИСПЕРСНОЙ СТРУКТУРЫ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНА С МИКРОЧАСТИЦАМИ МРАМОРА

Воронцова Е.А.[1], **Харламова К.И.**[1]

[1] *МИРЭА – Российский технологический университет*

E-mail: vorontsovskaya.kate@yandex.ru

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, обобщенные и приведенные параметры, микрочастицы, тип дисперсной структуры.

Дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы (ДНПКМ) получили широкое применение в различных областях науки и техники. Это обусловлено возможностью получения материалов с необходимым комплексом эксплуатационных и технологических свойств за счет выбора как определенной полимерной матрицы, так и наполнителя.

Полиолефины – наиболее распространенные термопласты, которые применяются как в чистом виде, так и в качестве основы для композиционных материалов.

Ранее была предложена модель ДНПКМ, описанная с помощью обобщенных параметров, а также отражающая связь с теорией решеток. Суть данной модели заключается в делении полимерного связующего на три составляющих по функциональному принципу: $\varphi_п = Θ+В+М$, где Θ – доля полимера, формирующего прослойку между частицами наполнителя; В – доля полимера, заполняющая объем между частицами; М – доля полимера в граничных слоях с толщиной δ.

Такая модель позволяет проектировать материалы с заданными типом дисперсной структуры и свойствами. Существует классификация по обобщенному параметру Θ, с помощью которой при моделировании систем учитывается не только размер частиц наполнителя, но и плотность его упаковки $k_{уп}$, параметр максимального содержания φ_m:

разбавленные (РС),

низконаполненные (ННС),

средненаполненные (до СНС-1 и после предела текучести СНС-2),

высоконаполненные (ВНС).

Однако, не имеется данных о влиянии типа структуры на комплекс физико-механических характеристик ДНПКМ на основе полиолефинов с микрочастицами, что позволило бы прогнозировать уровень прочностных свойств при расчете состава композиции.

Таким образом, цель работы – оценить влияние типа дисперсной структуры на уровень прочностных свойств ДНПКМ на основе полиолефина с микрочастицами мрамора.

В ходе работы на двухшнековом экструдере LabTech LZ-80 / VS (Labtech Engeneering Co. Ltd., Тайланд) были получены композиции на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) марки 10803-020 («Уфаоргсинтез», Россия) с частицами мрамора молотого, фракционированного марки КМ-2 («Коелгамрамор», диаметр частиц d_{50} = 2,6 мкм). Затем на литьевой машине Babyplast 6/10 P (CRONOPLAST S.L., Испания) из полученных композиций были изготовлены образцы в виде стандартных лопаток тип 5 (ГОСТ 11262-80). Физико-механические испытания проводили на универсальной испытательной машине Точприбор И11М (Точприбор, Россия).

Проведен расчет составов ДНПКМ с разными типами дисперсных структур. Получены зависимости прочности и деформации при разрыве дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов на основе ПЭНП с дисперсными микрочастицами мрамора от содержания наполнителя $\varphi_н$, обобщенного параметра Θ, а также приведенных параметров дисперсной структуры: Θ/В, $Θ/S_н$, которые позволяют учитывать одновременно и свойства полимерной матрицы, и наполнителя.

Установлено, что прочность ($\sigma_{рр}$) остается на уровне полимерной матрицы до низконаполненных систем (ННС: $\varphi_н$ = 0,09 об. д., Θ = 0,80 об. д., Θ/В = 5,59, $Θ/S_н$ = 2,96), при переходе к высоконаполненным системам (ВНС: $\varphi_н$ = 0,35 об. д., Θ = 0,22 об. д., Θ/В = 0,40, $Θ/S_н$ = 0,21) прочность при разрыве снижается на ~3,5 МПа по сравнению с ненаполненным полиэтиленом. Снижение прочности обуславливается ростом концентраторов напряжений, которыми являются частицы мрамора. При увеличении содержания наполнителя происходит уплотнение упаковки частиц, что при деформировании приводит к перекрыванию полей напряжений.

Деформация при разрыве снижается при переходе от РС к ВНС. При переходе к типу структуры СНС-2 ($\varphi_н$ = 0,24 об. д., Θ = 0,80 об. д., Θ/В = 5,59, $Θ/S_н$ = 2,96) деформация $\varepsilon_{рр}$ плавно снижается на ~42 % по сравнению с ненаполненной системой, дальнейший переход в область высоконаполненных систем сопровождается резким снижением деформации при разрыве на ~38 %, по сравнению с СНС-2. Снижение значения деформации объясняется, уменьшением полимерной части композиционного материала при увеличении содержания наполнителя.

УДК 541.64, 54-126, 544.032.52, 547.86

СОЗДАНИЕ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С НЕЛИНЕЙНО ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ НА ОСНОВЕ МЕТАКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ХИНОКСАЛИНОВЫЕ ХРОМОФОРЫ В БОКОВОЙ ЦЕПИ

Гайсин А.И.[1], Вахонина Т.А.[1], Фазлеева Г.М.[1], Калинин А.А.[1], Валиева А.А.[1], Шмелев А.Г.[1,2], Исламова Л.Н.[1], Шарипова А.В.[1], Хаматгалимов А.Р.[1], Балакина М.Ю.[1]

[1]Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН

[2] Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН

E-mail: adelgaysin@ya.ru

Ключевые слова: метакриловые сополимеры, НЛО хромофоры, дивинилхиноксалиновый мостик, НЛО коэффициент, релаксационная стабильность нелинейно оптического отклика.

Получены новые метакриловые полимеры, содержащие в боковой цепи гетероциклические дипольные хромофоры, и изучена их квадратичная нелинейно оптическая (НЛО) активность. Для получения полимерных материалов, проявляющих НЛО отклик, были синтезированы новые хромофоры - аминобензол-винилхиноксалинилвинил-трицианофураны (рисунок 1), с реакционноспособными гидроксильной или метакрилоильной группами (1, 3 и 2, 4, соответственно). Хромофор-содержащие сополимеры получали двумя способами: функционализацией сополимеров метилметакрилата и метакриловой кислоты (ММА-со-МАК) хромофорами 1 или 3 и радикальной сополимеризацией ММА с мономерами 2 или 4. Функционализацию ММА-со-МАК, содержащих 5, 6 и 15 моль.% звеньев метакриловой кислоты, проводили с использованием полимераналогичных реакций этерификации по методу Стеглиха в мягких условиях в растворе ТГФ при комнатной температуре. Радикальную полимеризацию мономеров 2 или 4 с ММА проводили в растворе ТГФ при 70 °С в присутствии 5 и 10 масс.% динитрила азобисизомасляной кислоты. Содержание хромофор-метилметакрилатов в реакционной смеси изменяли от 5 моль % до 50 моль %.

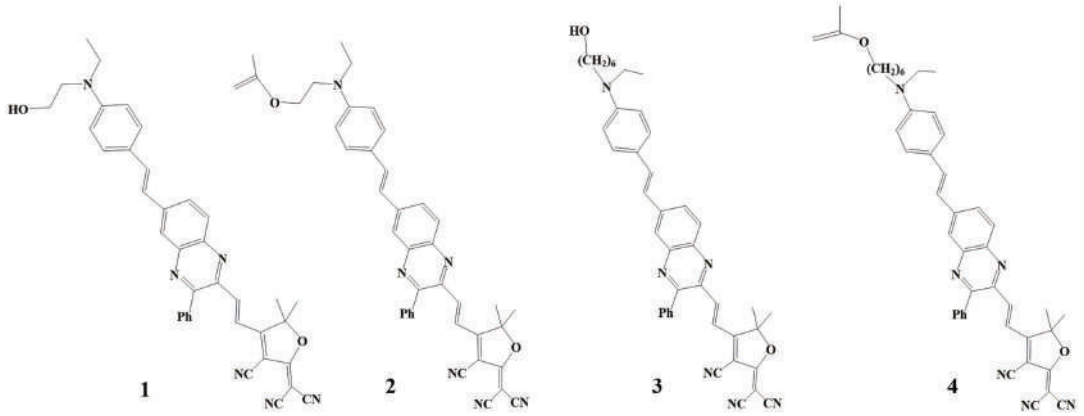


Рисунок 1. Структура реакционноспособных гетероциклических хромофоров

Структура и состав полученных полимеров подтверждены физико-химическими методами исследования. Были определены молекулярные массы, температуры стеклования и термостойкость сополимеров. Полимеры, полученные методом функционализации, характеризуются достаточно высокой молекулярной массой, ~ 50000 Da, по сравнению с полимерами, полученными методом радикальной полимеризации, для которых M_w находится в пределах 4000- 8000 Da, что связано с большим количеством инициатора, взятого при получении полимеров.

Методом наливки при вращении были изготовлены тонкие пленки, толщина которых составляет 270-500 нм. Электретирование пленок проведено в поле коронного разряда. Методом генерации второй гармоники (фемтосекундный лазер; λ=1028 нм) измерены НЛО коэффициенты, d_{33}. Так, для полимера, полученного функционализацией хромофором 1, наилучшее значение НЛО коэффициента, 21 пм/В, было получено при содержании хромофора 25 масс.%; для полимеров, полученных сополимеризацией ММА с мономером 2, значения d_{33} = 40 пм/В. Синтезированные полимеры показали хорошую временную и термическую стабильность НЛО отклика: после хранения образцов при комнатной температуре в течение трех месяцев значения d_{33} практически не изменились. Прогрев образцов при 50 °С в течение 100 часов также не привел к существенному снижению НЛО коэффициента, последующий прогрев при 65 °С в течение 100 часов показал, что для сополимера, полученного методом функционализации, сохраняется 90% исходного НЛО-отклика, а для сополимеров, полученных сополимеризацией - 85 %.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-13-00206.

УДК 678.686.3

ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ ФЛЕЙКОВ МАГНИТНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА НА ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОГО ПОЛИМЕРА

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

Ключевые слова: оксид графена, наночастицы оксидов железа, эпоксидный полимер, трибологические свойства.

В настоящее время одним из наиболее удобных и эффективных способов улучшения комплексных характеристик эпоксидных композитов является включение в матрицу смолы высококачественных нанонаполнителей, таких как органоглина, углеродные нановолокна и графен. Благодаря своим уникальным физическим характеристикам нанонаполнители на основе одномерных или двумерных углеродных материалов считаются наиболее привлекательными для модификации эпоксидной матрицы. Однако полученные характеристики композита зависят не только от природы нанонаполнителя и присущей ему функциональности, но и от качества диспергирования, а также упорядоченности или ориентации в случае одномерных/двумерных структур в полимерной матрице. Тепловые, электрические и прочностные свойства композита в наибольшей степени зависят от ориентации одномерного или двумерного углеродного нанонаполнителя. Это связано с тем, что эффективная теплопроводность нанонаполнителя снижается, поскольку случайное распределение последнего нарушает однонаправленный механизм теплопередачи. В связи с этим при изготовлении функциональных композиционных эпоксидных материалов чрезвычайно важен контроль агломерации и ориентации нанонаполнителя в полимерной матрице. При этом наиболее сложной задачей является ориентация анизотропных нанонаполнителей. В этой работе описан синтез и исследование свойств двухмерного магнитоактивного наполнителя на основе оксида графена, полученного путем взаимодействия оксида графена (ОГ) и наночастиц оксидов железа (НЧОЖ). На основе эпоксидной смолы ЭД-20 и ОГ/НЧОЖ были получены образцы полимерных композитов, отвержденных при разном направлении магнитного поля по отношению к испытываемой поверхности, что привело к разной ориентации флейков наполнителя в объеме композита (рис. 1а). Для полученных образцов были определены прочностные и трибологические параметры: коэффициент трения и износ. Полученные результаты позволяют использовать нанодобавки ОГ/НЧОЖ для создания износостойких изделий на основе различных полимерных матриц.

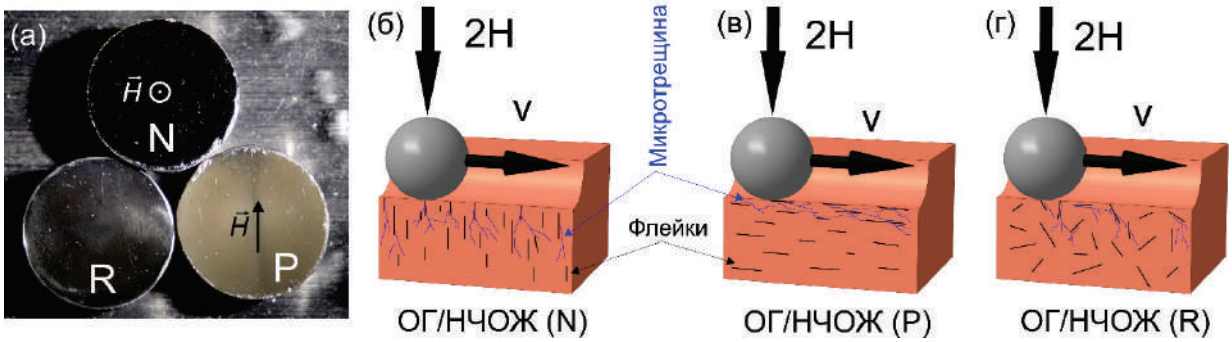


Рисунок 1. (а) Фотография образцов полученных эпоксидных композитов с разной ориентацией флейков ОГ/НЧОЖ. Иллюстрация предполагаемого механизма износа композитного покрытия состава: (б) ОГ/НЧОЖ (N) (в) ОГ/НЧОЖ Р), (г) ОГ/НЧОЖ (R)

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 22-23-00348.

УДК 547.592.661.7

СИНТЕЗ 2-ГИДРОКСИ-5 (3-МЕТИЛЦИКЛОГЕКСИЛ)-АЦЕТО- И БЕНЗОФЕНОНОВ В ПРИСУТСТВИИ НАНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Гейдарли Г.З., Гаджизаде С.М., Расулов Ч.К.

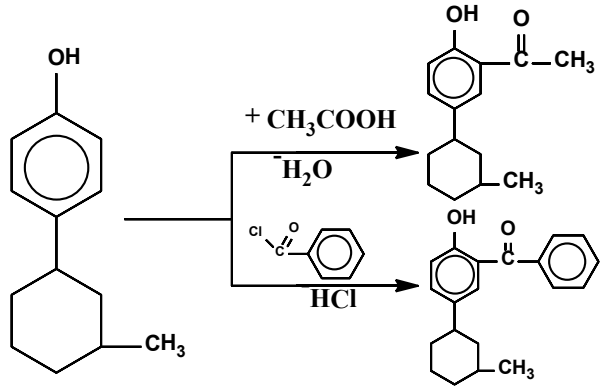
Институт Нефтехимических процессов имени академика Ю. Г. Мамедалиева

E-mail: heyderligunay6@gmail.com

Ключевые слова: пара-(3-метилциклогексил)фенол, уксусная кислота, бензоилхлорид, катализатор, наноразмерность, 2-гидрокси-5(3-метилциклогексил) ацетофенон, 2-гидрокси-5(3-метилциклогексил)бензофенон.

Реакции ацилирования Фриделя-Крафтса в синтезе ароматических кетонов играют важнейшую роль. Они в промышленности применяются как различные химические добавки. Среди этих химических добавок алкилфенольные основания занимают особое место. Они являются эффективными исходноми сырьями для получения стабилизаторов, пластификаторов, лекарственных препаратов, присадок, антиоксидантов к полимерным материалам, смазочных масел и топлив.

В представленной работе приводятся результаты изучения реакции ацилирования пара-(3-метилциклогексил) фенола ЦАФ к с уксусной кислотой (УК) и бензоилхлоридом (БХ) в присутствии нано-каталитической $ZnCl_2$.



С целью нахождения оптимальных условий, обеспечивающих максимальный выход целевых продуктов изучали влияние температуры, продолжительности, мольного соотношения п-(3-метилциклогексил) фенола УК (БХ) на выход и состав продуктов реакции.

Температуру реакции варьировали от 80 до 150^0C, время реакции от 20 до 60 мин., мольное соотношение ЦАФ к УК (БХ) от 1:1 до 1:3 моль/моль. В результате найдены оптимальные условия получения 2-гидрокси-5(3-метилциклогексил)-ацето- и бензофенонов в присутствии нано-структированного $ZnCl_2$; температура реакции 135-140^0C; продолжительность реакции 25-30 минут, мольное соотношение ЦАФ к УФ (БХ) 1:2 моль/моль. Выход целевых продуктов в этих условиях составил 69,7-79,2% от теории на взятый ЦАФ.

2-Гидрокси-5(3-метициклогексил) ацето и бензофеноны испытаны в качестве стабилизатор к полиэтилену высокого давления; испытания дали положительные результаты.

УДК 54.057

СИНТЕЗ КАТИОННОГО СОПОЛИМЕРА ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ДИСПЕРСИИ АЛКИЛКЕТЕНДИМЕРА

Генералова Е.Н., Журавлёв В.И., Вдовина О.С.
Компания Хома
E-mail: shegutova-e@homa.ru

Ключевые слова: сополимер, диаллиламин, акриламид, дисперсия алкилкетендимера, гидрофобизация бумаги.

В настоящее время в связи с уходом с российского рынка ряда европейских компаний, в целлюлозно-бумажном промышленности возникла острая потребность в производстве российских химикатов для ЦБП, поставляемых ранее иностранными компаниями. Одним из данных химикатов является дисперсия алкилкетендимера (АКД), используемая для придания бумаге гидрофобных свойств. При производстве для стабилизации данной дисперсии используется либо катионный крахмал, либо синтетический катионный полимер. Одной из задач при производстве АКД дисперсий является получение стабильных при хранении дисперсий с концентрацией не ниже 20%. В последнее время для получения подобных дисперсий используется синтетический катионный полимер. Однако, поскольку в Россию АКД дисперсии ранее поставлялись европейскими компаниями, либо изготавливались на территории России иностранной компанией Solenis, а единственная российская компания производила АКД дисперсию на основе катионного крахмала, то исследований по получению АКД дисперсий на катионном полимере и синтезу полимеров для получения АКД дисперсий не проводилось. В компании Хома был получен синтетический катионный сополимер, который показал хорошие свойства в качестве стабилизатора при производстве АКД дисперсии для бумажной промышленности. АКД дисперсии на синтезированном сополимере не уступали по гидрофобным свойствам импортным аналогам и обладали хорошей стабильностью при хранении.

Сополимер был получен по методу растворной радикальной полимеризации соли диаллиламина с акриламидом. Диаллиламин в отличие от акриламида полимеризуется по радикальному механизму с низкой скоростью и, как правило, это приводит к образованию олигомерных продуктов. Это объясняется присутствием в молекулах диаллиламина CH_2-групп в α-положении к двойной связи. При атаке аллилового мономера активным радикалом наряду с присоединением по двойной связи происходит отрыв атома водорода от α-CH_2-группы, что приводит к гибели исходного активного радикала и к образованию малоактивного аллильного радикала стабилизированного внутренним сопряжением. В связи с этим в ходе исследований был подобран режим синтеза сополимера с минимальным количеством остаточных мономеров. Для увеличения реакционной способности диаллиламина его переводили в форму соли реакцией с соляной или серной кислотой с последующей полимеризацией полученной соли с акриламидом. Раствор акриламида подавался к раствору соли диаллиламина постепенно в течение нескольких часов. Инициатор вводился как в раствор соли диаллиламина перед подачей в него акриламида, так и по мере дозировки акриламида для снижения содержания остаточного диаллиламина в растворе конечного сополимера.

Было изучено влияние соотношения мономеров (диаллиламин : акриламид) на характеристики получаемых сополимеров. Увеличение доли диаллиламина в сополимере в исследуемом диапазоне соотношения мономеров приводило к существенному снижению вязкости конечного сополимера и к необходимости корректировки условий синтеза для получения сополимеров одинаковой вязкости с различным содержанием диаллиламина. Данный эффект объясняется деградационной передачей цепи на аллиловый мономер.

Было проанализировано влияние мономерного состава сополимера на размер частиц и потребительские свойства получаемой АКД дисперсии. В исследуемом диапазоне соотношения мономеров была получена взаимосвязь содержания диаллиламина в сополимере и размера частиц АКД дисперсий при прочих равных условиях. Содержание диаллиламина изменялось в диапазоне от 17% до 40%. Рассмотрено влияние заряда катионного полимера на способность АКД дисперсии придавать бумаге гидрофобные свойства. Изучено влияние молекулярной массы получаемых сополимеров на характеристики АКД дисперсии. Отмечено существование диапазона оптимальной молекулярной массы данного сополимера для получения мономодальных АКД дисперсий с необходимым размером частиц до 1 мкм.

Результаты проведённых исследований позволили выбрать оптимальную рецептуру и режим синтеза катионного сополимера на основе диаллиламина и акриламида для получения стабильной АКД дисперсии с высокими гидрофобными свойствами.

УДК 57.089.67

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КОСТНОЙ ТКАНИ

Герасимова Д.С., Москалюк О.А., Морозкина С.Н.
Балтийский федеральный университет им. И. Канта
E-mail: gerasimova.smartex@yandex.ru

Ключевые слова: тканевая инженерия, дефекты костной ткани, резорбция, композитные материалы, полимерный каркас, костные имплантаты.

За последние двадцать лет количество статей, посвященных костной инженерии, выросло порядок. Высокий интерес ученых к данной теме можно объяснить актуальностью проблемы восстановления дефектов костной ткани критического размера, образующихся в результате переломов, врожденных и приобретенных патологий, инфекций или новообразований. По данным Росстата на 2018 год у 47% мужчин и 35% женщин зафиксирована избыточная масса тела, что значительно повышает нагрузку на опорно-двигательный аппарат и способствует развитию различных патологий и заболеваний, с каждым годом эти показатели увеличиваются.

По сравнению с традиционными методами лечения (аутогенные и аллогенные трансплантаты и металлические имплантаты) создание полимерных каркасов является перспективным решением проблемы восстановления костной ткани ввиду ряда достоинств: единоразовое хирургическое вмешательство, неограниченное количество материалов, отсутствие риска инфицирования в месте имплантации, возможность исключения иммунологического отторжения и создания индивидуальных трехмерных имплантатов. Перспективы развития костной инженерии связаны с изготовлением каркасов с оптимальными свойствами, а также с наполнением каркасов биоактивными молекулами или лекарственными веществами. Требования, предъявляемые к трехмерным каркасам для инженерии костной ткани, включают: остеоиндуктивность и остеокондуктивность, биосовместимость, смачиваемость, достаточную пористость и механические свойства, а также способностью к биоразлажению, ангиогенезу и васкуляризации.

Мы изучили научные статьи последних 10 лет, посвященные теме костной инженерии, в которых отражено разнообразие используемых композитных материалов, их свойства и перспективы развития данного направления. Так, в качестве полимерных матриц используют как природные, так и синтетические полимеры, такие как хитозан, гиалуроновая кислота, коллаген, полимолочная кислота, поликапролактон и др. В качестве наполнителя применяют неорганические вещества: гидроксиапатит, биоактивные стекла, биокерамики. Биокерамика является подобием неорганической фазы костного внеклеточного матрикса – гидроксиапатита, а полимеры – органической фазы коллагена.

Как правило, полимеры обладают достаточной смачиваемостью для обеспечения клеточной адгезии, однако полимолочная кислота и альгинат уступают другим полимерам в этом показателе. Главный недостаток как природных, так и синтетических полимеров – низкие механические свойства по сравнению с нативной костной тканью. Этот недостаток можно устранить путем добавления неорганической фазы (наполнителей), например, гидроксиапатита или биокерамики. Что касается скорости биодеградации, коллаген имеет слишком высокую скорость деградации, в то время как поликапролактон, гидроксиапатит и биоактивная керамика – низкую. В случае поли (молочнокисло-ко-гликолевой кислоты) скорость биодеградации можно варьировать путем изменения соотношения мономеров.

Для определения свойств композита проводят ряд исследований. Так, морфологию и пористость поверхности образца изучают посредством сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), топографию и шероховатость с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Кроме того, с использованием клеток различной природы проводят тесты на цитосовместимость, биосовместимость и в некоторых случаях на определение антибактериальной активности композита. Механические свойства характеризуются модулем Юнга, прочностью на сжатие и пределом текучести. Мы проанализировали имеющиеся данные о композитах и выявили, что их механические свойства соответствуют лишь трабекулярной части кости.

Таким образом, подробное изучение структуры костной ткани, создание материалов, имитирующих состав и свойства нативной кости, привели к появлению и развитию инженерии костной ткани. Кроме того, формирование трехмерных каркасов на основе современных композитов решило ряд проблем, существующих в традиционных методах лечения костных дефектов критических размеров. Несмотря на большое количество исследований, некоторые материалы до сих пор не зарегистрированы управлением по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов FDA. Кроме того, лишь некоторые из них доходят до этапа клинических испытаний. На основе проведенного обзора мы планируем создать свой композитный материал для костной инженерии с заданными оптимальными свойствами.

Благодарность
Исследование было поддержано за счет средств программы стратегического академического лидерства "Приоритет 2030" БФУ им. И. Канта.

УДК 539.4.015

РАЗРАБОТКА СОСТАВА ТЕРМОРЕАКТИВНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НОВОГО ВЫСОКОПРОЧНОГО СФЕРОПЛАСТИКА В ПЕРСПЕКТИВНЫХ ИЗДЕЛИЯХ МОРСКОЙ ТЕХНИКИ

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

Ключевые слова: эпоксидное связующее, эпоксидная смола, ангидридный отвердитель, сферопластик, модификатор, полимерные композиционные материалы, прочность.

В настоящее время сферопластики применяются в различных отраслях промышленности, особенно в судостроении. По данным АО «ЦКБ МТ «Рубин» и АО «СПМБМ «Малахит», актуальной и важной проблемой является разработка высокопрочного сферопластика для перспективных изделий морской техники. К таким сферопластикам предъявляются новые требования: прочность на сжатие не менее 130 МПа и плотность не более 0,69 г/см^3. Использующиеся на сегодняшний день сферопластики не обеспечивают работоспособность перспективных заказов.

Сферопластик – это полимерный композиционный материал (ПКМ), состоящий из полимерного связующего на основе эпоксидной или полиэфирной смол и мелкодисперсного наполнителя, представляющего собой стеклянные полые микросферы. Обеспечение предъявляемого комплекса свойств для новых высокопрочных сферопластиков невозможно без разработки состава и технологии изготовления полимерного связующего. Оно должно реализовать получение заданных физико-механических свойств и сочетание технологических характеристик, без которых получение готового материала и изделия в целом невозможно.

Цель настоящей работы – разработка состава полимерного связующего и исследование влияния его компонентов на технологичность материала и физико-механические свойства для изготовления высокопрочных сферопластиков в перспективной морской технике.

Наибольшее распространение для ответственных изделий получили эпоксидные связующие, сочетающие в себе высокую прочность и технологичность. По этой причине в качестве базовых компонентов связующего приняты эпоксидная смола на основе 5,5,диэтил-4,4 диаминодифенилметан (ДЭДАДФМ), отвечающая за эксплуатационные свойства ПКМ, и изометилтетрагидрофталевый ангидрид (изо-МТГФА)- отвердитель горячего отверждения, обеспечивающий его высокие прочностные свойства при низкой плотности. Был произведен стехиометрический расчет соотношения ДЭДАДФМ к изо-МГТФА – 1:1,5. Исходя из полученного теоретического соотношения, для проведения исследований были подготовлены следующие составы (ДЭДАДФМ/изо-МГТФА): 1:0,5; 1:0,75; 1:0,8; 1:1; 1:1,2. Состав с соотношением 1:1,2 отверждался при комнатной температуре. Добавление большего количества изо-МГТФА в связующее могло привести к неконтролируемому саморазогреву последнего, поэтому составы с большим количеством отвердителя не изготавливались.

Из полученных составов были изготовлены опытные образцы. Образцы с соотношениями ДЭДАДФМ/изо-МТГФА 1:1 и 1:1,2 хрупко разрушались уже при изготовлении. По этой причине было исследовано влияние добавления модификатора на технологичность связующего. Был выбран полимерный модификатор – ароматический аминный отвердитель, обеспечивающий структурное преобразование связующего. В настоящей работе показано, что применение 3% по массе такого модификатора в связующем позволяет увеличить сопротивление к хрупкому разрушению и повысить технологичность материала.

Исследовано влияние 3% модификатора в связующем на его модуль упругости и кинетику процесса отверждения. Методом динамического механического анализа (ДМА) установлено, что с увеличением содержания изо-МТГФА модуль упругости связующего увеличился с 2700 МПа до 4000 МПа, что увеличивает его жесткость. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) установлено, что скорость изготовлении литьевого сферопластика (степень конверсии не более 15%) уменьшается в 2 раза, а полное время отверждения связующего в 12 раз при 60°С. Результаты механических испытаний связующего на одноосное сжатие при различных соотношениях ДЭДАДФМ к изо-МТГФА – 1:0,5; 1:0,75; 1:0,8; 1:1; 1:1,2 – показали, что наиболее высокие показатели по прочности были получены при соотношении 1:1, составившие в среднем 159 МПа. Установлено, что добавление 3% модификатора при соотношении 1:1 ДЭДАДФМ к изо-МТГФА не приводит к падению прочности.

Таким образом, разработан и научно обоснован состав связующего (масс.%) – 97% ДЭДАДФМ и изо-МТГФА в соотношении 1:1 и 3% модификатора – обеспечивающий хорошую технологичность материала и высокое временное сопротивление 159 МПа при испытании на сжатие, что позволяет применить его для изготовления нового высокопрочного сферопластика в опытных моделях морской техники.

УДК 546.05, 543.4, 548.3, 617.3

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ КИСЛОТЫ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КАРБОНАТГИДРОКСИАПАТИТА

Герк С.А., Голованова О.А.

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского

E-mail:gerksa_11@mail.ru

Ключевые слова: апатит, гиалуроновая кислота, костная ткань, композиты, биоактивность.

Применение природных и синтетических полимеров при разработке костно-пластических трансплантатов позволяет создавать органо-минеральные композиты с заданным уровнем биосовместимости. В работе выполнен биомиметический синтез материалов из прототипов синовиальной жидкости человека (синовии) в присутствии высокомолекулярной гиалуроновой кислоты, исследована их структура, морфология и свойства.

Установлено, что наличие полисахарида (от 0 до 2 г/л) в модельном растворе не влияет на фазовый состав образцов, а приводит к изменению степени кристалличности карбонатгидроксиапатита (КГА). Размеры кристаллитов сравнимы с величиной кристаллитов биоапатита костной ткани (~10-20 нм). Отмечено ингибирование роста кристаллов при средней концентрации полисахарида в растворе. В вязких средах образуются композиты, в кристаллической решетке которых отмечается сужение элементарной ячейки вдоль оси *a*, как следствие уменьшение ее объема. Это свидетельствует о замещении карбонат-ионами фосфатных тетраэдров в структуре апатита по А по Б-механизму (Б-тип: $Ca^{2+} + 2PO_4^{3-} = V_{Ca} + 2CO_3^{2-}$), что сказывается на форме образующихся кристаллов: вытянутая вдоль оси игла «сплющивается» до пластины, схожей с морфологией биогенного апатита. Такие порошки содержат в составе больше полисахарида, молекулы которого более прочно связаны с неорганической компонентой.

Исследование текстуры и морфологии образцов проведено методами БЭТ, сканирующей и оптической микроскопии. Показано, что достоинством композитов КГА-ВГК является их развитая удельная поверхность. Присутствие полисахарида в модельной среде приводит к формированию порошков, площади удельной поверхности которых меньше всего лишь на 5-14 $м^2/г$ величины чистого КГА. За счет наличия большого количества карбоксильных групп ВГК является анионным линейным полисахаридом и высоко гидрофильна. В связи с чем, не смотря на снижение скорости диффузионных процессов в вязкой среде, на поверхности полисахарида активно концентрируются из раствора положительные катионы Na^+, K^+, Mg^{2+} и Ca^{2+}. Причем из раствора содержащего менее 1,5 г/л ВГК образуются осадки с меньшей удельной поверхностью. В высоковязких средах (≥ 2 г/л) получаются композиты КГА-ВГК с более развитой поверхностью.

Изучение термических свойств показало, что на разложение композитов КГА-ВГК затрачивается больше энергии. Образец с максимальным количеством полисахарида содержит больше всего структурной воды и карбонат-ионов, при этом минеральная компонента связана более прочно с органической матрицей.

Для установления закономерностей адсорбции гиалуроновой кислоты на поверхности твердой фазы КГА проведен адсорбционный эксперимент. Установлено, адсорбция ВГК при pH = 7,4 имеет хорошую корреляцию в линейных координатах модели Фрейндлиха, характеризующей механизм полимолекулярного адсорбционного взаимодействия. Показана, что поверхность синтезированного нестехиометричного кальцийдефицитного КГА неоднородна, имеет зародыши для последующей кристаллизации, между адсорбированными частицами существуют латеральные взаимодействия и водородные связи.

Для моделирования пассивной и активной фаз резорбции материалов в организме человека проведено их растворение в изотоническом растворе 0.9 %–ного NaCl (pH ≈ 7,4) и ацетатном буфере (pH = 5.5). Резорбируемость порошков в двух растворителях, полученных из среды с содержанием ≤1,5 г/л ВГК возрастает в 3-5 раз. Растворимость образцов КГА-ВГК (>1,5 г/л), в которых молекулы более прочно связаны с КГА, в 0,9 % растворе NaCl близка к таковой для «чистой» фазы КГА, а в ацетатном буферном растворе уменьшается в 2 раза.

Таким образом, путем вариации ВГК в модельном растворе, получены порошки на основе КГА близкие по составу и кристаллохимическим характеристикам к костному апатиту с развитой удельной поверхностью. Установлено, что в зависимости от содержания ВГК в составе образцов изменяется степень кристалличности апатита, размеры его кристаллов, растворимость и термические свойства композитов. Полученные биоорганические композиты перспективны в качестве материалов, стимулирующих остеинтеграцию при замещении костных дефектов.

Таким образом, композиты на основе ВГК в целом обладают развитой поверхностью, что указывает на их перспективное применение в качестве материалов, стимулирующих остеинтеграцию при замещении костных дефектов.

УДК 541

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСЕЙ ЭЛЕМЕНТОВ В ЦИС-БУТАДИЕНОВЫХ КАУЧУКАХ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ АНАЛИЗА

Гилфанова Л.И., Латыпова З.Г., Темникова Е.В.
ПАО Нижнекамскнефтехим
E-mail: temnikovaev@nknh.sibur.ru

Ключевые слова: бутадиеновый каучук, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, масс-спектрометрия, пробоподготовка.

В химических лабораториях определение содержания примесей элементов в синтетических каучуках широко востребовано. Это обусловлено тем, что повышенное содержание металлов (железа, марганца, меди, кобальта, титана, свинца), а также их совместное присутствие ускоряют процессы окисления в каучуках и ухудшают их свойства. С другой стороны, ПДК металлов и их соединений входят в общие санитарно-гигиенические требования (ГОСТ 12.1.005). Поэтому содержание вредных элементов контролируют не только в готовой продукции, но и в процессе производства каучуков. В общем случае анализ каучуков из-за их физического состояния представляет собой особую задачу и требует привлечения различных методов. Наиболее перспективными методами являются атомно-эмиссионный анализ с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП). Вследствие дороговизны указанных приборов, к анализу каучуков привлекают и атомно-эмиссионную спектроскопию с дугой переменного тока (ДАЭС), позволяющей проводить исследования твердых образцов. Данные методы отличаются пробоподготовкой, но позволяют одновременно проводить многоэлементный анализ в широком диапазоне концентраций, с низкими пределами обнаружения и высокой воспроизводимостью результатов. При сравнении результатов, полученных разными методами, тем более в отсутствие стандартных образцов каучуков, возникает вопрос об их правильности. Значительные погрешности в любом химическом анализе наравне с пробоотбором вносит процедура пробоподготовки. Наиболее надежной и эффективной считают подготовку проб в закрытых герметичных реакционных объемах, например, с микроволновым излучением. Тем не менее, при тщательном проведении экспериментов путем мокрого и сухого озоления можно добиться высокой точности и воспроизводимости результатов.

В представленной работе описаны результаты анализов примесей металлов в стереорегулярных бутадиеновых каучуках, полученных тремя методами измерений: МС-ИСП, АЭС-ИСП и ДАЭС. При этом использовались разные способы пробоподготовки. В первом случае применялась микроволновая система разложения, во втором случае - мокрое озоление и в третьем – сухое озоление. Для проведения количественных измерений приборы были градуированы и установлены линейные зависимости. Для микроволнового разложения проб применялись следующие условия: азотная кислота, температура 140°С, мощность микроволнового излучения 300 Вт. Пробоподготовка в виде мокрого озоления заключалась в разложении каучука путем минерализации и сжигании органического остатка, растворении пробы в кислотах. В случае ДАЭС образец каучука сжигали в фарфоровой чашке, смешивали с буфером и помещали в графитовый электрод. Далее, проводили измерение интенсивности излучения на спектрометрах в широком диапазоне длин волн. В качестве объектов исследования использовали стереорегулярные бутадиеновые каучуки с высоким содержанием цис-1,4-звеньев. В результате исследований тремя методами сделаны выводы о влиянии пробоподготовки и характеристики элементов.

В результате исследований установлено, что, несмотря на разные способы пробоподготовки, методы АЭС-ИСП и МС-ИСП дают наиболее близкие и воспроизводимые результаты определений. Метод ДАЭС имеет заниженные значения содержания элементов при высокой температуре вследствие сухого озоления и потери части элементов. Преимуществом метода ДАЭС является возможность определения содержания кремния в каучуках.

Благодарность
Авторы признательны коллегам ООО НИОСТ ПАО «СИБУР» (г. Томск) Е.С. Новиковой, Е.В. Андрееву, Д.Е. Бабенкову за проведение измерений бутадиеновых каучуков методом МС-ИСП.

УДК 677.499

ИННОВАЦИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ СОЗДАНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УМНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Гладков С.В.[1], Цобкалло Е.С.[1], Тихомиров А.Ф.[2]

[1]Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

[2]Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

E-mail: sgladkov@bk.ru

Ключевые слова: инновационный потенциал, «умные» композиционные полимерные материалы, трансэнергопластики, инновационный процесс.

Инновационный потенциал разработок в области полимерных композиционных материалов, в частности волокнистых трансэнергопластиков**,** трудно переоценить. Практически любая из традиционных промышленных отраслей и почти все «новые» отрасли связывают свое будущее с использованием новых, уникальных по своим характеристикам традиционные материалов. Однако инновационный потенциал не существует сам по себе – его нужно рассматривать применительно к конкретной ситуации с учетом роли субъектов, участвующих в конкретных стадиях инновационного процесса. К ним относятся следующие группы участников этого процесса: государство и крупные корпорации; предприятия различных отраслей; субъекты малого и среднего бизнеса (МСБ).

Для того, чтобы инновации работали и их потенциал реализовывался, каждому из субъектов инновационного процесса необходимо занять «нишу», позволяющую максимально эффективно реализовать свой инвестиционный потенциал. Очевидно, что финансирование фундаментальных исследований под силу только самым крупным институциональным игрокам (государству и крупным корпорациями), инженерные «улучшения» научных открытий и изобретений в форме НИОКР, ноу-хау, наряду с внедрением более эффективных методов коммерциализации - удел других участников процесса, в том числе субъектов МСБ. Правильное позиционирование участников позволит достичь конкретных практических результатов. На примере волокнистых композиционных материалов (ВКМ) можно выделить следующие этапы разработки и использования инноваций:

1) Этап фундаментальные исследования. Формирование исходной базы для инноваций – например, поиск оптимальных компонентов для полимерной матрицы и ее наполнителей нового ВКМ. Это этап фундаментальных исследований, когда важнейшая роль с точки зрения поддержания инноваций принадлежит государству и крупным корпорациям. Роль индивидуальных участников, а именно, ученых, занимающиеся фундаментальными научными исследованиями, выходят здесь на первое место

2) Процесс разработки и создания конкретных вариантов материалов (в нашем случае – композитного волокна и/или пленки) с заданными техническими характеристиками. Параллельно могут осуществляться дополнительные прикладные исследования, в том числе, например, направленные на выявление оптимальных соотношений матрицы и наполнителей**.** Хотя это все еще требует значительных затрат ресурсов, лидерство постепенно переходит к практикам, улучшающим свойства материала и конкретного оборудования, связанного с технологическими процессами. На данном этапе полученный продукт - будет являться «сырьем» для последующего этапа инновационного процесса.

3) Проектирование конкретных изделий. Из продуктов предыдущего этапа формируется своеобразная сырьевая база - композитные нити с различными характеристиками. На этой основе и разрабатываются новые изделия (ткани, нетканые материалы и пр.) и определяются сферы их коммерческого использования. Роль институциональных участников с большим временным и финансовым ресурсами (в первую очередь государства) уходит на второй план, уступая место крупным, средним и малым компаниям.

4) Этап промышленного изготовления композитных (многослойных, сложносоставных) материалов на основе тканного сырья, полученного на предыдущем этапе. Для нужд конкретного заказчика либо исходя из статистики коммерческого спроса на данную позицию, изготавливают готовые изделия с заданными свойствами (антистатическими, электро- и теплопроводящими, экранирующими и т.п.). Тенденции предыдущего этапа по снижению роли крупных институциональных участников и возрастанию роли все более мелких сохраняется.

5) Этап изготовления мелкосерийного / штучного производства изделий под нужды конкретного заказчика. На этом этапе полученное ранее сырье в виде композитных материалов со специально заданными свойствами используется для изготовления конкретных изделий. При этом роль малого и среднего бизнеса становится ключевой – специальные свойства получаемых материалов, их уникальность требует нахождения более узких ниш потенциального использования.

Правильное позиционирование дает возможность каждому конкретному субъекту хозяйственной практики максимизировать свой инновационный потенциал, а значит подтвердить актуальность инновационной разработки ее внедрением.

УДК 543.55

ИМПЕДИМЕТРИЧЕСКИЙ ДНК-СЕНСОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭПИРУБИЦИНА НА ОСНОВЕ ПОЛИТИОНИНА, ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗОВАННОГО ИЗ СРЕДЫ ГЛУБОКОГО ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

Гойда А.И.

Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: a.goida@mail.ru

Ключевые слова: электрополимеризация, ДНК-сенсоры, вольтамперометрия, политионин, глубокий эвтектический растворитель, эпирубицин.

В последние годы большое внимание уделяется глубоким эвтектическим растворителям и возможности их применения в аналитической химии в качестве альтернативы обычным растворителям благодаря их уникальным свойствам, простоте приготовления, низкой токсичности и стоимости. Особое внимание уделяется обсуждению практического применения ГЭР в биоанализе. ДНК-сенсоры представляют собой разновидность биосенсоров, включающих в качестве биохимического компонента дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК). Молекула ДНК играет роль биорецептора, способного специфически взаимодействовать с различными биомолекулами и низкомолекулярными соединениями, в том числе с интеркаляторами. Эпирубицин относится к классу антрациклиновых антибиотиков, которые обладают противоопухолевой активностью, и применяется в химиотерапии рака. Данный препарат оказывает антимитотическое и антипролиферативное действие. Механизм действия эпирубицина заключается в его способности образовывать комплекс с ДНК путём интеркаляции между нуклеотидными парами, тем самым подавляя синтез и функционирование ДНК. Препарат обладает выраженными побочными действиями со стороны различных функциональных систем организма человека (кардитоксичность, тошнота, аллопеция, миелосупрессия, микозит). Это обусловливает необхо-димость тщательного контроля и, возможно, коррекции требуемой для пациента дозы препарата в период терапии. На сегодняшний день эпирубицин определяют с помощью различных физико-химических методов, например ВЭЖХ. Для методов хроматографии характерна высокая стоимость анализа, сложная и долгая пробоподготовка, высокие требования к чистоте реактивов, наличие высококвалифицированного персонала. Электрохимические методы анализа не уступают хроматографиическим методам в чувствительности анализа, но при этом являются более доступными, недорогими и экспрессными.

В данной работе были получены и рассмотрены свойства нового модифицирующего покрытия на основе политионина, электрополимеризованного из среды глубокого эвтектического растворителя на поверхности печатного углеродсодержащего электрода (ПУЭ) с целью создания нового импедиметрического ДНК-сенсора для определения эпирубицина. Компонентами смеси ГЭР выступали глюкоза, моногидрат лимонной кислоты и вода в молярном соотношении 1:1:6, в качестве мономера был использован тионина ацетат – краситель фенотиазинового ряда. Для приготовления ГЭР с тионином компоненты смешивали и подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 минут. Концентрация тионина в среде для электрополимеризации составляла 0.1 М. Свойства тионина, электрополимеризованного из среды ГЭР, сравнивали с полимерным покрытием, полученным электрополимеризацией из водной среды. Проведена оценка стабильности и электрохимических параметров полученных покрытий электрополимеризованного тионина при нанесении его из водной среды и среды ГЭР.

Для создания ДНК-сенсора на основе политионина, синтезированного из среды ГЭР, использовали коммерчески доступную ДНК из молок лосося и тимуса теленка, различающиеся средней молекулярной массой и длиной цепи. На рабочую поверхность электрода, модифицированного политионином, капельно наносили 2 мкл соответствующего раствора ДНК с концентрацией 1мг/мл, высушивали на воздухе или инкубировали в течение 20 минут. Сигналом служило изменение величины окислительно-восстановительных пиков политионина. Инкубирование раствора ДНК из молок лосося на поверхности электрода оказывало бо̀льшее влияние по сравнению с ДНК тимуса теленка. Метод спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) использовали для установления специфического взаимодействия низкомолекулярной ДНК из молок лосося с антрациклиновым препаратом цитостатического действия эпирубицином. Измерения СЭИ проводились в присутствии 0.01 М эквимолярной смеси ферро/феррицианидов калия в 0.1 М HEPES + 0.03 М NaCl, pH=7.0. В качестве электрохимического параметра СЭИ для определения эпирубицина было выбрано сопротивление переноса заряда Rp. Оптимальное время инкубирования эпирубицина – 10 минут. Для получения градуировочной зависимости концентрацию эпирубицина варьировали в пределах от 100 нМ до 500 мкМ. Сенсор оказался чувствительным к определению эпирубицина в линейном диапазоне концентраций от 1 мкМ до 100 мкМ, предел обнаружения препарата составил 500 нМ. Анализ модельных и реальных биологических образцов показал удовлетворительные результаты при определении эпирубицина. Реальный образец человеческой слюны и раствор Рингера-Локка, имитирующий электролиты плазмы крови, для нивелирования мешающего влияния матрицы следовало разбавлять в объемном соотношении 1:1 рабочим буферным раствором. Раствор бычьего сывороточного альбумина, модельный раствор искусственной мочи и реальный образец человеческой урины не оказывали влияния на сигнал сенсора.

Благодарность

Исследования выполнены при поддержке гранта РНФ 23-13-00163.

УДК 544.7

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АНИЗОТРОПНЫХ И ИЗОТРОПНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Голубков С.С.[1,2], Беляева А.А.[2,3], Морозова С.М.[1, 2]

[1]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несменяова РАН

[2]Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана

[3]Институт физиологически активных соединений РАН

e-mail: GolSerg97@yandex.ru

Ключевые слова: полимерные наночастицы, коллоидное гелеобразование, фторполимеры, фрактальная размерность.

Коллоидные гели на основе наночастиц (НЧ) востребованы для применения в биомедицине, косметической и пищевой промышленности. Их механические и реологические свойства, размер и форму пор геля можно регулировать изменяя соотношение компонентов. Было показано, что коллоидные гели на основе нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) вследствие ее анизотропной формы имеют фибриллярную структуру, в то время как коллоидные гели на основе изотропных частиц, например, латексов, имеют структуру фрактальной сетки. В данной работе исследуется структурный переход от фибриллярных структур к кластерам в гелях на основе смеси изотропных и анизотропных частиц. Для количественного описания структур используется величина фрактальной размерности, позволяющая сделать предположение о механизме гелеобразования.

В качестве анизотропной компоненты были использована коммерчески доступная НКЦ, полученная кислотным гидролизом микрокристаллической целлюлозы, а в качестве изотропных НЧ использовали синтезированные нами положительно и отрицательно заряженные латексы на основе 1H,1H,5H-октафторпентил метакрилата (Flu). Выбор мономера обусловлен уникальными свойствами фторсодержащих полимеров: гидрофобность и оптическая прозрачность. Латекс был получен методом радикальной полимеризации в эмульсии и имел следующие характеристики: радиус частиц – 22 нм, полидисперсность – 1,11, ζ-потенциал -77 мВ для отрицательно заряженного латекса. Для положительно заряженного латекса: радиус частиц – 18 нм, полидисперсность 1,08 и ζ-потенциал 67 мВ.

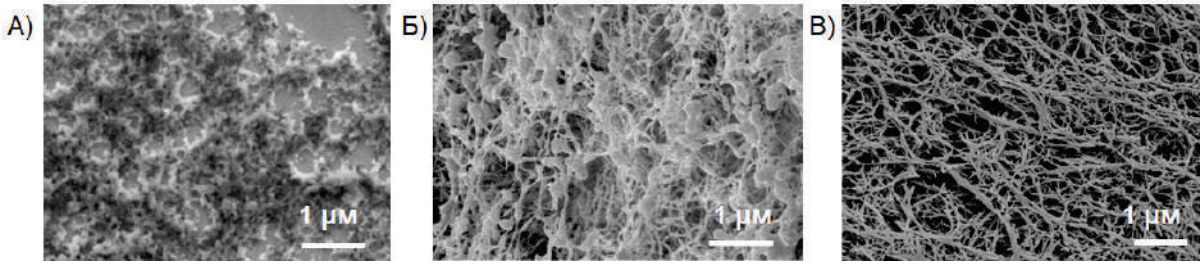


Рисунок 1. СЭМ-изображение внутренней структуры геля на основе изотропных частиц (А), смеси изотропных и анизотропных частиц (Б) и анизотропных частиц (В)

Для исследования в первую очередь были получены гели из индивидуальных частиц НКЦ и латекса и исследовали их структуру и свойства (Рис. 1). Далее для изучения переходного состояния были получены гели из НКЦ и положительно заряженного латекса и гели из смеси НКЦ с отрицательно заряженным латексом с различным соотношением компонентов. Изучались реологические свойства гелей и было показано, что все они проявляют тиксотропные свойства, т.е их вязкость снижается с увеличением скорости сдвига. Внутренняя структура материалов изучалась с применением сканирующей электронной микроскопии и нанотомографического сканирования предварительно лиофилизованных образцов.

Для всех материалов была определена фрактальная размерность методом малоуглового рентгеновского рассеяния (Курчатовский Источник Синхротронного Излучения) и показано, что она лежит в пределах от 2,1 до 2,7 ед., из чего следует вывод о реализации реакционно-ограниченного механизма гелеобразования.

Благодарность

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

УДК 678.5+615.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПАВ

Гомзяк В.И.[1,2], Ковтун И.Д.[2], Романенко Г.А.[2] ,Чвалун С.Н.[1,2]

[1]НИЦ «Курчатовский институт»

[2]МИРЭА - Российский технологический университет

E-mail: vgomzyak@gmail.com

Ключевые слова: биоразлагаемые полимеры, гетерофазная полимеризация, полистирол, ПАВ.

Одной из современных тенденций химии высокомолекулярных соединений является исследование макромолекул нелинейной топологии: дендримерам, многолучевым звездам, полимерным щеткам, сверхразветвленным полимерам, характеризующимся высокой плотностью мономерных звеньев на единицу объема. Сегодня все большее значение приобретают сверхразветвленные полимеры, существенно отличающиеся от линейных, звездообразных и сшитых аналогов. Как правило, сверхразветвленные полимеры имеют пространственно незагруженное ядро, а также большое количество свободных функциональных групп, расположенных в поверхностном слое. Это делает их уникальными материалами и обеспечивает широкую область применения, включая направленную доставку лекарственных препаратов. Перспективной областью применения такого типа веществ является использование их в качестве новых экологически безопасных поверхностно-активных веществ (ПАВ), например, в гетерофазной полимеризации виниловых мономеров, с целью получения полимерных суспензий, используемых в биотехнологии и медицине.

В работе показано, что нерастворимые в воде биоразлагаемые полиэфирполиолы Boltorn и полученные на его основе сополимеры с лактидом и этиленоксидом, образуют прямые эмульсии типа «масло в воде» и формируют прочные межфазные адсорбционные слои на поверхности капель мономера и на поверхности полимерно-мономерных частиц, обеспечивающие устойчивость и узкое распределение частиц по размерам. Эти свойства обусловлены тем, что данные соединения растворимы в мономере, несовместимы с образующимся полимером, обладают высокой поверхностной активностью на границе «мономерный раствор ПАВ - вода». Продемонстрировано участие полимера, образующегося в межфазном адсорбционном слое, в формировании структурно-механического барьера стабильности. Показана возможность получения прямым синтезом полимерных суспензий с диаметрами от 0.1 до 1.7 мкм с узким распределением по размерам в присутствии полиэфирполиола Boltorn и его сополимеров с лактидом и этиленоксидом.

УДК 678

ВЛИЯНИЕ СОЧЕТАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ И ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ АЛЮМИНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ И АДГЕЗИЮ С ТЕРМОПЛАСТИЧНЫМ ПОЛИУРЕТАНОМ

Гончаренко Д.В., Бобрынина Е.В., Мамаев Н.Н., Ларионова Т.В.
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
E-mail: honcharenkodmitry@gmail.com

Ключевые слова: адгезия, физико-химическая обработка поверхности, металл-полимерный слоистый композиционный материал, термоэластопласт, атомно-силовая микроскопия.

Металл-полимерные слоистые композиционные материалы (МПС), состоящие из чередующихся слоев металла и полимера (или препрега), получили широкое применение в авиации в качестве конструкционного материала. Такая структура обеспечивает значительное снижение скорости роста трещин. На границах раздела происходит рассеивание энергии, благодаря чему осложняется зарождение трещины в последующих слоях. Кроме того, рассеивание приводит к сильному гашению вибраций. Наибольший вклад в физико-механические свойства слоистых композитов вносят две основные составляющие: свойства его отдельных компонентов и адгезия между ними. Для увеличения адгезии применяются различные методы обработки поверхности, в том числе: механическая, химическая и электрохимическая, а также плазменная или лазерная. Несмотря на большое разнообразие применяемых методов, использование одного типа обработки не позволяет получить высокое значение адгезионной прочности и потому используется сочетание нескольких различных методов, например, - пескоструйная обработка с последующим химическим травлением. Однако, на сегодняшний день, нет достоверных экспериментальных данных, позволяющих оценить точный вклад каждого метода и наличие синергетического эффекта их сочетания на адгезионную прочность.

Образцы изготавливались из алюминиевого сплава Д16АМ толщиной 0.5 мм и термопластичного полиуретана (ООО «НПФ «Витур») толщиной 0,1 мм методом горячего прессования, в виде соединений внахлест, с перекрытием 10х10 мм. Поверхность алюминия была обработана различными физико-химическими методами: травление в NaOH; обработка лазерным гравером (лазерная); травление в Fe_2SO_4 с последующей обработкой лазером («травление + лазер»); и наоборот - «лазер + травление». Характеризация поверхности проводилась с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ) Nanosurf FlexAFM в динамическом режиме. Механические испытания на сдвиговую прочность проводились на разрывной машине Zwick//Roell Z050 с постоянной скоростью перемещения траверсы 1 мм/мин.

В результате исследования поверхности образцов методом АСМ определялось отношение фактической площади поверхности к размеру проекции (область сканирования). Затем полученные данные по сдвиговой прочности адгезионного соединения нормировались на отношение площадей, в результате чего определялось истинное значение адгезионной прочности. После обработки полученных экспериментальны данных было установлено, что лазерная обработка, приводя к увеличению фактической площади поверхности, не увеличивает значение истинной адгезионной прочности на контакте металл-полимер. При этом травление алюминия приводит к незначительному росту истинного значения адгезии (приблизительно на 10%), что связанно с образованием химически активных групп на поверхности металла. Наибольший интерес представляет сочетание двух типов обработки, так как при этом наблюдается увеличение истиной адгезии на 25% и 30% для образцов «лазер + травление» и «травление + лазер» соответственно, по сравнению с необработанным алюминием. Несмотря на то, что различные последовательности обработок оказывают незначительное влияние, мы видим, что, в целом, их сочетание приводит к синергетическому эффекту и позволяет выбрать наилучшую стратегию подготовки поверхности металла для получения композитов с высокими физико-механическими свойствами.

Благодарности
Исследование выполнено в рамках гранта Президента Российской Федерации МК-1579.2022.4.

УДК 678.7:541.6

МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА

Горбачев С.А.[1,2], **Зуев В.В.**[1]

[1]*Национальный Университет ИТМО*

[2]*Военно-медицинская Академия им. С.М.Кирова*

E-mail: stas89755@mail.ru

Ключевые слова: уретаны, димеры, олигомеры, линейные, гребнеобразные, звездообразные, “click chemistry”, водородные связи, смектический мезоморфизм.

Жидкокристаллические (ЖК) полимерные системы являются обширным классом новых материалов. Интерес к жидкокристаллическим олигомерам основан на возможности создания конструкционных материалов, а также на возможности использования их в качестве модельных систем для понимания более сложноустроенных жидкокристаллических полимеров и биологических соединений. В данной работе получен набор ЖК-олигомеров с на основе адамантана. Мезоморфные свойства и структуры были исследованы в ходе ИК, ЯМР, ДСК и поляризационной оптической микроскопии.

Жидкокристаллические полимерные системы являются обширным классом новых материалов. Синтез ЖК-олигомеров в соответствии с теоретическим рассмотрением Flory позволяет моделировать поведение сложноустроенных жк-полимеров. Для синтеза ЖК-олигомеров был выбран адамантам, который часто используется в органическом синтезе как структурный элемент для задания различной ориентации в пространстве.

В данной работе был получен набор ЖК-олигомеров на основе адамантана. Мезоморфные свойства полученных ЖК-олигомеров были исследованы методами ИК, ЯМР спектроскопии, ДСК и поляризационной оптической микроскопии. На мезоморфные свойства решающие влияние оказало количество мезогенных групп. Показано, что сложное смектическое состояние формируется при наличии двух или трех мезогенных групп. На рис. 1 показано ЖК-соединение с тремя мезогенными группами.

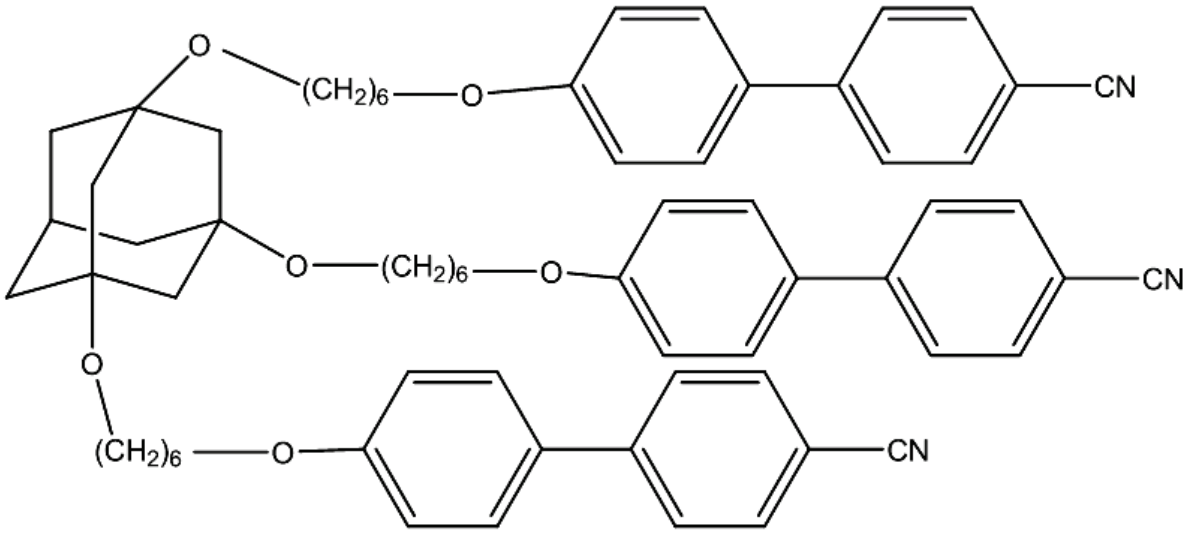


Рисунок 1. Схема ЖК-олигомера на основе адамантана

Синтезирован набор ЖК-олигомеров на основе адамантана. Исследованы мезоморфные свойства и формирование ЖК-состояния полученных соединений.

УДК 691.175.664

СОЗДАНИЕ АДАПТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИУРЕТАНОВ И ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИН С РЕГУЛИРУЕМЫМ МЕХАНИЧЕСКИМ И ТЕРМИЧЕСКИМ ПОВЕДЕНИЕМ

Горбунова М.А.[1,2], Анохин Д.В.[1,2], Лесничая В.А.[2], Альянова Е.Е.[2], Шухардин Д.М. [2], Иванов Д.А.[1,2]

[1] Национальный исследовательский технологический университет МИСИС

[2]Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН

E-mail: mflute2008@yandex.ru

Ключевые слова: термопластичные полиуретаны, полиуретанмочевины, структура, кристаллизация, эффект памяти формы, фазовое-разделение, ДСК, рентгено-структурный анализ, ИК-спектроскопия.

Полимеры с эффектом памяти формы привлекли большое внимание исследователей благодаря способности принимать одну или несколько временных форм и восстанавливать свою первоначальную форму (или другие временные формы) под действием внешних факторов. В настоящее время исследовательский интерес сосредоточен на разработку сегментированных полиуретановых (ТПУ) и полиуретанмочевинных (ТПУМ) термопластичных эластомеров нового поколения для создания адаптивных биоматериалов, реагирующих на изменение температуры с широким спектром применений в медицине и промышленности. Спектр применений обусловлен возможностью варьирования механических и релаксационных свойств за счет изменения структуры и морфологии полимера.

Подбор состава реагентов (строение и молекулярная масса олигомера, тип диизоцианатов, способ синтеза) и варьирование их соотношения является на сегодняшнее время актуальным. Благодаря наличию кристаллизующегося полиэфирного мягкого блока можно улучшить механические свойства ТПУ при температурах плавления близких к температуре человеческого тела без ущерба их деформационным свойствам. Использование алифатических удлинителей цепи (бутандиолов или диаминов) позволит регулировать механические свойства за счет варьирования образования водородных связей мочевинных и уретановых групп в жестких блоках. Введение второго кристаллизуемого полиэфирного блока позволит контролировать скорость кристаллизации и управлять силой фиксации формы и температуры переключения.

В рамках данной работы синтезированы диблочные и мультиблочные ТПУ и ТПУМ с различным составом и строением мягкого и жесткого блоков, полученных из биоразлагаемых нетоксичных гидроксилсодержащих олигомерова поли(1,4-бутиленгликоль)адипат диола (ПБА), поли-ε-капролактон диола (ПКЛ) и их смеси с равной молекулярной массой 2000 Да.

Для диблочных ТПУ на основе ПКЛ установлено влияние химической структуры диизоцианата на фазово-разделенную структуру и жесткость аморфной матрицы. Подбор диизоцианата позволяет эффективно управлять кинетикой кристаллизации в доменах мягкого блока. Это дает возможность контролировать плотность и температурное поведение сетки физических узлов, которая определяет механические свойства материала и параметры эффекта памяти формы адаптивных материалов.

Для мультиблочных ТПУМ, содержащих одновременно кристаллизующиеся блоки ПБА и ПКЛ, показано, что использование второго кристаллизующегося компонента с алифатической или ароматической границей раздела на концах полимерной цепи позволяет контролировать содержание и размеры кристаллических доменов в термоэластопластах, и управлять механическими характеристиками материалов и кинетикой их изменения.

Таким образом, изменение строения мягких и жестких блоков позволило контролировать температуру переключения, степень кристалличности, а также релаксационные и механические свойства. Разработан способ управления фазово-разделенной структурой, что позволяет настраивать адаптивные свойства материала. Это важно для создания адаптивных материалов с контролируемым термическим и механическим поведением.

На основе полученных адаптивных термочувствительных полимеров разработана демонстрационная модель самозатягивающегося материала, восстанавливающего форму при температуре от 37 до 42°C с изменяемой силой фиксации.

Благодарность

Авторы благодарят Национальный университет науки и технологий МИСИС и государственную поддержку по проекту К1-2022-035 в рамках программы стратегического академического лидерства "Приоритет 2030".

УДК 677.494

МЕТОД МНОГОКАНАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ(МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ) И ПОЛИ(ε-КАПРОЛАКТОНА)

Чернова У.В., Просецкая Е.А., Лаушкина А.А., Больбасов Е.Н., Горенинский С.И.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: sig1@tpu.ru

Ключевые слова: биоразлагаемые полимеры, электроформование, тканеинжереные скаффолды.

Волокнистые материалы на основе биоразлагаемых полиэфиров широко применяются в областях регенеративной медицины и тканевой инженерии в качестве систем доставки лекарственных средств, каркасов для роста клеток, а также для временного замещения утраченных тканей. Для каждого применения разрабатываемый материал должен обладать определенным набором физико-химических и биологических характеристик (например, скорость деградации, эластичность, клеточная адгезия). Перспективным подходом к созданию волокнистых материалов с заданными характеристиками является получение композитных материалов.

Целью работы является получение композитных волокнистых материалов на основе поли(молочной кислоты) и поли(ε-капролактона) методом многоканального электроформования и исследование свойств сформированных материалов. Для формирования волокнистых материалов использовали установку многоканального электроформования с тремя независимыми каналами подачи полимерных растворов, разработанную коллективами Научно-образовательного центра Б.П. Вейнберга и Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий Томского политехнического университета. В зависимости от массового соотношения полимеров, исследована морфология, химический состав, кристаллическая структура и механические свойства полученных материалов.

Скаффолды на основе поли(молочной кислоты) и поли(ε-капролактона) были сформированы волокнами цилиндрической формы со средним диаметром 0,50±0,26 и 2,16±0,33 мкм, соответственно. При формировании композитных материалов с различным массовым соотношением компонентов, распределение диаметров их волокон изменялось в зависимости от соотношения полимеров. Согласно результатам спектроскопии в инфракрасном диапазоне, межмолекулярных взаимодействий между макромолекулами не обнаружено. Кристаллическая структура сформированных материалов была представлена аморфной фазой поли(молочной кислоты) и полукристаллическим поли(ε-капролактоном). При этом, размер кристаллитов поли(ε)-капролактона сохранялся неизменным (≈17,7±0,3 нм) вне зависимости от массового соотношения компонентов в материале. При исследовании механических характеристик сформированных материалов, с ростом содержания поли(ε-капролактона) наблюдалось увеличение относительного удлинения.

Благодарность

Работа выполнена в рамках Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030», проект № 075-15-2023-375. Модернизация установки многоканального электроформования проводилась из средств проекта Российского научного фонда № 21-73-20262.

УДК 544.476:661.183.123.2

КИНЕТИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ТОКСИНОВ ПЕКТИНОВЫМИ ПОЛИСАХАРИДАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ МЕТОДОМ КОМБИНИРОВАННОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

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

[1] Государственный университет «Дубна», НОЦ «Физхимбиофарм»

[2] ООО «МЕЗОН»

[3] Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

E-mail: gorshkova.raisa@gmail.com

Ключевые слова: пектиновые вещества, микрогель, сорбция, тяжелые металлы, токсины.

Неблагоприятная экологическая обстановка и возрастающее количество заболеваний, связанных с интоксикацией человеческого организма, обуславливают необходимость поиска и создания природных стимулчувствительных, безопасных и эффективных энтеросорбентов. Среди многообразия биополимеров, обладающих сорбционными свойствами, одними из наиболее перспективных являются пектиновые полисахариды, благодаря их способности связывать токсины, ионы тяжелых металлов и радионуклиды. Сорбционная способность пектиновых полисахаридов различного происхождения достаточно широко изучена. Традиционно считается, что способность связывать ионы тяжелых металлов зависит от степени этерификации галактуроновой кислоты (ГК). Но экспериментальные исследования зачастую указывают на гораздо более сложный механизм протекания сорбционных процессов, особенно в отношении токсинов. В связи с этим необходимо детальное изучение кинетико-термодинамических закономерностей сорбции ионов тяжелых металлов и токсинов пектиновыми полисахаридами различного происхождения.

Коэффициенты сорбции различных веществ пектиновыми полисахаридами, их термодинамические и кинетические параметры, полученные разными авторами, существенно отличаются друг от друга, даже для пектинов, идентичных по происхождению и методу получения. Одной из причин данного явления является тот факт, что ввиду конформационной неоднородности данный биополимер является гетерогенной полидисперсной системой, что значительно усложняет термодинамическое описание равновесий и кинетики сорбционного процесса. В настоящей работе методом комбинированного фракционирования были получены изолированные высокоочищенные фракции пектиновых полисахаридов, однородные по структуре, составу, молекулярно-массовым характеристикам и конформации. В качестве сырьевых источников использованы свекловичный жом, альбедо помело и корзинки подсолнечника. Из каждого объекта были получены 8 фракций полимера с сетчатой структурой – микрогеля и 8 фракций линейного – пектиновых веществ. Процесс сорбции изучен на примере ионов меди, свинца, стронция, билирубина, холевой и мочевой кислоты. Был выявлен диапазон pH, наиболее благоприятный для протекания сорбционных процессов – 3,5-6,0. Кинетика процесса была изучена при продолжительности от 1 до 120 минут в широком диапазоне температур и концентраций сорбатов. Для обработки полученных данных использованы уравнения Лэнгмюра и Фрейндлиха.

Используя экспериментальные данные зависимости сорбционной емкости от продолжительности инкубирования, оценены параметры сорбционных процессов с использованием кинетических моделей сорбции псевдо-первого и псевдо-второго порядка. Установлено, что для фракций микрогеля и пектиновых веществ, независимо от их происхождения, соответствующие процессы соответствуют обеим моделями, но, в наибольшей степени, модели псевдо-первого порядка, что свидетельствует о смешанном механизме сорбции. Значения кажущейся Ea при этом не превышают 50 кДж/моль. Установлено, что влияние температуры на сорбцию ионов тяжелых металлов и токсинов хорошо описывается линейными зависимостями в координатах Аррениуса при коэффициенте корреляции, близком к единице, что позволило оценить термодинамические параметры сорбционных процессов для изолированных чистых фракций пектиновых полисахаридов.

Сравнительными исследованиями установлено, что максимальной сорбционной емкостью обладают фракции микрогеля и пектиновых веществ с высоким содержанием звеньев галактуроновой кислоты. Они способны образовывать наиболее прочные связи с ионами тяжелых металлов и токсинами. При этом степень этерификации данных фракций не самая низкая, по сравнению с фракциями, обладающими меньшим содержанием ГК. Полученные результаты находят свое объяснение при пересчете на содержание свободной галактуроновой кислоты. При данном подходе наблюдается прямая корреляция между свободными участками ГК, сорбционной емкостью, прочностью образовавшихся связей и количеством активных центров, вне зависимости от происхождения пектинового полисахарида. Таким образом, проведенные исследования вносят вклад в изучение кинетико-термодинамических закономерностей сорбционных процессов, характерных для пектиновых полисахаридов, а также дают возможность, используя предложенный способ оценки содержания свободной галактуроновой кислоты, прогнозировать эффективность при создании новых энтеросорбентов.

УДК 691.175.5/.8

КОМПОЗИТЫ ПОЛИМЕР-ФОСФАТ КАК НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ БИОИМПЛАНТОВ

Фадеева И.В.[1], Дейнеко Д.В. [2, 3], Слукин П.В.[4], Давыдова Г.А.[5], Преображенский И.И.[2], Гостева А.Н.[6]

[1] Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН

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

[3] Лаборатория арктической минералогии и материаловедения КНЦ РАН

[4] Государственный научный центр прикладной микробиологии и биотехнологии (Роспотребнадзор)

[5] Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН

[6] Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН

E-mail: angosteva@list.ru

Ключевые слова: полигидроксибутират, брушитовый цемент, композиционный материал, антибактериальные свойства.

Композиционные материалы на основе полигидроксибутиратных (ПГБ) волокон были напечатаны методом электроспиннинга и пропитаны Zn-содержащим брушитовым цементом. Подобные материалы могут найти применение в костных имплантатах. Одним из наиболее перспективных направлений использования данного материала является его применение при восстановлении костей после сложных переломов, а также при реконструктивной хирургии челюстно-лицевой области.

Для характеризации полученных материалов применялись порошковая рентгеновская дифракция, ИК Фурье-спектроскопия и СЭМ. Выдерживание композита в растворе Рингера при температуре 37°C в течение 30 дней привело к превращению фазы брушита в апатитоподобную фазу. Это сопровождалось изменениями морфологии материала - размеры кристаллов цемента увеличились, и их форма изменилась на пластинчатую. Прочность композиционного материала на изгиб составляет 3,1-0,5 МПа.

Одним из ключевых факторов является его биологическая совместимость с тканями организма. С помощью МТТ-теста на NCTC клетках фибробластов мыши показано отсутствие цитотоксичности разработанного материала.

Поведение стволовых клеток пульпы зуба человека на поверхности композицинного материала, исследованного методом прямого контакта. Результаты исследования были аналогичны росту клеток на контроле. Это свидетельствует о том, что материал не влияет на жизнеспособность стволовых клеток.

Разработанный Zn-содержащий композиционный материал обладает антибактериальными свойствами. Это показывает полное ингибирование роста штаммов бактерий Escherichia coli и Staphylococcus aureus после 24 ч инкубации в присутствии материалов.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что разработанный материал ПГБ - брушитовый цемент не только перспективен для восстановления поврежденных костных тканей, но и обладает рядом других важных свойств, которые делают его более привлекательным для использования в медицинских целях.

УДК 678.744

ИССЛЕДОВАНИЕ ТИКСОТРОПНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ НА ОСНОВЕ АКРИИЛОВЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ И НАНОАЛМАЗНЫХ ЧАСТИЦ

Григорьев Д.В.[1], Сивцов Е.В.[2], Хоманец Е.В.[2], Успенская М.В.[1]

[1] Национальный исследовательский университет ИТМО

[2] Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

E-mail: dmitriy-get@rambler.ru

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, гидрогели, детонационные наноалмазы, осцилляционная реометрия, самовосстанавливающиеся материалы.

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) известны уже более 5000 лет, однако наибольшую популярность они нашли в 21-ом веке. ПКМ широко применяются во многих областях промышленности благодаря возможности получать уникальные сочетания свойств. В последние десятилетия одним из стремительно развивающихся направлений стало создание ПКМ медицинского назначения. Влагоудерживающие материалы – гидрогели – активно применяются в медицине и косметологии. Они представляют собой трёхмерные полиэлектролитные сетки, способные поглощать большие объёмы жидкостей. Гидрогелевые повязки могут использоваться для лечения различных повреждений кожи. Изолируя рану от внешней среды и создавая барьер для микроорганизмов, они остаются проницаемыми для кислорода. Наиболее ценными являются гидрогели, обладающие тиксотропными свойствами, способные восстанавливать свою структуру и свойства после приложенной критической нагрузки. Такие самовосстанавливающиеся материалы дают возможность вводить их путём инъекций в определенный участок тела для заполнения полости неправильной формы или для формирования покрытия на поверхности при тканевой инженерии. Кроме этого подобные материалы, наполненные определенным лекарственным веществом (ЛВ), могут стать отличным способом их доставки в опухоли или раны. Подобные перевязочные материалы на основе гидрогелей также обладают рядом преимуществ по сравнению с классическими перевязочными средствами: безболезненная смена повязки, отсутствие флуктуаций концентрации ЛВ (обеспечивают пролонгированное действие введенного в них лекарственного вещества), обезболивающий эффект благодаря прохладной поверхности.

Примером гидрогелей, используемых в медицинских целях, могут быть акриловые гидрогели. Данные материалы достаточно дешевы, обладают высокой сорбционной емкостью, могут изменять свои свойства под действием внешних факторов и не являются токсичными. Существенный минус, ограничивающий их применение – это низкие физико-механические свойства. Кроме этого данные гели не обладают собственной биологической активностью.

Более полувека назад детонационным методом были получены наноалмазные частицы. Детонационные наноалмазы (ДНА) обладают уникальной комбинацией биологически значимых свойств, которые обеспечивают им преимущество по сравнению с другими наночастицами. В сравнительном исследовании было показано, что ДНА являются наиболее биосовместимым наноразмерным материалом на основе углерода. Кроме этого ДНА обладают прооксидантным эффектом, который обуславливает антимикробную активность. На поверхности ДНА находятся различные функциональные группы, которые обеспечивают конъюгацию с макромолекулами и различными биологически-активными веществами. Благодаря этим свойствам введение ДНА в полимерную матрицу на основе акриловых гидрогелей может стать ключом к одновременному улучшению физико-механических характеристик и приданию данным материалам биологической активности.

В работе были синтезированы ПКМ на основе акриловых гидрогелей и наноалмазных частиц. Для подтверждения тиксотропных свойств полученных материалов проводилось реологическое исследование с использованием реометра MCR302 Anton-Paar. Была синтезирована серия из 7 образцов, отличающихся содержанием наполнителя (0-0,75 масс.% к сухому полимеру). В ходе эксперимента были получены зависимости динамических модулей G’ и G’’ от времени. Каждый из трех участков кривых отличался режимом воздействия (рост амплитуды – выдержка при максимальной амплитуде осцилляций – уменьшение амплитуды до первоначального значения (все при постоянной частоте 1.5 Гц)). Восстановление модуля упругости системы на третьем участке, свидетельствует о тиксотропных свойствах системы.

Также были исследованы сорбционные характеристики и кинетика набухания данных гидрогелей в различных растворителях и при разной температуре. Было показано, что с увеличением содержания ДНА в образцах, увеличивается и сорбционная емкость.

В результате были получены ПКМ на основе сополимеров акриловой кислоты с акриламидом, обладающие способностью к самовосстановлению и высокой сорбционной емкостью, что позволяет широко использовать их в медицинских целях.

УДК 541(64+515):547:39

КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ АМФИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННЫХ АКРИЛАТОВ

Григорьева А.О., Зайцев С.Д.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: alexx.grigoreva@gmail.com

Ключевые слова: фторированные полимеры, радикальная сополимеризация, амфифильные сополимеры, ОПЦ-полимеризация, контролируемая полимеризация.

В настоящее время большое число исследований проводится в области получения и модификации фторсодержащих полимеров различными методами. Удобной техникой синтеза сополимеров различного строения, в т.ч. амфифильных и функциональных полимеров со сложной архитектурой, являются методы контролируемой радикальной полимеризации, протекающей по механизму обратимой деактивации цепи. Содержание фтора и его распределение вдоль цепи определяют свойства таких материалов.

Целью данной работы является исследование закономерностей контролируемого синтеза амфифильных сополимеров различной микроструктуры на основе фторированных акрилатов методом ОПЦ полимеризации.

Исследованы закономерности гомополимеризации 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата (ОФПА) и 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилата (ГФИПА) в присутствие дибензилтритиокарбоната (БТК) и 2-циано-2-пропилдодецилтритиокарбоната (ЦПДТ) в качестве агента обратимой передачи цепи. Исследованы молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров. Структура подтверждена методами ЯМР и MALDI-TOF MS.

Изучены особенности сополимеризация ОФПА и ГФИПА с акриловой кислотой, трет-бутилакрилатом, N-винилпирролидоном, глицидилметакрилатом в присутствии низкомолекулярного (БТК или ЦПДТ) и высокомолекулярных ОПЦ агентов (рисунок 1). Получены кривые состава сополимеров, рассчитаны относительные активности мономеров различными методами. Показаны условия получения статистических и градиентных сополимеров, синтезированы узкодисперсные амфифильные блок-сополимеры ОФПА, ГФИПА и ТФПМА с различной природой гидрофильных фрагментов.

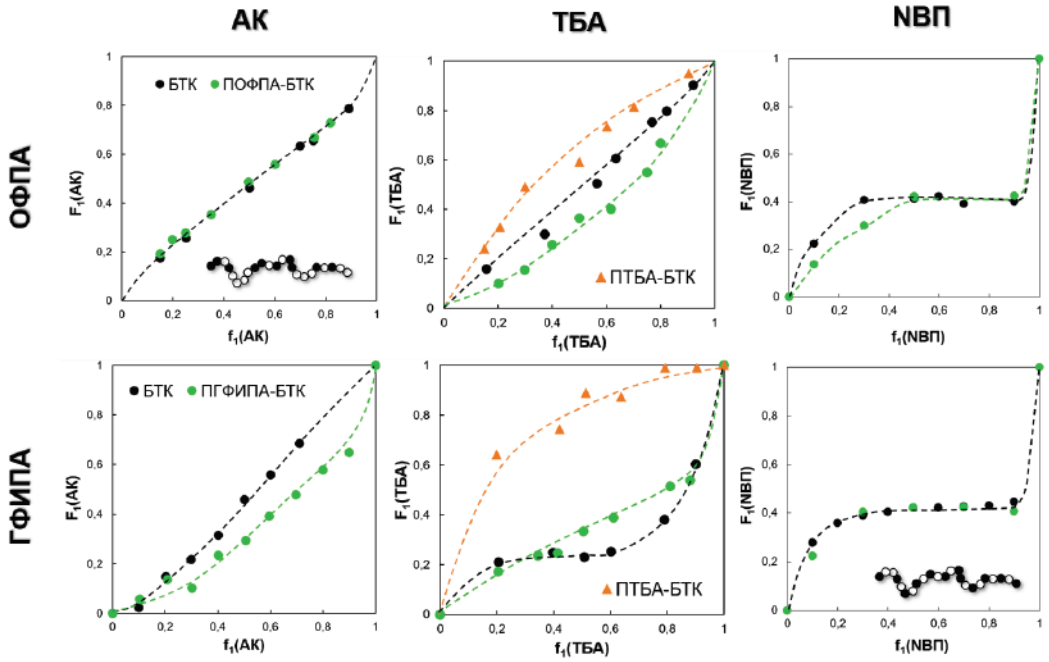


Рис. 1. Кривые состава сополимеров, полученных сополимеризацией ОФПА и ГФИПА с акрилотой кислотой, трет.бутилакрилатом, N-винилпирролидоном

УДК 544.72

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ ПРИРОДЫ НЕОРГАНИЧЕКОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Григорьева Т.А., Ситников П.А.

Институт Химии ФИЦ Коми научного центра Уральского отделения РАН

E-mail: tgrigoryeva@ugtu.net

Ключевые слова: эпоксидные полимеры, кислотно-основные центры, нанодисперсные оксиды, адгезия.

Композиционные материалы, изготовленные на основе эпоксидных полимеров, нашли применение в разных областях промышленности, потому имеется достаточно большой спектр литературных данных об исследовании их природы, строении и свойствах, а также о способах прогнозирования и варьирования их эксплуатационных характеристик. Известны разные методы изменения молекулярной архитектуры и структуры эпоксидных матриц, влияющие в итоге на прочностные, трибологические и прочие рабочие свойства готового композиционного материала: варьирование состава полимерной матрицы (подбор и соотношение компонентов), физические методы обработки, введение наполнителей. В качестве наполнителей могут использоваться и органические и неорганические соединения, достаточно распространенным является применение в качестве модифицирующей добавки нанодисперсных оксидов металлов и переходных элементов: оксидов алюминия, титана, цинка, кремния и т.д.

Несмотря на большой объем исследований в данной области, актуальным остается вопрос изучения механизмов межфазного взаимодействия между эпоксидной матрицей и наполнителем. В настоящей работе рассматривается возможность управления межфазными взаимодействиями молекул полярных олигомеров и субстрата, путем формирования модифицированных надмолекулярных структур в результате кислотно-основного взаимодействия компонентов полимерной матрицы с поверхностью нанодисперсных оксидов. Окончательной целью работы является получение корреляционной зависимости между параметрами кислотности эпоксиполимерной композиции и ее адгезионными свойствами, а также оценка возможности управления свойствами композиционных материалов путем направленного регулирования их кислотно-основной составляющей.

В настоящей работе представлены исследования модифицирующего действия оксида алюминия на свойства эпоксидного полимера (эпоксидная смола ЭД-20) в присутствии отвердителя изометилтетрагидрофталевый ангидрида. Для достижения поставленной цели выполнен ряд исследований: микроструктура образцов оксидов изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ); кислотно-основные свойства оксида оценивались путем потенциометрического титрования его суспензий при различных концентрациях фонового электролита, с последующей математической обработкой в рамках 2pK- приближения; продукты взаимодействия исследованы методами ИК-Фурье и ЯМР ^{13}C-спектроскопии; Исследование тепловых эффектов процессов взаимодействия поверхностных групп оксидов с эпоксидным соединением методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК); оценка свободной поверхностной энергии отвержденных композиций, определение работы адгезии и когезии проводилась путем измерения краевого угла смачивания тестовыми веществами с помощью оптического прибора OCA-15EC DataPhysics Instruments GmbH по методу лежащей капли, с последующей математической обработкой данных. В качестве субстратов использовались кремниевая, алюминиевая и стальная пластины.

Результаты исследований позволяют утверждать, что при введении наночастиц оксида алюминия в эпоксидный олигомер происходит измненене архитектуры его молекул с образованием новых структур обеспечивающих изменение свойств конечного композиционного материала. Важнейшую роль в механизмах взаимодействия между компонентами композитного материала играют кислотно-основные центры поверхности и оксида и эпоксидного олигомера. В связи с чем, понимание донорно-акцепторных свойств поверхности является важным аспектом при проектировании композитов: учет донорно-акцепторных взаимодействий, позволит заранее оценивать влияние наполнителей на межфазную границу, прогнозировать и регулировать такие взаимодействия, и как следствие ряд свойств композиционного материала.

УДК 615.40:54

НОВЫЕ ПОЛИМЕР-КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ УПРАВЛЯЕМОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ

Григорян И.В.[1,2], Спиридонов В.В.[1], Адельянов А.М.[1], Кокшаров Ю.А.[1,2], Потапенков К.В.[1], Таранов И.В.[2], Хомутов Г.Б.[1,2]

[1]Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
[2] Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН
E-mail: grigorian.iv19@physics.msu.ru

Ключевые слова: функциональные наноматериалы, полимерные нанокомпозиты, магнитные наночастицы, адресная доставка лекарств.

В настоящее время одной из наиболее актуальных междисциплинарных проблем на стыке биофизики, химии и медицины является создание новых эффективных систем лекарственной терапии, основанных на избирательной и целенаправленной доставке лекарственных препаратов непосредственно в определенные области организма, являющиеся целями терапевтического воздействия.

Решение этой проблемы связано с разработкой биосовместимых коллоидных средств капсулирования лекарственных препаратов, способных обеспечить управляемую адресную доставку и высвобождение лекарств в целевые области организма. При этом управление локализацией коллоидных носителей лекарственных препаратов в биологических жидких средах организма может быть обеспечено химическими, биохимическими и физическими (в частности, магнитными) воздействиями.

В данной работе представлено описание и характеризация новых коллоидных систем на основе биомиметических магниточувствительных нанокомпозитов, созданных на основе полиакриловой кислоты и биогенного полиамина. Такие полимерные комплексы перспективны в качестве переносчика как для направленной, так и для пассивной доставки лекарственных соединений непосредственно в целевую область организма для повышения эффективности их применения и понижения побочной токсичности препаратов для здоровых тканей.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 23-12-00125).

УДК 66.081.6-278

МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА СЕРЕБРА: ПОЛУЧЕНИЕ И СПОСОБНОСТЬ К РАЗДЕЛЕНИЮ ГАЗОВОЙ СМЕСИ ЭТИЛЕН/ЭТАН

Грушевенко Е.А.[1], Анохина Т.С.[1], Борисов И.Л.[1], Sadeghi M.[2], Баженов С.Д.[1]

[1] Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева

[2] Исфаханский технологический университет

E-mail:evgrushevenko@ips.ac.ru

Ключевые слова: альгинат серебра, композиционная мембрана, разделение этилен/этана, мембранный контактор газ-жидкость, мембранное газоразделение.

Разработка композиционных половолоконных мембран на основе гидрофильных природных полимеров, в частности альгинатных, представляет большой интерес для решения различных разделительных задач. В частности, возможность введения ионов серебра в альгинат натрия позволяет получить мембрану с активным переносчиком олефинов (ионы и наночастицы серебра). В рамках отчетного периода впервые разработана методика получения композиционных половолоконных мембран с селективным слоем из альгината серебра. Подтверждено включение серебра как в виде ионов, так и в виде наночастиц в матрицу альгината. Подробно представлен подход к получению альгината серебра, а также изучены его сорбционные и транспортные свойства. Полученный альгинат серебра продемонстрировал высокую сорбционную селективность в отношении этилена (селективность сорбции этилен/этан = 5 при 100 мбар). Стоит отметить повышенную селективность мембран на основе альгината серебра в процессе газоразделения смеси этилен/этан (более 100) при проницаемости этилена на уровне 500-700 GPU. Полученные газотранспортные свойства демонстрируют высокую перспективность использования мембран на основе альгината серебра для разделения смеси олефинов и парафинов. На основании разработанной методики получения селективных слоев из альгината серебра на половолоконной подложке из гидрофилизированного полипропилена были созданы мембранные модули-абсорберы, разделительные свойства которых были изучены в режиме мембранного контактора «газ-жидкость» при разделении смеси этилен/этан в присутствии раствора нитрата серебра в качестве абсорбента. Было исследовано влияние скорости течения газа и жидкости, а также концентрации абсорбента на массоперенос этилена и селективность разделения смеси. Показано, что увеличение скорости течение жидкости и газа положительно сказывается на массопереносе этилена и разделительной эффективности системы. Скорость течение жидкости и газа на уровне 6.8 мл/с позволила реализовать коэффициент массопереноса этилена на уровне 3800 GPU при селективности выделение этилена равной 20.

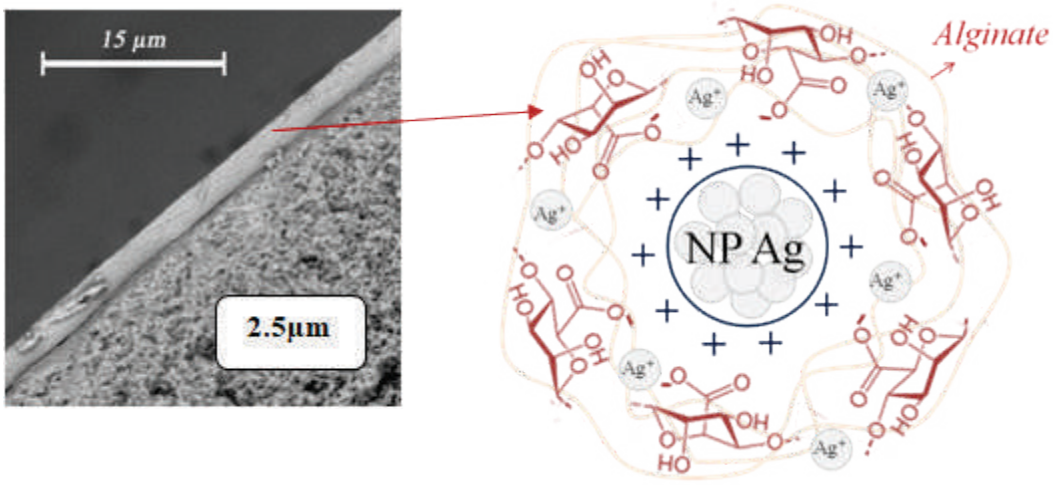


Рисунок 1. Микрофотография поперечного скола композиционной половолоконной мембраны с селективным слоем из альгината серебра и схематичное изображение включения серебра в матрицу альгината

Благодарность

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

УДК 538.913

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМОРФИЗМА Н-АЛКАНОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ

Гурьева С.А.[1], Марихин В.А.[1], Власова Е.Н.[2]
[1]*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН*
[2]*Институт высокомолекулярных соединений РАН*
E-mail: swet.gurjewa@gmail.com

Ключевые слова: н-алкан, элементарная ячейка, ламель, фазовый переход, ротационная фаза, ИК спектроскопия.

Целью работы являлось исследование полиморфизма длинноцепочечных молекулярных кристаллов н-алканов при температурных фазовых переходах (ФП) методом ИК Фурье-спектроскопии. ИК-спектроскопический анализ позволяет выявить тонкие смещения в спектрах молекулярных колебаний, происходящие при изменении симметрии основных ячеек и суб-ячеек в кристаллических сердечниках ламелей н-алканов при протекании твердофазного структурного перехода I рода (ФП-1).

Методом ИКС удаётся исследовать кинетику полиморфного перестроения кристаллической структуры при нагревании в монодисперсных образцах н-алканов разной чётности на примере трикозана $C_{23}H_{48}$ и тетракозана $C_{24}H_{50}$. В настоящей работе повышенное внимание уделяется сравнению протекания ФП в н-алканах разной чётности в связи с различием симметрии укладки молекул в ламелях с вертикальным и наклонным расположением цепей. Чётно-нечётные различия связаны с типом симметрии молекул (транс или цис), что существенно проявляется в упаковке концевых CH_3 групп и приводит к появлению наклонных фаз, которые более энергетически выгодны именно для чётных цепей.

Для выявления кинетики были получены ИК спектры образцов микрометровой толщины в области 400–5000 $см^{-1}$ (Bruker IFS-88 FTIR spectrometer, Germany) при ступенчатом повышении температуры на ΔT = 2–3°C в интервале от T_{room} до температуры плавления T_m образцов и с шагом ΔT = 0.1–0.3°C в области протекания ФП-1. Кроме того, образцы на каждом шаге выдерживались при определённой температуре в течение 10 мин для достижения равновесного состояния. Последующий анализ и разложение налагающихся полос поглощения проводились в программе Fityk 1.3.1 с помощью функции Pearson VII.

Исследовались температурные зависимости частот и интенсивностей маятниковых ($\upsilon \sim 720$ $см^{-1}$) и ножничных ($\upsilon \sim 1470$ $см^{-1}$) (деформационных) мод колебаний протяжённых метиленовых CH_2 транспоследовательностей в сердечниках ламелей н-алканов. На основании температурных изменений полос деформационных колебаний показано, что в сердечниках ФП-1 развивается в узком температурном интервале $\Delta T \leq 3$°C. Установлено, что переход обусловлен изменением симметрии кристаллографических суб-ячеек с превращением исходных – в гексагональные. В частности, для нечётного трикозана исходные суб-ячейки – орторомбические, а для чётного тетракозана – триклинные. Необходимо отметить, что важной особенностью гексагональной фазы является дискретное вращение молекул вокруг своих осей.

Значительный интерес представляет также исследование изменений в поверхностных слоях ламелей, образованных ван-дер-ваальсовыми контактами концевых метильных CH_3 групп. С этой целью была изучена область υ = 2800–3000 $см^{-1}$, включающая полосы поглощения симметричных и антисимметричных валентных колебаний С-Н связей в CH_3 (r^+, r_a^-, r_b^-), в CH_2 (d^+, d^-) и в концевых CH_2 группах (d_w^+), соседних с CH_3. Оказалось, что валентные колебания испытывают частотный сдвиг в области ФП-1, благодаря чему удалось выявить различия в кинетике полиморфных превращений н-алканов разной чётности. Можно заключить, что чётность н-алканов влияет на развитие ФП-1 и на возникновение очагов новой фазы – либо в сердцевинах ламелей (для чётных), либо на поверхностях ламелей (для нечётных). Анализ взаимной упаковки концевых групп соседних ламелей позволяет сделать вывод, что этот эффект обусловлен особенностями формирования межламелярных прослоек в кристаллах с наклонными и вертикально расположенными молекулами относительно базовых плоскостей из концевых групп в н-алканах разной чётности.

Более того, показано что при нагревании н-алканов должны происходить более тонкие этапы реструктуризации, сопутствующие ФП-1. Это переходы между промежуточными ротационными фазами (R_I, R_{II}, R_V) с сохранением пространственно-периодической ламеллярной структуры. Потенциальные барьеры вращения молекул в таких фазах оказываются малыми по сравнению с энергией решётки, поэтому при повышении температуры достигается состояние, в котором молекулы, хорошо упорядоченные в трансляционном направлении, становятся неупорядоченными по азимутальной ориентации. Это приводит к более дефектному упорядочению в ротационных фазах и появлению конформационных гош-дефектов на концах цепей. Установлено, что формирование ряда промежуточных ротационных фаз осуществляется в зависимости от симметрии молекул (цис или транс) и облегчает переход к новой кристаллографической симметрии.

УДК 547-31/-39

ДВАЖДЫ [D+^{13}C]-МЕЧЕНЫЕ ВИНИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МОНОМЕРЫ

Гырдымова Ю.В., Родыгин К.С.

Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: y.gyrdymova@spbu.ru

Ключевые слова: карбид кальция, ^{13}C изотопная метка, дейтерий, винилирование.

Стабильные и нерадиоактивные изотопы, такие как дейтерий (D) и ^{13}C, могут оказаться перспективным инструментом исследования механизмов полимеризации. Зная содержание меток в исходных мономерах и конечных полимерах, можно судить о кинетике, наиболее значимых стадиях полимеризации или сделать вывод непосредственно о типе полимеризации. Однако, подходы к синтезу дважды меченых соединений, как правило, многостадийны и сопряжены с рядом трудностей. Поэтапный синтез предполагает введение в молекулу мономера сначала одной метки, а затем второй. Очевидно, что такой подход сопряжен с потерями дорогостоящих меченых соединений, т.к. любой синтез не может быть количественным.

В настоящем докладе сообщается о новом одностадийном подходе к получению дважды меченных [D +^{13}C] полимеров с использованием ^{13}C-меченного карбида кальция ($Ca^{13}C_2$) и тяжелой воды (D_2O). Меченый карбид кальция $Ca^{13}C_2$ был синтезирован из металлического кальция и коммерчески доступного углерода ^{13}C путем спекания при 1100 °C. Оксид дейтерия (D_2O) является коммерчески доступным реагентом. Образующийся *in situ* при гидролизе $Ca^{13}C_2$ оксидом дейтерия дважды меченый ацетилен $^{13}C_2D_2$ является удобным и эффективным инструментом включения в молекулы субстратов двух изотопных меток в одну стадию.

Таким образом, была получения серия виниловых эфиров, содержащих две изотопные метки. Структуры синтезированных виниловых мономеров и положение изотопных меток в молекулах однозначно доказаны методами ЯМР.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 22-73-00060.

УДК 541.64:66.095.26

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ИОНОМЕРЫ В КАЧЕСТВЕ ПАРОПРОНИЦАЕМЫХ И ПЕРВАПОРАЦИОННЫХ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Давлетбаева А.Р., Закиров И.Н., Сазонов О.О., Хисматуллин З.М., Давлетбаева И.М.

Казанский национальный исследовательский технологический университет

E-mail: alisa_d17@mail.ru

Ключевые слова: полиуретановые иономеры, первапорационные мембраны, фосфорорганические полиолы, паропроницаемость.

На основе аминоэфиров орто-фосфорной кислоты (АЭФК) получены полиуретановые иономеры (АЭФК-ПУ). Было обнаружено, что при получении АЭФК с использованием триэтаноламина образуется разветвленное соединение в котором из-за неполной этерификации H_3PO_4 триэтаноламином и полиоксипропиленгликолем присутствуют фосфат-анионы, окруженные протонами. Иономерная природа АЭФК-ПУ послужила причиной их изучения в качестве паропроницаемых и первапорационных мембранных материалов для разделения водно-спиртовых смесей.

Первапорационные мембраны обычно представляют собой непористые плотные мембраны, которые действуют в качестве барьера для обеспечения селективности разделения смешанных соединений. Во время процесса жидкая питательная смесь транспортируется с помощью насоса и контактирует с активным слоем мембраны. С другой стороны мембраны вакуум применяется для создания более сильной движущей силы. Движущей силой является разница градиента химического потенциала по обе стороны мембраны. А фазовое превращение из жидкости переход от фазы к паровой фазе происходит в мембране. Молекулы диффундируют через мембрану, а затем десорбируются на стороне пермеата. В отличие от газопроницаемости, сырье является жидким и адсорбируется в полимерной мембране. Таким образом, мембрана частично смачивается раствором, что может привести к набуханию мембраны.

Исследования закономерностей изменения коэффициента паропроницаемости позволили установить, что значения паропроницаемости заметно возрастают как с ростом содержания в составе АЭФК- ПУ ионогенных групп, так и с ростом содержания нелетучих веществ в уретанобразующей системе. Согласно полученным результатам, полиуретановые мембраны проявляют высокую производительность, возрастающую с повышением содержания ионогенных групп в составе АЭФК-ПУ. Несмотря на то, что коэффициент разделения для этих мембран оказался невысоким, показатель первапорационного разделения (PSI) проявляет значения, соизмеримые с лучшими полимерными первапорационными мембранами, исследованными для разделения смесей изопропанол – вода.

Для обоснования ключевой роли ионогенных групп в возникновении паропроницаемости АЭФК- ПУ были исследованы полиуретаны неиономенной природы (ЭФК-ПУ), полученные на основе эфиров орто-фосфорной кислоты (ЭФК). Оказалось, что паропроницаемость ЭФК-ПУ также повышается с увеличением содержания ОФК. Однако, сами значения коэффициента паропроницаемости оказались ниже более чем в два раза в сравнении с пленочными образцами АЭФК-ПУ. Значения водопоглощения для ЭФК-ПУ несколько выше для АЭФК-ПУ, полученных в аналогичных условиях.

Для подтверждения того, что кластеризация фосфат-анионов является решающим фактором возникновения паропроницаемости АЭФК-ПУ в состав АЭФК был введён 2-метилимдазол (МИА). Соответствующие полиуретаны АЭФК-МИА-ПУ были исследованы на паропроницаемость. Так как в сравнении с протоном 2-метилимидазол имеет несравнимо большие размеры, для АЭФК-МИА-ПУ представляется затруднительным возникновения условий для кластеризации фосфат-анионов. В результате для АЭФК-МИА-ПУ наблюдается стремительное понижение значений паропроницаемости с увеличением в составе таких полиуретанов содержания 2-метилимидазола.

Для изменения содержания ионогенных групп в составе АЭФК и влияния на их надмолекулярную организацию были использованы полиоксипропиленгликоли с различной молекулярной массой ММ=400, 1000, 2000 (ППГ-400, ППГ-1000, ППГ-2000). Наилучшие результаты были достигнуты для АЭФК-ПУ, полученных с использованием ППГ-1000.

Благодарность:

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

УДК 541.64:66.095.26

УПРАВЛЕНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ ПУТЁМ ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОГО СВЯЗЫВАНИЯ

Давлетбаева И.М.[1], Сазонов О.О.[1, 2], Зыонг Т.М.[1], Пупышева У.А.[1], Давлетбаев Р.С.[2]

[1] Казанский национальный исследовательский технологический университет

[2] Казанский государственный энергетический университет

E-mail:davletbaeva09@mail.ru

Ключевые слова: полиуретаны, реакции изоцианатов, координационные соединения меди, надмолекулярная структура, электрическое сопротивление.

Полиуретаны представляют собой полимеры, на базе которых можно создать материалы с широким диапазоном эксплутационных показателей – повышенной твердостью, высоким модулем упругости, большой эластичностью, стойкостью к истиранию, растворителям, маслам и высокой прочностью. Один из способов, позволяющих влиять на химическое строение и морфологию полиуретанов (ПУ), связан с использованием для их синтеза координационных соединений переходных металлов (МК). В литературе встречаются многочисленные исследования, направленные на синтез металлкоординированных полиуретанов (МКПУ). В большей части этих работ ионы щелочноземельных и переходных металлов встраиваются в состав полимерной сетки путём взаимодействия карбоксилат-анионов и ионов металла. Однако, несмотря на введение в полиуретаны ионов переходных металлов ни в одном из известных по настоящее время работах у МКПУ не было обнаружено повышения их электропроводимости по причине отсутствии контактов между ионами металлов, способных привести к перескоку электронов.

В проводимых нами исследованиях были получены координационные соединения меди, способные приводить к структурированию полиуретанов и приданию им полупроводимости. В цели данной работы входило исследование окислительно-восстановительного взаимодействия $CuCl_2$ с N,N′-диэтилгидроксиламина (ДЭГА) и влияние состава и содержания получаемой металлокомплексной системы (Cu-ДЭГА) на электрофизические, термомеханические и физико-механические свойства сегментированных полиуретанов (УТЭП), структурированных Cu-ДЭГА (МУТЭП).

Было установлено, что $CuCl_2$ взаимодействует с ДЭГА в эквимольных количествах. Структура ДЭГА в ходе окисления с участием $CuCl_2$ претерпевает значительные изменения входе реакции, превращаясь в нитрон. Изменение электрического сопротивления Cu-ДЭГА по мере роста содержания в её составе $CuCl_2$ до эквимольного с ДЭГА содержания является аддитивным и сопровождается уменьшением его значений в 1000 раз. Сделано заключение, что механизм переноса заряда в Cu-ДЭГА не является ионным.

В связи с тем, что наименьшие значения удельного объёмного электрического сопротивления ($\boldsymbol{\rho_v}$) для МУТЭП достигаются при [$CuCl_2$]:[ДЭГА] = 1:1 было высказано предположение, что нитрон, координационно-связанный ионами Cu(I) в составе Cu-ДЭГА является ключевым элементом, обуславливающих понижение $\boldsymbol{\rho_v}$ МУТЭП.

Согласно частотным зависимостям диэлектрической проницаемости, виды поляризации, обусловленные ионными и дипольными процессами релаксации, существенно различаются для МУТЭП, полученных либо путём введения Cu-ДЭГА в процессе синтеза полиуретанов, либо в раствор уже синтезированного УТЭП.

Для исследования особенностей надмолекулярной организации сегментированных полиуретанов были измерены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь, кривые ТМА и ДМА. Установлено, что использование Cu-ДЭГА уже при 0.1 мас.% приводит к значительному усилению микрофазового разделения жестких и гибких блоков МУТЭП. В результате наблюдается значительное повышение прочности, эластичности и теплостойкости МУТЭП.

Наблюдается многократное понижение удельного объёмного электрического сопротивления ($\boldsymbol{\rho_v}$) для МУТЭП в области содержания Cu-ДЭГА менее 0.1 мас.%.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-23-10012

УДК 544.6

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОГЕННОЙ МЕМБРАНЫ МА-41 ПОВЕРХНОСТНО МОДИФИЦИРОВАННОЙ СУЛЬФИРОВАННЫМ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ

Давыдов Д.В., Ачох А.Р.

Кубанский Государственный Университет

E-mail: davyd.denis00@mail.ru

Ключевые слова: ионообменная мембрана, модифицирование, диффузионная проницаемость, селективность.

Механизмы специфической селективности представляют значительный интерес для изучения зарядовой селективности мембран. Конкурирующий перенос однозарядных и двухзарядных ионов, находящихся в растворе, через поверхностно модифицированный слой, происходит из-за сильного электростатического отталкивания двухзарядных ионов по сравнению с однозарядными. Именно свойства селективного слоя определяют характеристики мембран.

Объектом исследования явились гетерогенные мембраны МА-41 поверхностно модифицированные сульфированным политетрафторэтиленом (МФ-4СК). Образцы мембран были получены методом полива из 10% раствора перфторсульфополимера растворенного в изопропаноле. Для изучения свойств диффузионной проницаемости катионообменной модифицирующей пленки, были получены образцы толщиной 150±5 мкм. Измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) мембран проводились на вращающемся мембранном диске. Рабочий раствор состоял из смеси сульфата натрия 0,015 моль-экв/л и нитрата натрия 0,015 моль-экв/л. Скорость вращения мембранного диска варьировалась в пределах от 100 до 500 об/мин. Скорость подачи раствора в анодную камеру составляла 7,5±0,1 мл/мин. Температура в опытах поддерживалась постоянной и была равна 25±0,1°С.

Известно, что модификация анионообменной мембраны катионообменной пленкой значительно снижает значение предельного тока. Для оценки влияния толщины модифицирующей пленки были записаны ВАХ исследуемых мембран при 100 об/мин в смеси растворов 0,015 моль-экв/л сульфата натрия и 0,015 моль-экв/л нитрата натрия при постоянной толщине диффузионного слоя. Сравнительный анализ зависимостей предельного тока исходной и модифицированной мембран с толщиной модифицирующей пленки 4 мкм показывает, что нанесение катионообменной пленки на гетерогенную мембрану приводит к многократному снижению предельного тока с 21,5 мА/см^2 до 1,1 мА/см^2. При этом внешне диффузионный предельный ток модифицированной мембраны МА-41 не зависит от толщины диффузионного слоя. Предельное состояние формируется на границе модифицирующая пленка/ионообменная мембрана. Это происходит из-за того, что концентрация анионов нитрата и сульфата в катионообменной пленке МФ-4СК подает до нуля уже при плотности тока равном 1,1 мА/см^2. В модифицирующей пленке ионы сульфата и нитрата являются Ко-ионами, поэтому их транспорт ограничивается за счет зарядовой селективности.

Наибольший интерес для изучения транспорта ионов представляет изучение модифицирующего слоя, в котором из-за сильного электростатического отталкивания двухзарядных ионов по сравнению с однозарядными, происходит селективное разделение ионов. В связи с этим были изучены электропроводящие и транспортные характеристики пленок МФ-4СЧК. Проведённые исследования диффузионной проницаемости мембран показывают, что электропроводность мембраны в исследуемых растворах близки. Это объясняется тем, что в катионообменной мембране МФ-4СК ионы натрия являются протвоионами и определяют электропроводящие свойства. С использованием трехпроводной модели была рассчитана доля геля и межгеля в исследуемых растворах. В нитрате натрия доля геля f1=0,167, межгелевой фазы f2= 0,833. В растворе сульфата натрия доля геля f1=0,123, межгелевой фазы f2= 0,867.

В процессе разделения сульфат и нитрат ионов лимитирующей является стадия диффузии анионов через катионобменную мембрану МФ-4СК, которые являются Ко-ионами. Проведенные исследования показывают, что в чистом нитрате натрия диффузионный поток в сравнении с сульфатом на порядок выше. Отношение потоков нитрата натрия к сульфату сохраняется в пользу нитрата натрия, и равно 9,4. Были определены коэффициенты диффузионной проницаемости, и при концентрации 0,1 моль/л коэффициент диффузионной проницаемости равен 3,86×10-11 моль/дм^2·сек. для $NaNO_3$, и 3,41×10-12 моль/дм^2·сек. для Na_2SO_4. Такое различие в коэффициентах диффузионной проницаемости можно объяснить зарядовой селективностью и высокой степенью гидротированности сульфат ионов, что затрудняет транспорт через катионообменную мембрану.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № FZEN-2023-0006.

УДК 621.792-678.6

ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ РЕЦЕПТУРЫ ОДНОКОМПОНЕНТНОГО ГИБРИДНОГО КЛЕЯ НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА

Соколова В.В., Давыдова Н.А., Головина С.С.
Компания ХОМА
E-mail: davydova-n@homa.ru

Ключевые слова: STP-полимер, пластификатор, промоутер адгезии, физико-механические свойства, прочность, адгезия к ПВХ.

Силан-терминированные полимеры представляют собой гибридные полимеры, вобравшие в себя лучшие свойства полиуретанов и силиконов. В зависимости от структуры полимера готовые композиции могут проявлять физико-механические свойства в широком диапазоне. Преимуществами однокомпонентных гибридных клеев являются простота применения, отверждение без выделения углекислого газа и бездефектная поверхность даже в толстом слое.

Основное внимание в этой работе уделяется оценке физико-механических свойств однокомпонентного гибридного клея и исследованию влияния компонентов рецептуры на адгезию к современным напольным покрытиям на основе поливинилхлорида (ПВХ), которые набирают популярность среди потребителей сетей DIY.

В качестве объекта исследований были выбраны клеевые композиции на основе гибридных полимеров, а именно силан-терминированных полиуретанов. В готовых продуктах они показывают превосходные, как физико-механические, так и потребительские свойства, что позволяет относить их к премиум-сегменту рынка среди клеевых материалов. Отсутствие растворителей в составе отвечает современным тенденциям экологичности, а другие параметры, среди которых можно отметить высокую эластичность, отсутствие усадки, звукоизолирующую способность и морозостойкость позволяют рекомендовать их к применению в качестве клея для напольных покрытий, как внутри, так и снаружи жилых помещений.

Клеевые композиции изготавливали на лабораторном вакуумном диссольвере компании VMA Getzmann, оснащенного пристенным скребком и перемешивающим элементом типа фреза. Влияние природы каждого компонента на характеристики клеевых соединений изучалось путем тестирования при разрыве свободных полимерных пленок, разрушающего напряжения при сдвиге внахлест разнородных материалов и расслаивании под углом 180°С однородных материалов по внутренним методикам компании ХОМА, основанным на российских и иностранных стандартах. При этом отверждение готового клея осуществляли в течение 7 суток при температуре 23±2°С и влажности 50±5%.

В результате практических испытаний выявили, что на адгезию клеевых соединений оказывают влияние несколько факторов.

Первым фактором является использование силан-терминированных полимеров с дополнительными функциональными группами. Наилучший результат был получен при использовании MS полимера с акриловой модификацией внутренней полиэфирной цепи.

Вторым фактором выступает замена фталатного пластификатора на полипропиленгликоль, либо низковязкий триметоксисилановый полимер, встраиваемый в структуру связующего. Данная замена способствует дополнительному положительному эффекту – готовый состав становится более безопасным и экологичным.

Третьим фактором является использование промоутеров адгезии, для оценки которых рассматривали целый ряд коммерчески доступных добавок на основе силанов. В клеевой однокомпонентной полимерно-композитной системе они действуют не только как промоутеры адгезии, но и выступают в роли сшивающих агентов.

Итогом работы стала однокомпонентная клеевая композиция на основе силан-терминированных полимеров, отвечающая современным тенденциям по экологичности материалов и обеспечивающая надежную фиксацию трендовых покрытий из ПВХ. Опытный выпуск клея, который был проведен весной 2023г., позволил составить конкуренцию единственному аналогу импортного производства на российском рынке.

УДК 539.23; 538.953-405; 533.6

ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЦ BN И SiC НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЛПЭНП

Данилова-Третьяк С.М., Евсеева Л.Е., Николаева К.В., Лещенко В.Г.
Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси
E-mail: dts@hmti.ac.by

Ключевые слова: нитрид бора, карбид кремния, полимерные композиты, полиэтилен, теплопроводность.

Полиэтилен является самым востребованным полимером в мире. Устойчивость к широкому ряду агрессивных сред, к термоокислительному старению, к воздействию воды, устойчивость к износу, изоляционные свойства обуславливают его применение в различных сферах - от пищевой до аэрокосмической. Многие из областей применения предъявляют особые требования к свойствам используемых материалов. Так, полимеры могут применяться в узлах и деталях различных устройств, испытывающих значительные тепловые нагрузки. В этом случае необходимо, чтобы используемый материал обладал хорошей теплопроводностью для отвода тепла и предотвращения аварийных ситуаций. Чистые полимеры характеризуются низким значением коэффициента теплопроводности. Дисперсные наполнители могут изменять теплофизические свойства полимера, при этом значение имеет как теплопроводность наполнителя, так и его морфологические свойства, обработка и др.

В данной работе представлены результаты исследования влияния частиц высокотеплопроводных соединений BN (гексагональный) и SiC на теплофизические свойства полимерных композитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП). Образцы материалов изготовлены в Белорусском государственном технологическом университете методом прессования при температуре 170–180^{o}C. Концентрация BN варьировалась от 5 до 30 мас.%, карбид кремния добавлялся в количестве 1 или 10 мас.%. Частицы нитрида бора имеют пластинчатую форму. Средний размер частиц меньше 10 мкм, но наблюдаются агрегаты частиц размером около 20 мкм. Частицы карбида кремния имеют произвольную форму, размер частиц 1-3 мкм. Исследования теплофизических свойств проводились на приборах LFA547 MicroFlash и DSC214 Polyma (NETZSCH, Germany).

Коэффициент теплопроводности чистого ЛПЭНП составляет 0,32 Вт/м·К. Добавление высокотеплопроводных наполнителей увеличивает этот параметр, хотя многие исследователи в настоящее время сходятся во мнении, что теплопроводность наполнителя, превышающая теплопроводность матрицы на 2-3 порядка, не оказывает ожидаемо сильного влияния на теплопроводящие свойства композита (особенно в концентрациях, недостаточных для формирования перколяционных цепочек). Так, наполнение полиэтиленовой матрицы частицами нитрида бора или карбида кремния не улучшает теплопроводность материала при 5%-ном наполнении, но повышает коэффициент теплопроводности до 1,62 и 1,20 Вт/м·К, соответственно, при 60%-ном массовом содержании наполнителя.

Гибридное наполнение полимеров может приводить к изменениям теплофизических свойств не только за счет собственной теплопроводности наполнителей, но и вклада их морфологических и размерных особенностей. Гибридное наполнение ЛПЭНП частицами BN и SiC приводит к следующим результатам. При концентрации 20 мас.% BN и 1 мас.% SiC коэффициент теплопроводности композита составляет 0,50 Вт/м·К, увеличение содержания SiC до 10 мас.% приводит к увеличению теплопроводности на 8% (до 0,54 Вт/м·К). В то же время введение 10 мас.% BN и 10 мас.% SiC приводит к значению теплопроводности композита 0,47 Вт/м·К, а 30 мас.% BN и 1 мас.% SiC – 0,68 Вт/м·К. Т.е. при одинаковом суммарном массовом наполнении полимера (при этом близки и значения объемного наполнения) преимущественное влияние на интенсификацию теплопроводности оказывает нитрид бора. Это подтверждается и результатами исследований свойств мононаполненных композитов (коэффициент теплопроводности составляет 1,20 и 1,62 Вт/м·К при 60%-ном наполнении частицами SiC и BN, соответственно). Поскольку нитрид бора характеризуется более высокой теплопроводностью (по литературным данным, теплопроводность BN достигает значений 600 Вт/(м·К) в направлении вдоль базальной плоскости и 30 Вт/(м·К) в поперечном к ней направлении, теплопроводность SiC 180–200 Вт/(м·К), у монокристаллов – до 470 Вт/(м·К)), можно сделать вывод, что для данных наполнителей в исследованных концентрациях теплопроводность полимерного композита определяется, в первую очередь, собственной теплопроводностью наполнителя. Чем она выше, тем выше будет теплопроводность конечного материала. Также следует отметить, что с ростом концентрации наполнителя коэффициенты температуропроводности и теплопроводности увеличиваются, а удельная теплоемкость линейно уменьшается.

УДК 573.6

РАЗРАБОТКА ОСТЕОИНДУКТИВНЫХ БИОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КОЛЛАГЕНА

Дарвиш Д.М.[1, 2], Финк М.А.[1], Титова А.Р.[1], Александрова С.А.[1], Воробьёв К.А.[3], Цобкалло Е.С.[2], Михайлова Н.А.[1]

[1] Институт цитологии РАН

[2] Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

[3] Военно-медицинская Академия им. С.М. Кирова

E-mail: darvishdi@mail.ru

Ключевые слова: регенерация костной ткани, коллаген, фиброин шелка, биостекло, деминерализованный костный матрикс.

Регенерация костной ткани – это сложный физиологический процесс, который в норме, а также при условии незначительной величины костного дефекта не требует медицинского вмешательства с использованием остеопластических материалов. Однако, крупные костные дефекты, возникающие как в результате травм, так и вследствие развития ряда патологических процессов, таких как опухолевые новообразования, несрастающиеся переломы, ортопедическая инфекция и нарушения костного метаболизма, требуют специальных решений для стимулирования процессов регенерации. Первые подходы в этой области были основаны на использовании фосфатов кальция, аутологичных и аллогенных костных графтов. Дальнейшим шагом было изобретение биостекла, а с развитием тканевой инженерии появилось большое количество биоматериалов и биокомпозитов, способных резорбироваться по мере восстановления костного дефекта. Биокомпозиты на основе коллагена вызывают наибольший интерес, так как коллаген является одним из двух главных структурных компонентов костной ткани наряду с минеральной составляющей – гидроксиапатитом.

В Институте цитологии РАН разработана методика выделения коллагена, позволяющая получать коллаген с полностью сохраненной нативной структурой. На основе такого коллагена нами отработана методика формирования плотных коллагеновых гелей, основанная на применении нейтрализующего солевого раствора для инициации процессов фибриллобразования. Такие гели представляют собой сеть хорошо связанных коллагеновых фибрилл, в межфибриллярном пространстве которых, удерживается вода. Такая структура может служить хорошим каркасом для формирования биокомпозитов.

Цель данного исследования – разработка остеоиндуктивных биокомпозитов на основе коллагенового геля и наполнителей, обладающих остеоиндуктивной активностью: фиброин шелка, биостекло и деминерализованный костный матрикс (ДКМ).

Для создания биокомпозита с фиброином шелка использовали фиброин, полученный из коконов тутового шелкопряда путем их отмывки от серицина и последующего растворения в бромиде лития. Раствор фиброина смешивали с коллагеном, а затем, посредством добавления нейтрализующего раствора, инициировали процесс фибриллобразования в коллагене. Для улучшения механических свойств таких композитов инициировали также и желирование фиброина. Для этих целей было апробировано две методики: термостатирование при 37ºС и действие ультразвука. В результате были получены биокомпозиты, механические свойства которых существенно превосходили свойства как коллагеновых гелей, так и чистых фиброиновых гелей.

Биокомпозиты на основе коллагена, наполненные биостеклом, были получены путем введения биостекла в раствор коллагена и последующей инициации процесса желирования. В качестве биостекла использовали гранулы «Биосит-Ср Элкор» ("ЭЛКОР", Санкт-Петербург, РФ). На основе полученных гелей формировали коллагеновые полотна, которые стабилизировали сшивающим агентом. Полученные материалы выдерживали в моделируемой физиологической жидкости (SBF), в которой они продемонстрировали способность минерализоваться, образуя структуры, подобные костной ткани.

Для получения биокомпозита на основе коллагена и ДКМ использовали бычью ксенокость в виде костной крошки, которую предварительно децеллюляризировали, измельчали до размера фракции 1 мм, деминерализовали в растворе соляной кислоты и лиофильно высушивали. Крошку ДКМ смешивали с раствором коллагена и термостатировали при 37ºС. Полученный биокомпозит обладал более высокими механическими характеристиками по сравнению с коллагеновым гелем. Главным преимуществом такого материала стало то, что он способен желировать в короткие сроки в физиологических условиях, что позволяет применять его в инъекционной форме для заполнения костных дефектов.

Дальнейшие наши исследования будут направлены на оценку биосовместимости, а также остеоиндуктивной активности полученных биокомпозитов в экспериментах с клеточными линиями.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания FMFU-2021-0008.

УДК 54.057

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОГРАНИЧЕННОЙ САМОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ДИАМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Демина Н.С., Казин Н.А., Газизов Д.А., Пестов А.В., Русинов Г.Л.
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН
E-mail: nadezhda.s.demina@gmail.com

Ключевые слова: ПЭМТЭ, протонообменная мембрана, полибензимидазол, диаминобензойная кислота.

Основным компонентом топливного элемента ПЭМТЭ является полимерно-электролитная (или протонообменная) мембрана. В настоящее время в качестве материала для протонообменных мембран наиболее широко используется перфторсульфонированный иономер Нафион, который не лишен ряда недостатков, таких как не пригодность к эксплуатации при высоких температурах и/ или низкой относительной влажности. Поэтому активно ведётся разработка альтернативных протонпроводящих материалов, например, пленок на основе поли(2,5-бензимидазола). В литературе представлены методы синтеза полибензимидазола путем самоконденсацией диаминобензойной кислоты в полифосфорной/метансульфокислоте, однако данный подход приводит к получению материала, сложного как в очистке, так и в последующем формовании пленки.

В ходе нашей работы был предложен метод ограниченной самополиконденсации диаминобензойной кислоты в растворах декалина и тетраглима, что позволило получить полибензимидазол с конверсией 63% (рисунок 1). В отличие от литературных способов предложенный метод позволяет получать полимер, способный к пленочному формованию. Из синтезированного полибензимидазола методом литья были изготовлены мембраны, для которых была охарактеризована протонная проводимость.

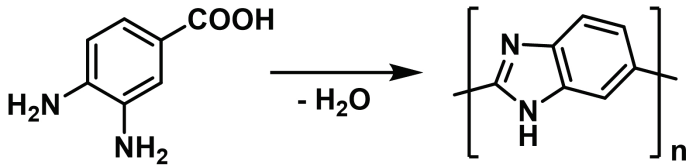


Рисунок 1. Схема получения поли(2,5-бензимидазола)

Благодарность
Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 19-13-00234), а также в рамках государственного задания (рег. № АААА-А19-119012490006-1).

УДК 691.175.5/.8; 678.7

РЕДИСПЕРГИРУЕМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОРОШКИ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛАЦЕТАТА ДЛЯ СУХИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

Дерновая Е.С.[1], Филатов С.Н.[1], Папиров Р.В.[2]

[1] Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

[2] Российские космические системы

E-mail: dernovaya_es@mail.ru

Ключевые слова: редиспергируемые полимерные порошки, винилацетат, акрилаты.

Редиспергируемые полимерные порошки (РПП) являются наиболее распространенными универсальными модификаторами сухих строительных смесей.

Сочетание минерального вяжущего компонента с РПП в строительных смесях способствует достижению улучшенных физико-химических и физико-механических свойств итоговых материалов строительного назначения.

Изменение состава и количества вводимых в состав смеси РПП позволяет регулировать такие важные характеристики строительных материалов как прочность на растяжение при изгибе, прочность на сжатие, сопротивление ударным нагрузкам, морозостойкость, адгезия, а также технологические характеристики строительных смесей (системы): водоудержание, тиксотропия, вязкость.

В зависимости от предъявляемых требований при изготовлении строительных смесей в качестве РПП могут применяться различные типы гомо- и сополимеров: стирол-акриловые, стирол-бутадиеновые сополимеры, полиакрилаты, сополимеры винилацетата с этиленом /акрилатами/ виниловыми эфирами алкилкарбоновых кислот и др.

Введение в состав смеси РПП в количестве от 3 до 5% от массы минерального вяжущего улучшает ряд вышеперечисленных физико-механических параметров получаемых композиций в среднем в 2-2,5 раза.

Несмотря на то, что эмульсии сополимеров используются в строительстве уже много лет, разработки в области их исследования и создания продолжаются, особенно учитывая, что развитие отечественных разработок по получению многофункциональных полимерных добавок, обладающих техническими характеристиками, соответствующими мировым стандартам, является относительно новой, не лишенной сложностей и развивающейся отраслью в России.

Увеличивающаяся потребность в качественных и более дешевых РПП в сравнении с аналогами импортного производства, в особенности в условиях санкционных ограничений, способствует развитию производства отечественной конкурентоспособной продукции.

Анализ данных опубликованных исследований позволяет сделать вывод о возможности замены зарубежных полимерных добавок в сухие строительные смеси на доступные аналоги российского производства на основе соединений эфиров целлюлозы, однако, для получения функциональных строительных материалов и сухих смесей необходимо развивать производство редиспергируемых полимерных порошков на основе сополимеров винилацетата с этиленом и/или акрилатами.

С этой точки зрения перспективным направлением исследований является прогнозирование свойств сополимеров на этапе планирования эксперимента как способа проведения оптимизации эксперимента процесса получения РПП.

Для решения поставленной задачи были проведены расчеты значений ключевых структурных, физико-механических и физико-химических параметров сополимеров винилацетата различного строения, с использованием метода компьютерного моделирования с использованием Biovia Materials Studio.

Полученные данные компьютерного моделирования и проведенного литературного обзора производимых РПП позволили сделать вывод о предпочтительном получении (со)полимеров винилацетата стереорегулярного строения, а также перспективности замены импортного (со)мономера винилацетата - винилового эфира версатиковой кислоты на производимые в России акрилаты, и таким образом, необходимости разработки технологии получения полимерных порошков определенной структуры, по качеству соответствующих мировым стандартам и современным требованиям, предъявляемым к полимерсодержащим смесям строительного назначения.

УДК 691.175.842

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИСИЛОКСАНОВ

Дерябин К.В., Исламова Р.М.

Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: deriabin.k@yahoo.com

Ключевые слова: ферроценил-содержащие полисилоксаны, самосшивка, электрохромные материалы, электрохимические свойства.

Гибкие ферроценилсодержащие силиконовые резины (ФСР) с различным содержанием ферроценилзамещенных звеньев 25, 50 и 75 мол. % были получены с помощью каталитического гидросилилирования между полиметилгидросилоксаном и винилферроценом и реакции «самосшивки» (дегидросочетания) между Si–H группами. «Самосшивка» является одним из наиболее подходящих и простых методов получения и нанесения ФСР на различные контактные проводящие поверхности, таких как стекло с тонким слоем оксида индия-олова (ITO) или гибкий ITO-поли(этилентерефталат). Синтезированные ФСР проявляют электрохромные свойства, возникающие в результате окисления-восстановления ферроценильных групп (превращения Fc/Fc^+ при E_0 около 0.36 В) и приводящие к изменению цвета полимерного материала: окисление вызывает образование новой полосы при 634 нм в ультрафиолетовом-видимом спектре. ФСР с 50 мол.% содержанием ферроценилзамещенных звеньев (ФСР50) является наиболее оптимальным для проявления электрохромных свойств (эффективность колорирования составляет 10.98 $см^2$/Кл, время окрашивания и обесцвечивания около 49 и 66 с, что по значениям близко к недопированным олигоанилин-функционализированным и карбазолил-модифицированным полисилоксанам) и предпочтительным по механическим характеристикам (предел прочности, модуль Юнга и удлинение при разрыве составляют 2.8 МПа, 25 МПа и около 50%, соответственно). Сочетание электрохромизма и гибкости делает ФСР50 перспективным материалом для создания гибких и растяжимых электрохромных устройств.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РНФ №23-23-00103 «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований малыми отдельными научными группами». Исследования полимерных материалов проводились в ресурсных центрах СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Инновационные технологии композитных наноматериалов» и «Криогенный отдел».

УДК 678.01: 536.495′ 539.3 + 678.664′669

ДЕСТРУКЦИЯ ИМИДНЫХ И УРЕТАНОВЫХ БЛОКОВ ТЕРМОЛИЗОВАННЫХ СОПОЛИ(УРЕТАН-ИМИДОВ) В РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧИ

Диденко А.Л.[1], Нестерова А.С.[1], Камалов А.М.[2,3], Попова Е.Н.[2], Ваганов Г.В.[2], Кобыхно И.А.[3], Мамаев Н.Н.[3], Иванькова Е.М.[2], Анохина Т.С.[1], Борисов И.Л.[1], Кудрявцев В.В.[1]

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

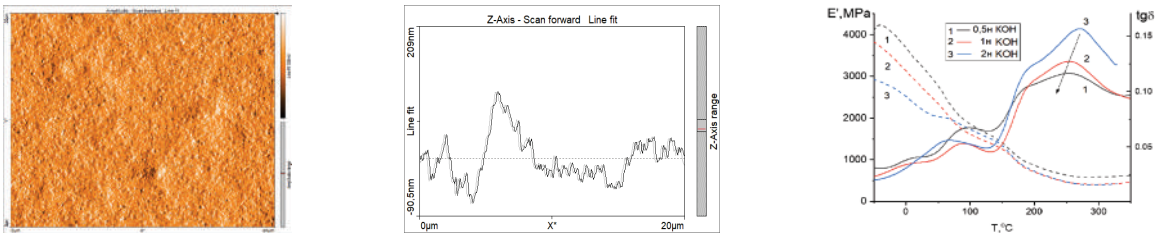
[2]Институт высокомолекулярных соединений РАН

[3]Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

E-mail:vanilin72@yandex.ru

Ключевые слова: сополи(уретан-имид), термолиз, щелочной гидролиз, ТГА, ДСК, ДМА, АСМ.

В последнее время большой интерес представляют сополи(уретан-имиды) которые, включает в себя как смеси полиуретанов и полиимидов, так и сополимеры с уретановыми и имидными звеньями. Эти полимерные системы интересны тем, что содержат в своей структуре плохо термодинамически совместимые блоки ароматических имидов и алифатических полиуретанов. Как следствие фазового разделения блоков сополи(уретан-имиды) проявляют, с одной стороны, свойства высокотеплостойких эластомеров и свойства мембран для разделения газов и жидкостей, с другой стороны. Полиимиды и полиуретаны различаются по своей устойчивости к действию повышенных температур и хемодеструкции. Целью работы было не только, исследование термолитической и гидралитической стойкости сополимеров под действием температур, кислот и оснований, но возможность найти на основе этого воздействия пористые проницаемые материалы. А конкретно, методом селективной термодеструкции полиуретановых и полиимидных блоков элементарного звена сополи(уретан-имида) на основе поли(оксидифенилен)пиромеллитимида (полимид ПМ), получить в итоге перспективные материалы для мембранных технологий. В задачу данной работы входило исследование термических, механических и поверхностных свойств пористых пленок поли(оксидифенилен)пиромеллитимида, полученных в условиях, сочетающих термодеструкцию исходного сополи(уретан-имида) с хемодеструкцией в основных средах, а также сопоставление свойств этих пленок с пленками, приготовленными при сочетании термодеструкции с хемодеструкцией в кислых средах. Такое сопоставление позволит расширить представления о способах получения ультрафильтрационных мембран на основе полиимида ПМ.



а б в

Рисунок 1. АСМ-изображения свободной поверхности сополимера термолизованого до 350°С и выдержанного в 2 нормальном растворе щелочи 24 часа: амплитуды (а), профиль выбранной площади поверхности (б), ДМА-кривые пленок сополи(уретан-имда) полученых после щелочного гидролиза(в)

Исследована селективная деструкция уретановых и имидных звеньев в сополи(уретан-имиде), полученном на основе пиромеллитового ангидрида, диаминодифенилового эфира, толуилендиизоцианата, поликапролактона и содержащим повышенную долю имидных звеньев. Проведена последовательная деструкция, включающая предварительный термолиз образцов с последующим гидролизом пленки в растворах гидрата окиси калия. Показано, что в процессе хемодеструкции звенья имида более лабильны по сравнению с звеньями уретана (на основе поликапролактона). В результате хемодеструкции в конечных образцах, близких по химической структуре к полиимиду ПМ, сохраняются в остаточных количествах блоки уретана. Характеристика конечных пленок проведена с помощью методов ТГА, ДСК, ДМА, АСМ. Деформационно-прочностные свойства образцов практически неизменны в ходе дистракционных процессов сополимера. Полученные результаты представляют интерес в свете разработки пористых мембранных материалов на основе полиимида ПМ. В заключение следует сказать, что выполненное исследование связано с проблемой разработки пористых полимерных пленок, перспективных для приготовления ультра- и нанофильтрционных мембран в различных технологических применениях и обусловлено с задачей приготовления мембранных материалов на основе освоенного промышленностью производства полиимида ПМ. Результаты работы позволяют оценить различия хемодуструкционных процессов с использованием кислых и основных сред.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00831).

УДК 678.01: 536.495′ 539.3 + 678.664′669

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИИМИДОВ

Диденко А.Л.[1], Нестерова А.С.[1], Камалов А.М.[2], Ваганов Г.В.[2], Попова Е.Н.[2], Иванькова Е.М.[2], Анохина Т.С.[1], Борисов И.Л.[1], Малахов А.О.[1], Кудрявцев В.В.[1]

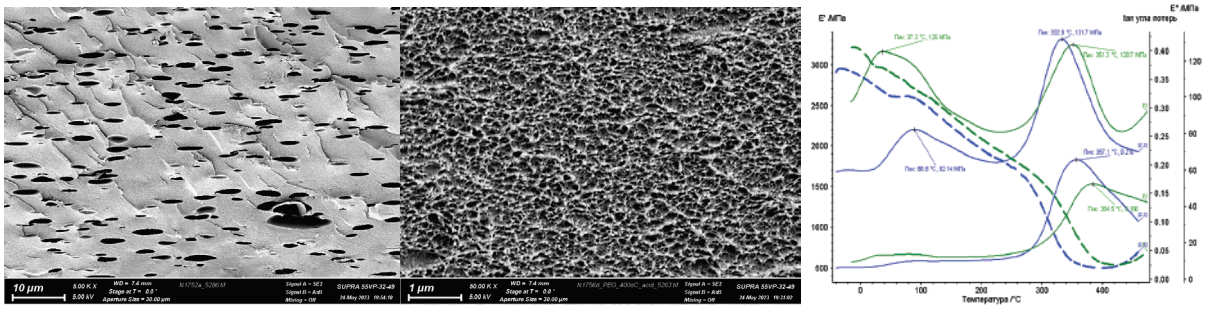
[1]Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,

[2]Институт высокомолекулярных соединений РАН

E-mail: vanilin72@yandex.ru

Ключевые слова: сополи(уретан-имид), полиимид, ТГА, ДСК, ДМА, АСМ, СЭМ.

Полиимиды, это класс термостойких полимеров, на основе которых получают все типы промышленных материалов (покрытия, пленки, волокна, пластики, композиционные материалы, пены, мембраны и т.д.), эксплуатируемые в различных агрессивных средах в течение тысячи часов при температуре 300°С и выше. Существенный недостаток полиимидов состоит в трудности их переработки в готовые изделия, в нашем случае фильтрационные мембраны. Особенность фильтрационных мембран является наличие определенной пористости. Однако при термической имидизации исходных полиамидокислот в полиимид, как правило, образуются дефекты мембранной структуры. В данной работе получение пористых мембранных материалов было осуществлено путем химической модификации основной и боковой цепи полиимида уретановыми звеньями. Такой подход позволяет получить растворимый форполимер в амидных растворителях, в котором основную часть аминокислотных звеньев можно имидизовать химическим методом. Алифатические уретановые блоки дают возможность сополимеру оставаться растворимым в органических растворителях, что позволяет облегчить переработки сополимера в мембранные пористые изделия. После формирования мембран остатки уретановых блоков могут быть удалены термолизом и/или в процессе селективной хемодеструкции. На следующем этапе работы, исходя из анализа литературных данных, было решено получить пористые мембранные материалы из смесей полиимидов и сополи(уретан-имидов). В литературе приводиться единичные методики получения фильтрационных мембран на основе смесей полиимидов и полиуретанов путем прогрева их до 400°С. Оригинальность нашего подхода, примененного в работе, связана с лучшей совместимостью полиимидов с сополи(уретан-имидами) по сравнению с полиуретанами, кроме того, в использовании хемодеструкции полимера.



а б в

Рисунок 1. СЭМ микрофотографии: а- скола подвергнутому селективной хемодеструкции полиимида ПМ (поли(оксидифенилен)пиромеллитимида), предварительно подвергнутого химической модификации боковыми уретановыми группами; б- поверхность полиимида ПМ полученного из смеси с сополи(уретан-имида) близкого химического строения прогретого до 400°С и подвергнутому кислотному гидролизу; в – ДМА-кривые смеси полиимида ПМ и сополи(уретан-имида) на основе поликапролактона(M_n=2000) (синие кривые) и смеси полиимида ПМ, сополи(уретан-имида) на основе поликапролактона(M_n=2000) и полиэтиленгиколя (M_n=400) (зеленые кривые)

Новые перспективные подходы, применённые в работе над проектом, позволяют получать пористые мембранные полиимидные материалы из химически модифицированных полиимидов и их смесевых составов используя методы селективной хемодеструкции и отжига вплоть до температуры 400°С. Разработанные методики облегчают переработку полиимидов в конечные технологические изделия.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00831).

УДК 678.01: 536.495′ 539.3 + 678.664′669

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ НАПОЛНЕННЫЕ СОПОЛИ(УРЕТАН-ИМИДЫ)

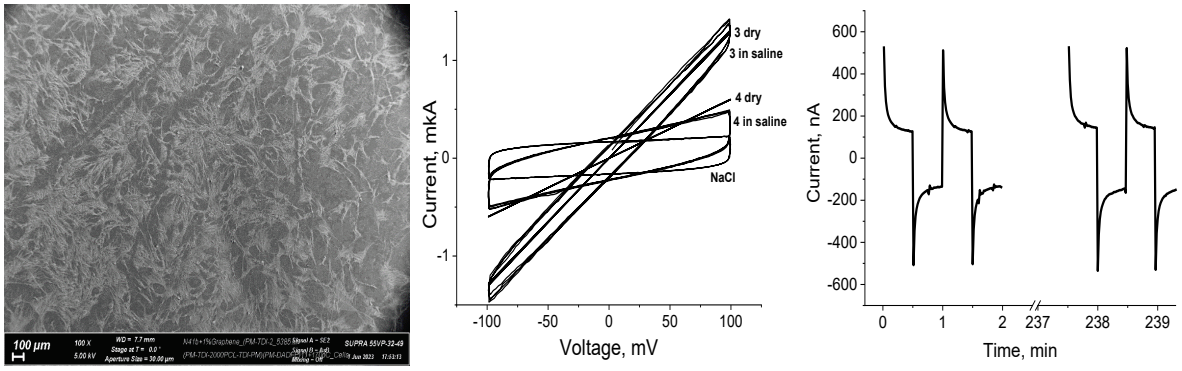
Диденко А.Л., Шишов М.А., Смирнова Н.В., Нестерова А.С., Колбе К.А., Ваганов Г.В., Камалов А.М., Попова Е.Н., Иванькова Е.М., Юдин В.Е., Кудрявцев В.В.

Институт высокомолекулярных соединений РАН

E-mail:vanilin72@yandex.ru

Ключевые слова: МТТ-тест, электрохимические характеристики, ДМА, СЭМ.

В научной литературе существует непроходящий интерес к полимерным композитным материалам, способным проводить электрический ток. Пленочные материалы на основе наполненных (уретан-имидных) сополимеров (СПУИ) способные проводит электрический ток, имеют большой потенциал для практического использования. В качестве наполнителей могут быть использованы углеродоподобные частицы, например такие как графен. СПУИ пленки, проводящие электрический ток, могут быть использованы в качестве подложек для роста клеточного субстрата, с возможностью подачи на полимер электрического потенциала для стимуляции роста клеток, а также как аппликаторы для активации лечебных и косметических составов на коже человека. СПУИ биосовместимы с различными клеточными культурами, биологическими жидкостями и животными тканями. В настоящей работе были получены наполненные СПУИ с повышенным содержанием ароматических (имидных) блоков в полимерах и содержащие графен (0,5 и 1%вес.). Проведена управляемая термодеструкция (300 и 350°С) уретановых блоков в СПУИ с целью изменения структуры поверхности полимерных пленок для регулирования роста клеток на их поверхности. Исследованы электрохимические характеристики СПУИ с модифицированной поверхностью, с использованием потенциостата-гальваностата ElinsP40 на пленочных образцах, помещенных в тефлоновую ячейку и зажатых между двумя платиновыми плоскопараллельными электродами, расположенными на расстоянии 0.9 см друг от друга. Сравнивались характеристики сухих пленок и пленок, помещенных в физиологический раствор (0.9% NaCl) в нормальных условиях. Это исследование показало перспективность использования материала в качестве электропроводящей матрицы, обеспечивающей электростимуляцию клеточных культур. Проведен посев клеточных культур на СПУИ композитные пленки, содержащие графен (от 0.5 до1% вес.). Для оценки метаболизма клеток использовали МТТ-тест.



а б в

Рисунок 1: а-СЭМ микрофотография: культивирование дермальных фибробластов человека 3 сут на поверхности экспериментального образца материала (300°С), б-вольт-амперные характеристики для сухих образцов (красным цветом) и образов смоченных физиологическим раствором (синий цвет), в- развертка токов во времени для образца СПУИ + 1% графен(прогретого 300°С). Показаны величины токов в течении 4 часа непрерывного циклирования потенциалом ± 100 мВ П-образной формы

По итогам МТТ теста, все образцы эффективно поддерживают адгезию, выживаемость и пролиферацию клеток, однако наибольшие преимущества имеет образец термолизованных при 300°С (рис.1а). По данным электрохимических характеристик, самая высокая проводимость у термолизованного композита СПУИ + 1% графен – 300°С (рис.1б кривые 3). На рисунке 1в показана временная развертка циклов перезарядки пленки на примере образца СПУИ + 1% графен – 300°С в диапазоне потенциалов ± 100 мВ. Видно, что в ходе непрерывного циклирования на протяжении четырех часов токи, протекающие через образец, остаются неизменными, что говорит о стабильности матрицы в данных условиях. Таким образом, композит СПУИ + 1% графен – 300°С перспективен для проведения продолжительной электростимуляции клеточных культур. В данной ячейке при наложении потенциалов порядка 100 мВ на клеточные культуры, высаженные на матрицу, будут воздействовать токи с амплитудой ±500 нА.

УДК 541

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ НА ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРИМИДА BPDA-P3. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛНОАТОМНЫХ МОДЕЛЕЙ

Добровский А.Ю., Назарычев В.М., Волгин И.В., Люлин С.В.

Институт высокомолекулярных соединений РАН

E-mail: aleksey_dobrovsky@mail.ru

Ключевые слова: полиэфиримиды, структурное упорядочение, компьютерное моделирование, газотранспортные свойства.

Структурное упорядочение полимерных цепей друг относительно друга может приводить к изменению физических, в частности, транспортных свойств полимеров. Исследование процессов, происходящих при таком упорядочении, является необходимым при создании полимерных материалов с контролируемыми свойствами, в том числе на основе термопластичных полиэфиримидов (ПЭИ). Использование только экспериментальных методов исследования или только аналитических теорий не дает возможности однозначно установить, как именно происходит диффузия газов через сильно упорядоченные полимерные цепи и насколько сильно степень упорядочения влияет на транспортные свойства полимерной мембраны. Однако именно кристаллизующиеся полимеры могут быть многообещающими кандидатами при разработке новых газоразделительных мембран. Компьютерное моделирование с использованием полноатомных моделей позволяет исследовать молекулярные механизмы, лежащие в основе процесса диффузии газов через полимерную мембрану на наномасштабе, что оказывается затруднительным или вовсе невозможным в реальном эксперименте.

В данной работе исследовались газотранспортные свойства частично кристаллизующегося полиэфиримида BPDA-P3, химическая структура повторяющегося звена которого включает в себя диангидрид на основе 3,3',4,4'-бифенилтетракарбоновой кислоты (BPDA) и диамин 1,4-бис[4-(4-аминофенокси)феноксибензол (P3). Для исследования упорядочения полимерных цепей BPDA-P3 было проведено длительное (~30 мкс) микросекундное полноатомное моделирование при температуре 600 К, близкой к экспериментальному значению температуры плавления, в процессе которого полимер перешел из аморфного состояния в упорядоченное.

Были получены конфигурации BPDA-P3 в аморфном и упорядоченном состоянии, достижение которого контролировалось с помощью расчета параметра нематического упорядочения отдельных цепей S_n. Для каждого состояния были выбраны три независимых конфигурации для последующих расчетов. Системы, соответствующие выбранным конфигурациям, были охлаждены с шагом в 10 К и скоростью охлаждения $1.5 \cdot 10^{11}$ К/мин от 600 К до температур ниже температуры стеклования (T_g=487 К): в интервале 430 К – 480 К. В конечные системы были добавлены молекулы исследуемых газов (CH_4 или CO_2), после чего проводилось дополнительное моделирование для исследования газотранспортных свойств BPDA-P3.

Анализ растворимости CH_4 и CO_2 позволил установить, что при структурном упорядочении полимерных цепей друг относительно друга растворимость газов уменьшается, что объясняется уменьшением и перераспределением свободного объема в образцах. Коэффициент диффузии молекул газов при структурном упорядочении цепей в среднем практически не изменяется по сравнению с аморфными образцами, однако характеризуется существенной анизотропией по отношению к направлению упорядочения молекул: диффузия газов в направлении упорядочения оказывается больше по сравнению с диффузией в других направлениях. Показано, что уменьшение проницаемости при упорядочении в большей степени определяется изменением растворимости газов, а не разницей в коэффициентах диффузии.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (соглашение № 22-13-00066). Компьютерное моделирование проведено с использованием вычислительных ресурсов кластера ИВС РАН, оборудования центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова и центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса» НИЦ «Курчатовский институт» (субсидия Минобрнауки, идентификатор работ RFMEFI62117X0016), http://ckp.nrcki.ru , и межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук (МСЦ РАН).

УДК 541.64: 539.2

МУЛЬТИФРАКТАЛЬНОСТЬ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Магомедов Гус.М.[1], Долбин И.В.[2]

[1]Дагестанский государственный педагогический университет

[2]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М Бербекова

e-mail: i_dolbin@mail.ru

Ключевые слова: нанокомпозит, мультифрактал, агрегация, «скрытая упорядоченность», размерность Реньи.

Агрегация исходных частиц нанонаполнителя приводит к формированию каркаса частиц или их агрегатов, обладающего мультифрактальными свойствами. Такой каркас моделируется массовым мультифракталом в координатах D_q-q, где D_q – обобщенные размерности Реньи, q – индекс, принимающий целочисленные значения в интервале от -∞ до +∞ (на практике q = -40÷+40). Одной из наиболее важных характеристик такого мультифрактала является параметр «скрытой упорядоченности» Δ_k (Δ_k=D_{-40} – D_{40}). Анализ зависимости $d_f(\Delta_k)$ показал, что указанная корреляция имеет следующую аналитическую форму:

$$d_f = d_f^н + 0{,}33\Delta_k^{1/2}, \qquad (1)$$

где d_f и $d_f^н$ – фрактальные размерности композита и полимерной матрицы, соответственно. Для максимального значения Δ_k=1 величина d_f=2,95, т.е., равна максимально возможной размерности для реальных твердых тел, а при Δ_k=0 реализуется условие $d_f = d_f^м$, т.е., нанонаполнитель не изменяет структуру матричного полимера.

На рисунке 1 приведена зависимость параметра $\Delta_k^{1/2}$ от объемного содержания нанонаполнителя $\varphi_н$ для нанокомпозитов полипропилен/глобулярный наноуглерод (ПП/ГНУ) и полипропилен/наноразмерный карбонат кальция (ПП/$CaCO_3$), которая обнаруживает нелинейную корреляцию $\Delta_k^{1/2}(\varphi_н)$:

$$\Delta_k^{1/2} = 1{,}76\varphi_н, \qquad (2)$$

что в сочетании с уравнением (1) дает:

$$d_f = d_f^м + 0{,}58\varphi_н. \qquad (3)$$

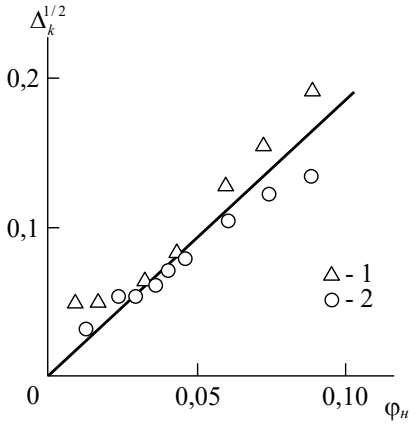


Рисунок 1. Зависимость $\Delta_k^{1/2}(\varphi_н)$ для нанокомпозитов ПП/ГНУ (1) и ПП/$CaCO_3$ (2)

Уравнение (3) дает высокую точность определения размерности d_f (среднее расхождение теории и эксперимента ~ 1,0 %). С физической точки зрения повышение d_f по мере роста $\varphi_н$ отражает усиление агрегации исходных частиц нанонаполнителя.

УДК 541.64: 539.2

СШИВАНИЕ ЭПОКСИПОЛИМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК: ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

Магомедов Гас.М.[1], Долбин И.В.[2]

[1]Дагестанский государственный педагогический университет

[2]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М Бербекова

E-mail: i_dolbin@mail.ru

Ключевые слова: эпоксиполимер, углеродные нанотрубки, сшивание, фрактал, энергия активации.

Хорошо известно, что присутствие углеродных нанотрубок в реакционной системе при сшивании эпоксиполимеров существенно изменяет кинетику этой реакции. В частности, было показано значительное снижение энергии активации E_a этого процесса при введении 5 масс. % многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) при сшивании тетраглицидил-4,4'-диаминодифенилметаном (ЭП) от 161,4 до 84,7 кДж/моль, т.е., почти в два раза.

Ранее была предложена структурная модель E_a(E_a^T) для разных химических реакций в виде:

$$E_a^T = K_1 D_f^2 - K_2 D_f, \qquad \text{кДж/моль}, \tag{1}$$

где K_1 и K_2 – константы для каждого полимера и типа реакции, D_f – фрактальная размерность макромолекулярного клубка полимера.

Необходимые для расчета величины E_a^T размерности D_f приведены в таблице. Оценки согласно уравнению (1) показали, что при введении массового содержания $W_н$=5 масс. % МУНТ в реакционную смесь величина D_f существенно снижается от 2,01 до 1,38 при общей вариации D_f=1-3. Методом подбора были установлены константы K_1 и K_2 в уравнении (1) и тогда для рассматриваемого случая, т.е., сшивания эпоксиполимеров ЭП/МУНТ получим:

$$E_a^T = 41{,}0 D_f^2 - 2{,}0 D_f, \quad \text{кДж/моль}. \tag{2}$$

Сравнение экспериментальных E_a и рассчитанных по уравнению (2) E_a^T величин энергии активации процесса сшивания на начальном участке кинетических кривых «степень конверсии – продолжительность реакции» (Q – t) для систем ЭП/МУНТ приведено в таблице 1. Получено хорошее соответствие теории и эксперимента со средним расхождении ~ 5 %.

Таблица 1. Сравнение полученных экспериментально E_a и рассчитанных согласно уравнению (2) E_a^T значений энергии активации сшивания

$W_н$, масс. %	D_f	E_a, кДж/моль	E_a^T, кДж/моль	Среднее расхлждение
0	2,01	161,4	165,7	2,7
1	1,85	144,3	140,0	3,0
5	1,38	84,7	77,2	8,9

Рассмотрим предельные случаи для E_a. Нулевая величина E_a^T достигается только при D_f=0,049, т.е., только для точечных (D_f=0) молекул реагентов. При теоретической максимальной размерности D_f величина E_a^T максимальна и равна 363 кДж/моль.

УДК 547.022.764.4

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ СТЕАРИЛМЕТАКРИЛАТА С N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ В УСЛОВИЯХ КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ВЛИЯНИЕ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Долганов Е.Д., Павловская М.В., Гришин Д.Ф.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail:raseroviaraser@gmail.com

Ключевые слова: радикальная полимеризация, (со)полимеры, присадки, депрессорные свойства.

Наиболее эффективным и экономически целесообразным способом улучшения низкотемпературных свойств и характеристик топлив и других нефтепродуктов, является использование депрессорных присадок. В настоящее время в качестве депрессорных присадок к нефти и нефтепродуктам широко применяются высокомолекулярные соединения. При этом большая часть используемых присадок по своему строению относится к сополимерам. В частности, значительный интерес представляет использование в качестве депрессоров для экологически чистого дизельного топлива полимерных композиций на основе алкилакрилатных и алкиметакрилатных полимеров. При этом важное значения в плане эффективности их применения имеют молекулярно-массовые характеристики синтезированных сополимеров, целенаправленное регулирование которых возможно в условиях контролируемой радикальной полимеризации.

Нами с использованием одного из вариантов контролируемой радикальной полимеризации - механизма присоединения-фрагментации, были синтезированы сополимеры стеарилметакрилата с N-винилпирролидоном в широком диапазоне мономерных смесей. В качестве регулятора молекулярно-массовых характеристик сополимеров был использован 2-цианоизопропилдодецилтритиокарбонат. Предложена методика синтеза сополимеров стеарилметакрилата с N-винилпирролидоном до глубоких конверсий в энергетически выгодных режимах. Показано, что процесс полимеризации протекает по механизму обратимой передачи цепи. Коэффициент полидисперсности синтезированных образцов не превышает 1.7-1.8 даже на глубоких степенях превращения мономеров. Методом H^1ЯМР спектроскопии определен состав сополимеров.

Исследовано влияние ряда синтезированных сополимеров на низкотемпературные свойства гидроочищенного дизельного топлива. Установлено, что данные сополимеры улучшают низкотемпературные свойства (температуру застывания и предельную температуру фильтруемости) при вовлечении их в топливо в концентрации от 200 до1600 р. При этом ключевое влияние они способны оказывать на температуру застывание дизельного топлива. Депрессорный эффект в данном случае составляет 21 градус.

Таким образом, сополимеры на основе стеарилметакрилата с N-винилпирролидоном, синтезированные в условиях контролируемой радикальной полимеризации по механизму обратимой передачи цепи, представляют определенный интерес в плане их практического применения в качестве присадок, улучшающих низкотемпературные свойства и характеристики гидроочищенного дизельного топлива.

УДК 538.956

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПОДГОТОВКИ КОМПОЗИТОВ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕКУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ В ТГЦ ДИАПАЗОНЕ

Дорожкин К.В., Бадьин А.В., Кулешов Г.Е., Бердюгин А.И., Перевалов А.В.
Национальный исследовательский Томский государственный университет
E-mail: yasbtk@yandex.ru

Ключевые слова: нанотрубки, эпоксидная смола, терагерцовый диапазон, ультразвуковая обработка.

Активно осваивающийся сегодня терагерцовый диапазон электромагнитного спектра требует от разработчиков технических средств создания материалов с заданными электромагнитными свойствами. Прежде всего к ним относятся полимерные материалы на основе диэлектрической матрицы и углеродосодержащих наполнителей. Такие материалы позволяют осуществлять электромагнитную совместимость узлов радиоэлектронной аппаратуры. В большинстве случаев требуется оптимизация объемного содержания наполнителя при сохранении электромагнитных параметров композита за счет использования наполнителей полимерных матриц с высокой электропроводимостью. К таким наполнителям в настоящее время относятся многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ). Одним из способов равномерного распределения наполнителя в матрице является ультразвуковое диспергирование исходной композиционной смеси перед процессом полимеризации. В данном работе представлены результаты создания композиционных полимеров на основе МУНТ и измерения их электрофизических параметров.

Для исследования были изготовлены 4 образца композитов на основе эпоксидно-дианового материала с полиэтиленполиамином (ЭДП) и включением МУНТ со средним диаметром 9,4 нм. Синтез МУНТ осуществлялся методом каталитического газофазного осаждения этилена в присутствии FeCo катализатора. Содержание активной фазы составляло 3 масс.%. Для равномерного распределения МУНТ в объеме связующего полимера использовался процесс ультразвуковой обработки при помощи устройства «УЗТА-0,1/28-О» серии Алена, мощностью 75 Вт в течение одной, двух и пяти минут. Один из образцов не подвергался ультразвуковой обработке и использовался в качестве референтивного.

Для измерения электромагнитного отклика и оценки диэлектрических свойств композитов применялись два квазиоптических метода: спектроскопия непрерывного действия на основе ламп обратной волны (115-258 ГГц) и время-импульсная спектроскопия (200-1000 ГГц). На основе данных об электромагнитном отклике (коэффициент прохождения, фазовый сдвиг) от образцов были рассчитаны значения комплексной диэлектрической проницаемости.

Анализ полученных данных показал, что ультразвуковая обработка композиционной смеси ЭДП и МУНТ в течение двух минут приводят к заметному росту диэлектрической проницаемости с 3,73 отн. ед. до 4,7 отн. ед. на частоте 200 ГГц. При этом наблюдается линейно убывающая дисперсионная зависимость как действительной (ε'), так и мнимой (ε'') части диэлектрической проницаемости. Для образца без ультразвуковой обработки частотные изменения $\Delta\varepsilon'$ составили $6{,}7\cdot10^{-3}$ отн. ед. / ГГц., $\Delta\varepsilon''$ – $4{,}9\cdot10^{-3}$ отн. ед / ГГц. Аналогичная картина наблюдается для всех полученных композитов. УЗ обработка в течение 5 минут привела к уменьшению комплексной диэлектрической проницаемости (на 10% по ε' и до 15% по ε'') относительно двухминутной обработки. Такое изменение диэлектрической проницаемости, вероятно, связано с тем, что при малом времени обработки (1-2 мин.) происходит разрушение агломератов МУНТ и относительно равномерное распределение их в объеме образца. При этом еще сохраняется механический контакт между МУНТ. Дальнейшее увеличение времени ультразвуковой обработки (5 мин.) при концентрации, не превышающей порога перколяции, приводит к изоляции отдельных нанотрубок в матрице, и как следствие, к уменьшению комплексной диэлектрической проницаемости.

Таким образом показано, что применение ультразвуковой обработки полимерного композита на основе ЭДП и МУНТ позволяет получать композиционные полимерные составы с заданной диэлектрической проницаемостью, однако при этом требуется точный контроль времени работы и мощности ультразвукового диспергатора.

Благодарность
Научное исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 22.29.20248, https://rscf.ru/project/22.29.20248/ и средств Администрации Томской области.

УДК 678

НАПРАВЛЕННЫЙ ДИЗАЙН ПОВЕРХНОСТИ И МНОГОМАСШТАБНОЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО-СТРУКТУРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В АДДИТИВНОМ ПРОТОТИПИРОВАНИИ

Доронин Ф.А., Савельев М.А., Рытиков Г.О., Рудакова А.В., Цуканова А.Ю., Назаров В.Г.
Московский политехнический университет
E-mail:f.a.doronin@mospolytech.ru

Ключевые слова: аддитивное прототипирование, математическое моделирование, полимер, поверхностная модификация.

Несмотря на значительные теоретические и экспериментальные исследования по совершенствованию известных и разработке новых материалов для автомобильного, авиационного, промышленного, сельскохозяйственного и другого оборудования, значительное количество отказов функциональных узлов происходит вследствие износа подвижных деталей, в том числе на основе полимеров и композитов. Для организации надежной работы оборудования требуется осуществление регулярного технического обслуживания и ремонта, в том числе в местах эксплуатации. Однако высокая стоимость и длительный срок ожидания комплектующих взамен поврежденных, в том числе импортных, препятствует его диагностике и оптимальной профилактике. Одним из решений проблемы своевременного обслуживания оборудования (в т.ч. в условиях санкционных мер недружественных государств в отношении Российской Федерации) является применение 3D-печати, которая позволяет создавать необходимые детали различной стереометрической формы оперативно и непосредственно на производственных площадках предприятий. Среди множества имеющих известный спектр достоинств технологий аддитивного производства перспективной является экструзионная 3D-печать ввиду низкой стоимости полимера-основы (филамента), в т.ч. некоторых композитов и практически полного отсутствия потери материала в процессе формования изделий. Низкая стоимость филамента обусловлена использованием полимерных материалов (и композитов на их основе), таких как АБС (сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола), ПЛА (полилактид), ТПУ (термопластичный полиуретан), ПЭТГ (полиэтилентерефталатгликоль) и др. Однако, экструзионная 3D-печать имеет ряд существенных недостатков: используемые в 3D-печати филаменты не соответствуют требованиям по физико-химическим, механическим и иным показателям, и в значительной степени из-за образования дефектов печати вследствие низкой межслоевой адгезии филамента и изделий к нагреваемой печатной платформе 3D-принтера.

В рамках настоящей работы для улучшения свойств филамента использованы два подхода: системы методов поверхностной модификации (газофазное фторирование и плазмохимическая обработка), а также многомасштабное математическое моделирование структуры и свойств композитных филаментов, основанное на характеризации СЭМ-изображений соответствующих экспериментальных образцов. Также в рамках работы получены термомеханически обработанные нетканые полотна (из смеси синтетических филаментов малого диаметра) с регулируемыми свойствами (воздухопроницаемостью и фильтрацией твердых частиц) для изготовления воздушных фильтров для автомобилей и систем очистки воздуха, а также иных прикладных задач. Актуальность направленного регулирования физико-химических, функциональных и эксплуатационных свойств полимеров, применяемых в экструзионном 3D-прототипировании, обусловлена фундаментальной возможностью существенного изменения структуры и, как следствие, поверхностных, механических, барьерных и других свойств филаментов методами поверхностной модификации, что подтверждено прецизионными методами анализа (СЭМ, ЭДС-анализом, ИК-спектроскопией), а также наличием спроса на полимерные композиты с улучшенными термо- и электропроводностью со стороны промышленных предприятий и частных лиц, производящих конструкционные и функциональные компоненты для робототехнических устройств, беспилотных транспортных систем и высокотехнологичного медицинского и печатного оборудования.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание FZRR-2023-0003).

УДК 677.469: 547.458.5

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ РЕГЕНЕРАТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Дресвянина Е.Н.[1], Тагандурдыева Н.А.[2], Кодолова-Чухонцева В.В.[2,3], Добровольская И.П.[3], Камалов А.М.[2], Нащекина Ю.А.[4], Нащекин А.В.[5], Иванов А.Г.[3], Юкина Г.Ю.[6], Юдин В.Е.[3]

[1]Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

[2]Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

[3]Институт высокомолекулярных соединений РАН

[4]Институт цитологии РАН

[5]Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе

[6]Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет им. акад. И.П. Павлова

E-mail: elenadresvyanina@gmail.com

Ключевые слова: хитозан, одностенные углеродные нанотрубки, волокна, мокрое формование, композиты, кондуиты, регенерация периферических нервов.

Получены электропроводящие биосовместимые композиционные волокна на основе хитозана (CS) и одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT) по коагуляционному способу формования. Электропроводность композиционных волокон повышается от 10^{-7} до 0,1 См/м при увеличении содержания в них ОСУНТ от 0,05 до 2,5 мас. %. Прочность композиционных волокон увеличивается на 50% по сравнению с прочностью волокон из чистого хитозана и практически не зависит от концентрации ОСУНТ. Введение ОСУНТ способствует дополнительной ориентации макромолекул хитозана и, следовательно, упорядочиванию структуры волокна. Формирование более плотной упорядоченной структуры волокна подтверждается результатами сканирующей электронной микроскопии. При введении ОСУНТ в количестве 2,5 мас.% формируется жесткий каркас из наполнителя, такие волокна характеризуются высоким модулем 17,2±1,2 Гпа и небольшим удлинением при разрыве (не более 4%).

Методом ИК-спектроскопии показано, что при длительном выдерживании волокон в растворе лизоцима (исследование резорбции *in vitro*) происходит разрушение гликозидного кольца. При этом, степень гидролиза увеличивается с повышением содержания ОСУНТ в волокне. При проведении исследований на цитотоксичность установлено, что питательная среда после инкубирования композиционных волокон в течение 4 суток не оказывает какого-либо токсического воздействия на МСК человека, количество жизнеспособных клеток в этих образцах практически не уступает контролю – клеткам, культивируемым в стандартной питательной среде.

Полученные данные позволили предположить, что разработанные композиционные волокна могут быть использованыв качестве наполнителя для создания кондуитов – тканеинженерных конструкций для замещения дефекта периферического нерва, в связи с чем, были проведены эксперименты *in vivo*. При имплантации композиционных волокон с содержанием ОСУНТ 0,05 мас. % в седалищный нерв крыс, они деформируются под действием компрессионных сил со стороны окружающих тканей, что приводит к образованию плотной соединительнотканной капсулы вокруг волокна. Композиционные волокна с высокой концентрацией (2,5 мас.%) углеродных нанотрубок являются источником электрических сигналов и вызывают выраженное хроническое асептическое воспаление при имплантации. Имплантация таких волокон не приводит к значительному увеличению прорастающих нервных волокон. Оптимальной является концентрация ОСУНТ 0,5 мас.%. При имплантации композиционное волокно, содержащее 0,5 мас.% ОСУНТ, не деформируется и не вызывает выраженной воспалительной реакции. При этом вокруг волокна формируется тонкая капсула из соединительной ткани.

УДК 615.457.1

ПОЛИМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ДЕКСАМЕТАЗОНА

Дубашинская Н.В., Бокатый А.Н., Гасилова Е.Р., Скорик Ю.А.
Институт высокомолекулярных соединений РАН
E-mail: dubashinskaya@gmail.com

Ключевые слова: дексаметазон, природные полисахариды, биополимерные системы доставки лекарств.

Дексаметазон является глюкокортикоидным препаратом с широким спектром фармакологической активности, наиболее часто применяемым при воспалительных заболеваниях глаз, однако дексаметазон имеет тяжелые острые и хронические системные побочные эффекты. Местное введение дексаметазона с использованием офтальмологических систем доставки с пролонгированным профилем высвобождения обеспечивает контроль высвобождения и увеличивает время пребывания препарата в целевом участке, тем самым увеличивая местную биодоступность и снижая дозу и риск побочных эффектов. Подходы к разработке местных офтальмологических лекарственных форм зависят от места их приложения: нанесение на конъюнктиву глаза (глазные капли) или внутриглазная инъекция.

В зависимости от способа применения разрабатывают офтальмологические системы доставки дексаметазона с профилем высвобождения от нескольких часов до месяцев. Например, для получения мукоадгезивных систем доставки дексаметазона для нанесения на конъюнктиву глаза были разработаны самособирающиеся микрочастицы на основе гидрофобно модифицированного хитозана (холестерин-хитозан) с гидрофильной оболочкой и гидрофобным ядром, способным инкорпорировать липофильный дексаметазон. Полученные системы обеспечивали пролонгированное высвобождение дексаметазона (суммарное высвобождение достигало 95% за 24 ч) и демонстрировали противовоспалительную активность на уровне чистого дексаметазона и мембраностабилизирующий эффект выше, чем у дексаметазона.

Конъюгация биологически активных веществ с полимерами может обеспечить медленное высвобождение и длительное пребывание препарата в месте воспаления. Поэтому для получения интравитреальных систем доставки были синтезированы конъюгаты дексаметазона с сукцинил-хитозаном. Изучение высвобождения in vitro продемонстрировало медленный гидролиз амидных и сложноэфирных связей в синтезированных системах с общим высвобождением дексаметазона и его сукцинилированной формы 8–10% в течении 1 месяца. Разработанные конъюгаты показали значительный противовоспалительный эффект в клеточных моделях воспаления, индуцированного TNFα и LPS, подавляя экспрессию CD54 в 2-4 раза выше чем свободный дексаметазон.

Эффективной стратегией улучшения офтальмологических свойств местных кортикостероидов является получение полиэлектролитных комплексов на основе водорастворимых катионных производных хитозана (например, диэтиламиноэтил-хитозана) и анионных полисахаридов (гиалуроновой кислоты, каррагинана, хондроитин-сульфата и декстран-сульфата) с улучшенной мукоадгезией и пролонгированным высвобождением дексаметазона фосфата в течении 6-12 часов. Этот способ является простым и удобным, не требует применения органических растворителей и позволяет получать полимерные частицы с широким диапазоном физико-химических характеристик и биологической активности.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23-23-00148).

УДК 541.64:544.169:547.745

ГИПОГЛИКЕМИЧЕСКИ-АКТИВНЫЕ МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫЕ ИМИНОКОМПЛЕКСЫ ВАНАДИЯ(IV)

Дубров Е.Н., Иванов А.Г.
Институт высокомолекулярных соединений РАН
E-mail:evgonij@gmail.com

Ключевые слова: металл-полимерный комплекс, ванадий, основания Шиффа.

Сахарный диабет (СД) представляет собой нарушение обмена веществ, характеризующееся хронической гипергликемией из-за недостаточной выработки инсулина или резистентности клеток к инсулину, число людей подверженных которому постоянно увеличивается. Поскольку существующие методы коррекции СД имеют ряд ограничений, разработка новых гипогликемически-активных соединений является актуальной задачей. Низкомолекулярные соединения ванадия изучены на предмет их гипогликемического действия довольно давно, однако их использование ограничено низкой биодоступностью и токсичностью в высоких концентрациях. Применение макромолекулярных систем доставки, способных образовывать лабильные комплексы с металлом, позволит контролировать высвобождение ванадия, тем самым пролонгируя действие и снижая токсичность. Одним из способов достижения лабильности получаемого комплекса является включение в состав макромолекулы азометиновой связи, подверженной гидролизу в средах, отличных от нейтральной, что обеспечит распад комплекса и высвобождение ионов ванадия в целевой среде желудочно-кишечного тракта.

В представленной работе были получены металл-полимерные комплексы ванадия(IV): поли(винилпирролидон-со-винилсалицилиденимин)-VO; поли(винилпирролидон-со-винилпиколиниденимин)-VO; поли(винилпирролидон-со-винилпиридоксалиденимин)-VO. Макромолекулярные хелаты были синтезированы методом полимер-аналогичных превращений из сополимера N-винилпирролидона с N-виниламином (80:20 мол%, M_η= 100 кДа) и соответствующего альдегида (салицилового, пиколинового, пиридоксаля). Выбор объектов обусловлен тем, что сополимеры N-винилпирролидона нетоксичны и применяются в качестве полимеров-носителей биологически активных веществ, а низкомолекулярные альдегиды, образующиеся в процессе распада комплекса, будут метаболизироватся в среде ЖКТ. Полученные сополимеры и металл-полимерные комплексы на их основе были охарактеризованы методами ИК, ЯМР, УФ и атомно-эмиссионной спектроскопии. Содержание азометиновых звеньев в сополимере было определено по соотношению интегральных интенсивностей сигналов азометиновых протонов и протонов пирролидонового кольца, во всех случаях содержание находится в пределах 18%, что указывает на высокую степень замещения аминогрупп в исходном сополимере. Содержание ванадия в металл-полимерных комплексах составляет примерно 9%, что позволяет предположить строение макромолекулярного металлокомплекса, соответствующее структуре SALEN-типа.

Возможность применения полученных макромолекулярных комплексов в качестве средств доставки гипогликемически активных ионов ванадила будет обуславливаться (помимо биосовместимости) их способностью к сохранению большей части металла в составе макромолекулярного комплекса во время нахождения в кислой среде желудка и способностью к постепенному высвобождению металла в целевой слабощелочной среде кишечника, поскольку именно там происходит всасывание ионов ванадия. Для всего ряда комплексов были построены кинетические кривые высвобождения свободных ионов ванадила в модельных средах, имитирующих среду желудка и кишечника из которых видно, что при pH=2 в течение двух часов в составе комплекса сохраняется до 75 мол% металла, в то время как при pH=8 в течение того же времени высвобождается от 14 до 20 мол% ванадила, при этом, характер кривых высвобождения в кислой среде характеризуется резким «выбросом» большего количества ионов металла в течение первых 15 мин, после чего наблюдается их постепенное высвобождение, в то время как в слабощелочной среде кривая высвобождения с самого начала имеет линейный характер, т. е. высвобождение металла идет постепенно и равномерно, что позволит контролировать вводимую дозу гипогликемически активных ионов ванадила.

УДК 536.2

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВОЙ СМОЛЫ И МИКРОСФЕР ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Дудин А.Н., Голых А.Я., Гужель Ю.А., Сердакова В.В.
Амурский государственный университет
E-mail: andrew.n.dudin@gmail.com

Ключевые слова: теплопроводность, композиты, полые частицы, полиметилфенилсилоксан.

Добавление микросфер диоксида кремния является перспективным наполнителем для композитов из полиметилфенилсилоксановой смолы, поскольку при их введении может происходить улучшение механические свойства покрытий, такие как устойчивость к истиранию и удары. Диоксид кремния является нереактивным соединением, поэтому его добавление может помочь уменьшить содержание реактивных групп, что в свою очередь увеличит устойчивость покрытий к различным видам коррозии. Полые частицы диоксида кремния создают более высокую поверхность и повышают адгезию покрытий на поверхности, что повышает прочность и долговечность покрытий. Полые частицы диоксида кремния имеют меньшую плотность, что позволяет уменьшить вес покрытий без ухудшения их свойств. Диоксид кремния имеет высокую теплопроводность, что может помочь сохранять более стабильные температуры в покрытиях, что в свою очередь повышает их устойчивость к высоким температурам.

Целью настоящей работы было проведение исследований теплофизических характеристик композитов из полиметилфенилсилоксановой смолы и полых частиц диоксида кремния.

Синтез полых частиц осуществлялся с применением шаблонного метода. В качестве шаблонов использовались полистирольные шарики. Для получения которых в 500 мл круглодонную колбу с тремя горлами заливали 300 мл этанола, затем добавляли 30 мл стирола и 0,12 г поливинилпирролидона, раствор смешивали со скоростью 300 об/мин. при температуре 80ºС в течение 30 минут. Затем добавляли водный раствор аммония персульфата в соотношениях: 36 мл деионизированной воды и 2 г аммония персульфата для получения частиц полистирола микронных размеров. Далее смешивание происходило при температуре 75ºС в течение 3 часов, до образования белого раствора. Раствор был дважды промыт 500 мл этанола, дважды центрифугирован при 2000 об/мин., после каждого этапа раствор подвергался ультразвуковому воздействию. Для проведения измерений коэффициента теплопроводности были изготовлены образцы покрытий с различным содержанием полиметилфенилсилоксановой смолы от 20 до 80% по объему в виде прямоугольного параллелепипеда размером 100×100×10 мм. Для измерения коэффициента теплопроводности использовался микропроцессорный прибор измеритель плотности теплового потока Измеритель теплопроводности-МГ4 (ИТП-МГ4). Принцип работы прибора ИТП-МГ4 основан на создании стационарного теплового потока, проходящего через плоский образец определенной толщины и направленного перпендикулярно к лицевым граням образца. Основными контролируемыми при эксперименте параметрами являлись толщина образца, плотность теплового потока и температура противоположных лицевых граней образца.

Регистрация теплопроводности покрытий на основе полых частиц и полиметилфенилсилоксановой смолы показала, что с увеличением температуры значение λ увеличивается. Теплопроводность композитов с 20 об.% смолы составляет 0,052 $Вт \cdot м^{-1} \cdot К^{-1}$, при концентрации 40 об.% λ=0,053 $Вт \cdot м^{-1} \cdot К^{-1}$, при 80 об.% изменение уже достигает 0,161 $Вт \cdot м^{-1} \cdot К^{-1}$. Отличие в теплопроводности определяется тем, что полые частицы в составе покрытий после полимеризации связующего лака образуют закрытую пористость, которая близка к их объемному содержанию. Теплоперенос в пористых средах обусловлен кондуктивным теплопереносом по тонкому слою сферы и полимерной матрице.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, госзадание № 122082600014-6 (FZMU-2022-0007).

УДК 677.027.625.3

ТЕКСТИЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С АНТИИНФЕКЦИОННОЙ ОТДЕЛКОЙ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Дымникова Н.С., Ерохина Е.В., Морыганов А.П.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН
e-mail: mgk@isc-ras.ru

Ключевые слова: текстильные материалы, антимикробная отделка, наночастицы серебра, дезсредства, пролонгированная защита.

Интерес к антимикробным текстильным материалам особенно возрос в последнее время в связи с появлением новых опасных вирусов (в первую очередь, Пандемия COVID-19) и снижением уровня иммунитета у населения. Одним из направлений в решении этого вопроса является создание текстильных материалов с антиинфекционными свойствами. Рынок противомикробных покрытий очень перспективен, т.к. антимикробный текстиль обеспечивает преимущества в области бытовой гигиены, контроля запаха и защиты ткани от микробных атак. Кроме того, медицинский текстиль – это и средства гигиены для больницы, персонала и пациентов, такие как постельное белье, одежда, хирургические халаты, салфетки и т. д.

Вызовы последних лет диктуют необходимость постоянно вести поиск новых препаратов для борьбы с микробами, адаптирующимися со временем к антибиотикам, к вирусам, к бактериям, проявляющими завидную устойчивость к различным фармакологическим новинкам.

На наш взгляд, для придания изделиям антимикробной и антивирусной активности перспективным направлением является использование наночастиц металлов малых размеров и поиск полимеров-стабилизаторов, обеспечивающих синергический эффект увеличения биоактивности таких частиц. Особого внимания заслуживают благородные металлы подгруппы Cu, в частности серебро, которое исторически известно как средство, обладающее антибактериальным эффектом.

В ИХР РАН в последние годы разработаны научные и технологические аспекты синтеза золей серебра, обладающих антимикробными и антигрибковыми свойствами, а также способы иммобилизации их на текстильных носителях. Обоснованы технико-экономические преимущества формирования биологически активных металлических частиц методом восстановления катионов в водных растворах их солей, не требующих сложного аппаратурного оформления и, следовательно, легко реализуемых в условиях предприятия. Доказано, что введение при синтезе в стабилизирующую оболочку формируемых ультрадисперсных частиц серебра катионактивного полиэлектролита, обладающего антимикробной активностью и способного регулировать сорбционную способность $НЧ_{Ag}$ к целлюлозным волокнам, позволяет обеспечить высокий уровень защитных свойств текстильного материала или изделий при обработке их раствором препарата с содержанием наночастиц серебра не более $0.6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; сохранять необходимый уровень антимикробной (антигрибковой, антибактериальной) активности в процессе эксплуатации данного изделия, включая многократное проведение операций стирки (20 стирок и более).

Микробиологические исследования как самих препаратов, так и целлюлозных носителей, модифицированных синтезированными препаратами показали очень высокую эффективность и препарата, и функционализированных материалов. Кроме того, предварительными микробиологическими испытаниями подтверждено, что данный препарат и обработанные им целлюлозные текстильные материалы (хлопчатобумажная ткань и марля) обладают и противовирусными свойствами, обеспечивают полную инактивацию вируса (стафилококковый бактериофаг с титром 10^7/мл) без восстановления его жизнеспособности. Это показывает перспективность использования таких материалов в качестве активного слоя защитных масок и для других видов текстильных изделий (салфетки, полотенца, одежда первого слоя, перчатки).

На основе созданного препарата, названного нами «Нанотекс», разработан состав дезинфицирующего средства для аэрозольной обработки рук и бытовых предметов. Изготовлены экспериментальные лабораторные образцы этого средства (в виде спреев) и выявлена их высокая биологическая активность по отношению к бактериям (Escherichia coli и Staphylococcus aureus) и фунгицидной активности по отношению к грибам (Candida albicans).

На ряде предприятий Ивановской и Пермской областей изготовлены опытные партии антимикробных текстильных полотен и изделий из них, обработанных препаратом «Нанотекс». Доказано, что данный ассортимент обладает защитным действием и имеет широкий спектр активности, поскольку препятствует размножению грамположительных и грамотрицательных бактерий, вирусов, подавляет рост грибков, выполняя функцию «защитного барьера» для кожи человека от попадания на нее болезнетворных микроорганизмов извне.

УДК 678.4.06

ВЛИЯНИЕ УСКОРИТЕЛЕЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛАСТОМЕРОВ СО СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНОМ

Дьяконов А.А.[1, 2], Винокуров В.А.[1], Данилова С.Н.[1], Лазарева Н.Н.[1], Охлопкова А.А.[1], Спиридонов А.М.[1], Кычкин А.К.[2], Туисов А.Г.[2]

[1] Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова

[2] Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова

E-mail: afonya71185@mail.ru

Ключевые слова: эластомер, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, адгезия, ускоритель вулканизации.

В работе приводятся исследования влияния ускорителей вулканизации на адгезионное взаимодействие сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с эластомером. Актуальность исследования заключается в повышении надежности при эксплуатации композитов на основе термодинамически несовместимых полимеров за счет увеличения прочности соединения между материалами. Установление и объяснение закономерностей влияния ускорителей вулканизации на адгезию между СВМПЭ и эластомером позволит создавать различные композиционные материалы на их основе: двухслойный материал СВМПЭ-эластомер, модифицирование путем введения порошка и волокон СВМПЭ в объем резиновой смеси, нанесение защитного покрытия из СВМПЭ на эластомер и т.д.

Целью исследования является установление закономерностей влияния 2-меркаптобензотиазола (МБТ), дифенилгуанидина (ДФГ) и сульфенамида Ц (CBS) на адгезионное взаимодействие СВМПЭ с бутадиен-нитрильным эластомером. В качестве объекта исследования адгезии применялся двухслойный материал на основе СВМПЭ и бутадиен-нитрильного эластомера. Изготовление двухслойного композита проводилось методом совместного горячего прессования в гидравлическом прессе при температуре 155^{o}C в течение 20 мин под давлением 10 МПа с дальнейшим охлаждением до 80^{o}C. Введение ускорителей вулканизации производилось в модельную резиновую смесь на стадии смешения ингредиентов. Для создания двухслойного композита применялась резиновая смесь на основе бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-18 АМН (Сибур, Россия) с содержанием 17-20% нитрила акриловой кислоты, и термопластичный полимер СВМПЭ марки GUR-4022 (Celanese, Китай) с молекулярной массой $5{,}3 \cdot 10^{6}$ г/моль. Определение адгезионной прочности соединения СВМПЭ с эластомером осуществлялось на испытательной машине Autograph (Shimadzu, Япония) при комнатной температуре в соответствии со стандартом ISO 36-2017. Исследование межфазной границы взаимодействия СВМПЭ с эластомером проводилось на растровом электронном микроскопе JSM-7800F (Jeol, Япония). Образцы для изучения микроструктуры межфазной границы получали путем холодного скола в жидком азоте.

При расслоении СВМПЭ от эластомера наблюдалось два характера разрушения - по межфазной границе полимеров и по эластомеру. Расслоение по границе взаимодействия полимеров происходило при введении в резиновую смесь по отдельности ДФГ и МБТ, данный тип разрушения носит адгезионный характер. Добавление в резиновую смесь ускорителей вулканизации CBS и комбинации ДФГ с МБТ повышает прочность соединения между СВМПЭ и эластомером, при этом разрушение происходит по эластомеру. Когезионный характер разрушения свидетельствует о повышении прочности связи между полимерами, превышающая прочность эластомера. При анализе микроструктуры двухслойного композита отмечается, что введение в резиновую смесь CBS либо совместно ДФГ с МБТ приводит к образованию «мелкосферолитной» структуры СВМПЭ на границе взаимодействия с эластомером, что свидетельствует о протекании реакций, приводящих к повышению адгезии.

По результатам проведенного исследования установлено, что применение ускорителей вулканизации тиазольной группы совместно с аминной способствуют образованию прочного соединения между СВМПЭ и бутадиен-нитрильным эластомером с образованием «мелкосферолитной» структуры на границе взаимодействия.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ № FSRG-2023-0026.

УДК 678:547.21

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Елохин И.В., Михайловская А.П.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

E-mail: ivaneloxin@gmail.com

Ключевые слова: четвертичные аммониевые соли, газовая хроматография, высшие алканы, катализ.

Согласно данным аналитического отчета НКР количество российского производства полипропилена с 2019 по 2020 увеличилось на 30% (с 1060 млн.т. до 1375 млн.т). Лидером в производстве полипропилена в Российской Федерации является компания «СИБУР Холдинг», которая приводит данные о том, что выпустила за 2022 год 2,2 млн.т. полипропилена 47 марок, куда входят нетканые материалы, пленки, контейнера, трубы, флаконы для капельницы и т.д. Полипропилен применяется в самых разнообразных бытовых условиях: от пластиковой посуды до труб; т.к. полипропилен не только самый легкий материал, но и химически стойкий.В связи с вышесказанным возникает вопрос не только об увеличении пластика в России, но и о способах его переработки. Одним из самых привлекательных способов переработки полипропиленовых материалов является термическая деструкция, поскольку получаемый набор углеводородов рассматривают как альтернативный источник топлива.Как известно, в ходе реакции термического крекинга (пиролиза) наблюдается образование нежелательных для топливаолефиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов. Гидрокрекинг на наш взгляд позволит избежать образования нежелательных продуктов реакции, при этом предварительная модификация полипропилена может способствовать получению углеводородов керосино-гайзолевой фракции.

Цель работы – изучение влияния четвертичных аммониевых солей на процесс гидрокрекинга полипропилена.

Предварительный этап заключался в обработке образцов полипропилена в виде волокон и пленокв присутствии четвертичных аммониевых солей разного химического строения в течение 1 ч. Часть образцов подвергли промывке. Далее в реактор загружали 1 г ПП волокна/пленки, и добавляли полученный методом осаждения катализатор (Ni) массой 0,1 г. Процесс проводили в среде гексана при давлении 100 атм. и температуре 350 °С, общее время которого составило 4 ч. На заключительном этапе эксперимента проводили идентификацию полученных продуктов методом газовой хроматографии.

В результате эксперимента установлено, что наибольший объем углеводородов жидкой фазы получен в результате гидрокрекинга полипропиленовых волокон и пленок, модифицированных обработкой водным раствором соли аммония с длинным алифатическим радикалом (триметилцетиламмония бромида). Содержание алканов состава C_9-C_{28} в продуктах реакции колеблется от 32 до 45 %, наибольшее содержание алкенов в составе этой фракции наблюдается в случае гидрокрекинга немодифицированного полипропиленового волокна (72%). По данным хроматографического анализа было выявлено, что наилучший результат, с точки зрения соответствия состава продуктов гидрокрекингакеросино-газойлевой фракции,имеет образец, модифицированный с помощью бромида триметилгексдециламмония: выход высших парафинов составляет 50% при отсутствии непредельных и циклических углеводородов.

УДК 691.175.

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИИМИДА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТЕПЕНИ НАПОЛНЕНИЯ ТЕРМОРАСШИРЕННЫМ ГРАФИТОМ

Ерошенко Н.С.[1, 2], Смирнова Н.В.[2]

[1]АО «Композит»

[2]Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова

E-mail: natali.eroshenko.89@mail.ru

Ключевые слова: полиимиды, электропроводные полимеры, терморасширенный графит.

В современном мире особое внимание уделяется вопросам разработки новых полимерных материалов, которые могли бы конкурировать или даже со временем полностью заменить существующие. Задача создания конструкционных материалов для изделий электротехнического назначения стоит у многих ученых-электрохимиков на первом месте. Для выполнения поставленной задачи был выбран уникальный по своим свойствам класс полимеров – полиимиды (ПИ). Полимерные композиционные материалы ПКМ на основе полиимидных связующих отличаются температурной устойчивостью, высокими механическими свойствами и устойчивостью к воздействиям окружающей среды.

В данной работе изучены зависимости изменения электрических свойств ПИ связующего в зависимости от степени наполнения терморасширенным графитом. В качестве связующего было использовано термореактивное высокотемпературное связующее бисмалеимидного ряда производства ITEKMA по марки SB322. В качестве наполнителей был использован терморасширенный графит (ТРГ) ООО «Селур» марки ТРГ-М со степенью расширения 5, 40, 100 г/дм^3. ТРГ – графитовый материал, в котором отсутствуют смолы и неорганические наполнители. Он стоек к большинству агрессивных сред, сохраняет высокие упругие характеристики и прочность, не теряет массу при длительной эксплуатации, не горюч, невзрывоопасен, не токсичен. Использование ТРГ в качестве электропроводящего наполнителя для полимерной матрицы является наиболее перспективным для получения легких, износостойких полимерных композиций в производстве электротехнического оборудования, с целью повышения его технологичности, экономичности и надежности.

Смешение связующего с наполнителем проводилось двумя способами: расплавным и растворным. В расплавном способе связующее нагревали до 90-110 ^{0}С и выдерживали его до полного размягчения. Затем порционно в жидкий расплав вводился наполнитель при постоянном перемешивании. Растворная технология является наиболее простой. В такой технологии растворитель (или смесь растворителей) добавляют в готовое связующее и перемешивают вручную или с помощью мешалок (в течение определенного времени). К каждому способу был подобран определенный режим.

Из полученных нами данных следует, что использование ТРГ в качестве наполнителя при низких концентрациях до 3% снижает электрическое сопротивление на 8-11 порядков и достигает значения 10^{-5} Ом·м. Дальнейшее наполнение незначительно влияет на проводимость материала. И является трудновыполнимым с точки зрения технологической доступности из-за адсорбционных свойств ТРГ.

По данным исследования можно сделать вывод, что графитовое наполнение полимерной матрицы в значительной степени улучшает электрическую проводимость композиционного материала.

УДК 678

БИОРАЗЛАГАЕМЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА И ОРГАНИЧЕСКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Ершов А.А., Дмитриев К.Е., Шамина А.О., Коротнева И. С.
Ярославский государственный технический университет
E-mail: artem.ershov.2001@inbox.ru

Ключевые слова: биоразлагаемый композиционный полимерный материал, латексная композиция, маканые изделия, органический наполнитель, синтетический полимер.

Производство синтетических полимерных материалов ежегодно возрастает, что ведет к увеличению полимерных отходов. В качестве одного из решений данной проблемы предлагается разработанная технология получения полимерного композиционного материала (ПКМ) для изготовления маканых изделий (в т.ч. медицинских перчаток), способных разлагаться после использования при компостировании.

Преимуществом данной технологии является удешевление конечного продукта за счет использования в качестве стимуляторов биоразложения отходов деревообрабатывающей и пищевой промышленности, возможность введения дисперсии стимулятора биоразложения без закупки дополнительного оборудования в латексную композицию при простом перемешивании.

Для получения латексной композиции в латекс БНК вводились: дисперсия серы в качестве агента вулканизации, дисперсия оксида цинка в качестве активатора вулканизации, дисперсия диэтилдитиокарбамата цинка в качестве ускорителя вулканизации, а также дисперсии стимулятора биоразложения (древесная мука 50 мкм, кофейный жмых фракции 50 мкм). В качестве коагулянта использовался водно-спиртовой раствор хлорида кальция.

Для получения тонкопленочных маканых изделий использовался метод однократного макания последовательно в коагулянт и латексную композицию. Для создания пленок использовались металлические формы, которые обеспечивали легкий съем изделий. Далее осуществлялось плавное макание форм в коагулянт, промежуточная подсушка коагулянта, а затем погружение в латексную композицию с целью формирования полимерного геля. Затем гель подвергали воздушному синерезису, а также отмывали от водорастворимых соединений для уплотнения. После этого формы с латексным гелем высушивались и проводилась вулканизация для улучшения физико-механических характеристик продукта.

При проведении испытаний на растяжение согласно ГОСТ 14236-81 и ГОСТ Р 54553-2011, образцы маканых изделий, содержащие стимуляторы биоразложения в количестве 10 м.ч. на 100 м.ч. полимера, показали следующие характеристики: условную прочность при разрыве - 16-18 МПа, относительное удлинение - 500%, что подтверждает соответствие деформационно-прочностных характеристик образцов полученных полимерных пленок стандарту по нитрильным перчаткам (ГОСТ 32337-2013).

Используя метод компостирования (ГОСТ Р 57225-2016), было доказано протекание биодеструкции ПКМ, максимальная степень которой, для пленок с наполнителем, через 12 недель составила 23,9 %, а для пленок без наполнителя - 1,3 %.

В работе подтверждено отсутствие токсического воздействия продуктов разложения полимерного материала в почве на рост высших растений в соответствии с ГОСТ Р ИСО 18763-2019. Микробиологический анализ почвы до и после экспозиции полимерных пленок в соответствии с МУК 4.2.3695-21 показал, что биоразложение пленок происходит с участием почвенной микробиоты.

Таким образом, в ходе исследования разработана технология получения полимерного композиционного материала на основе латекса бутадиен-нитрильного карбоксилсодержащего сополимера и органических наполнителей, способного к биоразложению. Данное исследование позволит сократить рост полигонов полимерных отходов, что важно ввиду нарастающей экологической проблемы.

УДК 54

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК ПВДФ -CFO

Воронцов П.А.[1], Сальников В.Д.[1], Ершов П.А.[1], Омельянчик А.С.[1,2], Родионова В.В.[1]
[1]БФУ им. И. Канта
[2]Department of Chemistry and Industrial Chemistry (DCIC), University of Genova
E-mail: fofan89@gmail.com

Ключевые слова: PVDF, CFO, магнитоэлектрический эффект, мультиферроики.

Мультиферроики — это перспективный класс материалов, которые одновременно обладают как минимум двумя типами упорядочения: ферромагнитными, сегнетоэлектрическими и сегнетоэластичными свойствами. Реализация контролируемого синтеза таких материалов открывает новые возможности в различных приложениях, таких как датчики, преобразователи, устройства памяти с несколькими состояниями, переключатели и фильтры, а также в биомедицинских приложениях, включая биосенсоры, доставку лекарств и тканевую инженерию.

Одной из технологий создания мультиферроков является внедрение магнитных частиц в пьезоэлектрическую матрицу. В данной работе рассматривается синтез композита на основе электроактивной полимерной матрицы поливинилиденфторида(ПВДФ) с добавлением магнитных частиц феррита кобальта $CoFe_2O_4$ (CFO).

Композитные пленки ПВДФ-CFO были синтезированы методом ракельного ножа и охарактеризованы различными методами, включая рентгеновскую порошковую дифрактометрию (XRD), сканирующую электронную микроскопию (SEM) и вибрационную магнитометрию (VSM).

Частицы CFO были синтезированы гидротермальным методом. Гидротермальный метод позволил управлять размером частиц за счет регулирования времени реакции при низких температурах, что также дало возможность получения требуемых значений намагниченности насыщения Ms и коэрцитивной силы Hc.

Результаты исследований синтезированных композитных пленок показали, что образцы обладают равномерным диспергированием частиц в матрице ПВДФ, оптимальной степенью кристалличности и необходимой электроактивной фазой. Кроме того, композитные пленки продемонстрировали необходимое значение намагниченности.

УДК 547.9

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3-ОКСИБУТИРАТА И ХИТОЗАНА

Жуйкова Ю.В.[1], Жуйков В.А. [1]

[1] *ФИЦ Биотехнологии РАН*

E-mail: yuli4_08@mail.ru

Ключевые слова: биополимеры, композиты, хитозан, поли-3-оксибутират.

Поли-3-оксибутират (ПОБ) и хитозан (ХТЗ) являются одними из самых широко распространенных полимеров для биомедицинского использования, благодаря их биосовместимости, возобновляемости, низкой токсичности, способности к биодеградации. Создание композиционных материалов на основе биополимеров, относящихся к разным классам, позволит преодолеть недостатки, присущие каждому из компонентов и получить материал с заданными свойствами. Решение данной задачи сопряжено с трудностями подбора условий и растворителя для получения композиционного материала.

В ходе работы нами была разработана методика получения композитных смешанных пленок на основе хитозана и поли-3-оксибутирата, которые в перспективе могут быть использованы в биомедицине. Основной целью работы было определение особенностей использования полимеров различного происхождения (гидрофильный полисахарид, гидрофобный полиэфир) в едином композите путем изучения физико-химических и механических свойств пленок различного состава.

В нашем исследовании уксусная кислота была использована как растворитель для поли-3-оксибутирата. Дальнейшее добавление в смесь раствора хитозана позволило получить однородные композиты. Из них методом литья и высушивания были сформированы пленки с разным соотношением обоих полимеров (1:1, 1:2, 1:4, 1:10, 1:20, соответственно, для хитозана и ПОБ). Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа (ТГА), атомно-силовой микроскопии и ИК-спектроскопии показали, что оба полимера не связывались между собой, но добавление хитозана оказывало влияние на структуру композита. При увеличении количества хитозана происходило снижение степени кристалличности с 59.4% для ПОБ до 24.6% для ПОБ/ХТЗ (1:1) и небольшое уменьшение гидрофобности, выражающееся в снижении контактного угла смачивания с 84.5º для ПОБ, до 74.3º для ПОБ/ХТЗ (1:1). С другой стороны, уменьшение процента вхождения хитозана привело к снижению способности композитов поглощать жидкость, по сравнению с чистым хитозаном. С помощью метода ТГА было выявлено, что хитозан оказывал влияние на процесс термического разложения композитов. Так как хитозан разлагается при большей температуре, то композиты также имели большую устойчивость к температурной деградации. Также изменяется стадийность разложения. Были проведены исследования механических характеристик пленок (испытания на разрыв), а также наноиндентирование. Однако, для механических и микромеханических свойств не было выявлено конкретных закономерностей, связанных с составом композитных материалов. Дополнительно проводили реологические испытания материалов. Для композитов была определена следующая зависимость вязкоупругих свойств от состава: как модуль сохранения, так и модуль потерь тем выше, чем меньше содержание в образцах хитозана. По данным АСМ микроскопии для всех образцов наблюдали увеличение среднеквадратичной шероховатости поверхности композитов, по сравнению с гомополимерами.

Все вышеперечисленные результаты в комплексе открывают перспективы разработки композитных материалов из ПОБ и хитозана с регулируемыми физико-химическими свойствами. Это будет являться актуальным для решения различных биомедицинских задач и разработки изделий с заданными характеристиками. Но перед этим необходимо провести полноценное исследование биологических свойств композитов и их способности к биодеградации.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта РНФ № 22-73-00240, https://rscf.ru/project/22-73-00240

УДК 615.46+ 544.72.023.26

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОДНОРАЗОВЫХ МЕШКОВ ТИПА 2D

Жуков В.И., Москалюк О.А.
Балтийский федеральный университет им. И.Канта
Email: vitaily.zhukov@yandex.ru

Ключевые слова: одноразовые системы, фармпроизводство, полимерный материал, мешки 2D.

Одноразовые системы (single use system) — это конструкции, используемые в фармпроизводстве, лабораторных исследованиях, медицинских учреждениях для отбора проб, ферментации, хранения химических и биологических материалов. Рынок одноразовых систем представлен основными фирмами-производителями из Германии (sartorius stedim biotech), США (mdi membrane technologies и thermo fisher scientific) и Китая (Toflon). Большинство компаний, представленных европейскими и американскими компаниями, приостановили поставки в РФ.

Одной из основных частей одноразовых систем являются мешки 2D и 3D типов. Мешки типа 2D используются для отбора проб, хранения и транспортировки. Мешки типа 3D используются в устройствах как: биореакторы, смесители, контейнеры для хранения. Цель применения зависит от компонентов системы, у каждого одноразового мешка есть свои трубки и соединения, в том числе соединения Luer Lock, Clap Camp. Оба типа мешков состоят из многослойной пленки с определенным контактирующим слоем. Основными полимерами, используемыеми в производстве мешков одноразового использования, являются этиленвинилацет (EVA), этиленвиниловый спирт (EVOH), полиэтилен сверхнизкой плотности (ULDPE), линейный полиэтилен низкой плотности (LLDPE). Например, 2D-мешк фирмы Sartorius имеет следующую комбинацию многослойной пленки: контактирующий слой - линейный полиэтилен низкой плотности, основной слой - этиленвиниловый спирт и внешний слой - снова полиэтилен низкой плотности. LLDPE используется как гибкий, крепкий, биосовместимый материал с животными клетками, из-за этих качеств он используется многими компаниями как внешний и контактирующий слой. Слой EVOH используется во всех пленках для одноразовых систем, это связано с его свойствами низкой пропускаймости газов. Neylon часто используется в качестве внешнего слоя пленки. EVA слой используется для создания менее проницаемого мешка малых размеров. Толщина пленки зависит от размеров мешка, в среднем составляет 300-400 мкм.

На примере компании Membrane Technologies (США) были рассмотрены основные показатели качества одноразовых систем. Пленка для одноразовых мешков проходит строгий контроль качества не только на физико-механические свойства, но и на химико-биологические. К физико-механическим показателям относятся: сопротивление к раздиру, сопротивление проколу, прочность при разрыве, определение прочности на скручивание (Glebo Flex), пропускаемость CO_2 и O_2, водопропускаемость. К химико-биологическим показателям относятся: анализы на токсичность in vivo и цитотоксичность in vitro, анализы на экстрагируемые вещества, биосовместимость, тест на невидимые частницы. После стерилизации мешки проходят строгий дополнительный контроль качества по нескольким показателям: тесты на биологическую активность in vivo и in vitro; эндотоксины; биологическое загрязнение и другие. Все необходимые тесты обоснованы международными стандартами ISO и USP. В России - это ГОСТ ISO 11137-1-2011.

К плюсам развития производства одноразовых систем можно отнести:
востребованность на Российском рынке качественных одноразовых систем использования;
возможность кастомизации системы под нужды заказчика в зависимости от области применения;
одноразовые системы - это непрерывный бизнес.

Основные риски заключаются в том, что создание стерильных одноразовых систем для фармпромышленности осложнено требованиями GMP.

В ходе работы было проанализировано состояние Российского рынка на наличие компаний-производителей и компаний-дистрибуторов одноразовых систем, установлены основные области применения одноразовых систем, на основе данных были изучены особенности структуры и свойств мешков 2D типа для одноразовых систем, приведены основные показатели контроля качества пленок и целых одноразовых мешков 2D типа.

Благодарность
Данное исследование было поддержано из средств программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» БФУ им. И. Канта.

УДК 541.6 + 661.666.1

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОВОЛОКНАМИ

Жуков В.И., Москалюк О.А.

Балтийский федеральный университет им. И.Канта

Email: vitaily.zhukov@yandex.ru

Ключевые слова: композиты, полимеры, углеродные наполнители, нановолокна.

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) имеют широкий спектр применения в промышленной области, они способствуют поддержке экономики и качеству продукции. Композит состоит из матрицы (связующего) и наполнителя, отвечающего за функциональные свойства композита. Существуют разные типы матриц: металлические, полимерные и керамические. В металлические входят, например, сплав никеля и железа, которые используются в производстве промышленных газовых турбин, в атомной энергетике и других областях. Керамические матрицы используются для изготовления кромки летательных аппаратов, например, диборид циркония. Полимерные матрицы подразделяются на термореактивные, термопластичные и эластомеры. Перспективными являются композиты на основе термопластичных матриц, например, на основе полипропилена, сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полиэфира, эфиркетона и др. Наполнители подразделяются на дисперсные, волокнистые, листовые и объёмные. Наполнители распределяются в матрице с образованием гетерофазной системы с выраженной границей раздела фаз. Главная задача полимерного материаловедения – это улучшение методов по созданию ПКМ с определёнными характеристиками и функциями.

Появление на рынке уникальных электропроводящих наполнителей, в том числе углеродных нановолокон (УНВ) дало возможность создавать ПКМ с принципиально улучшенной способностью проводить электрическую энергию.

Углеродные нановолокна представляют собой нитевидные структурные частицы из графеновых слоев, уложенных под определенным углом относительно оси волокна. Диаметр УНВ 50÷200 нм, длина около 5 мкм. Форма графеновых слоев различна: от собственно плоскости до свернутого листа в виде конусов, чашек и другие. УНВ обладают следующими свойствами (данные University of Minho, Institute for Polymers and Composites): диаметр 50-200мкм удельная поверхность 20-30 $м^2/г$, предел прочности при растяжении - 2.9 ГПа, модуль упругости при растяжении – 240 ГПа, электрическое удельное сопротивление - $1x10^{-4}$ Ом·м, теплопроводность - 1950 Вт/(м·К).

Внедрение электропроводящих композитов взамен металлов в ряде технических приложений (в первую очередь там, где требуется уменьшение массы конструкции и одновременного способность конструкционного элемента эффективно проводить тепловую и электрическую энергию) представляется одной из важных материаловедческих задач.

Важное значение имеют электропроводящие ПКМ волокнистой структуры, которые служат основой для создания нитей, тканей, полотен и других текстильных материалов с заданными эксплуатационными свойствами. Они находят применение при изготовлении одежды специального назначения и СИЗ: (защита от электрической дуги, нефтепродуктов, укусов клещей, наведенного напряжения, электрического поля и электромагнитного излучение, обеспечивают безопасность (МАСО концепция «Vision Zero») при варочных, пожарных и спасательных работах, выбросах пламени или пара, работах на высоте. Создание таких текстильных материалов невозможно без знания основ полимерного материаловедения и владения практическими навыками формирования наноструктурированных полимерных композитов и прогнозирования их свойств с применением математических и цифровых инструментов.

Анализ существующих исследований электропроводящих ПКМ с углеродными нановолокнами показал что, применение даже 1% нановолокн повышает износостойкость в два раза у ПКМ (например, на основе сверхмолекулярного полиэтилена или полиэфирэфиркетона). При введении в полипропиленовую матрицу до 3% УНВ наблюдается повышение прочности на 30% и жесткости в 2 раза у ориентированных текстильных волокон. Для достижения электропроводящих свойств в ПКМ углеродных нановолокон требуется в 2-3 раза меньше в сравнении с техническим углеродом (наиболее широко используемым электропроводящим наполнителем). Так же для ряда ПКМ, модифицированных УНВ, отмечен экранирующий эффект в диапазоне частот от 300 МГц до 300 ГГц. Кроме того, применение УНВ позволяет повысить на 30-40 ºС термостойкость ПКМ.

Благодарность

Данное исследование было поддержано из средств программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» БФУ им. И. Канта.

УДК 678.71

ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ НЕОТВЕРЖДАЕМЫХ ГЕРМЕТИКОВ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

Забуга Н.Н.[1], Котова С.В.[1]

[1]Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

E-mail: nickzab7@gmail.com

Ключевые слова: бутадиен-нитрильный каучук, хлорированный поливинилхлорид, адгезия, адгезионная прочность, герметик, мастика, эластомерная композиция.

В данной работе были исследованы материалы, представляющие собой неотверждаемые герметики на основе нескольких марок бутадиен-нитрильного каучука (БНК). Был проведён анализ влияния молекулярной массы каучуков, а также введения хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ) на адгезионные и некоторые эксплуатационные свойства получаемых эластомерных композиций. Были определены оптимальные соотношения каучуков СКН-3335 и СКН-3365, а также каучука БНКС-28АМН и термопласта ХПВХ. Полученные результаты позволяют усовершенствовать подход к модификации эластомерных материалов при помощи доступного на российском рынке сырья.

Влияние выбора полимерной основы на адгезионную прочность изготавливаемых герметиков было оценено при помощи методики определения прочности при сдвиге, в соответствии с ГОСТ-14759-69. Сущность метода заключается в определении величины разрушающей силы при растяжении стандартного образца, склеенного внахлестку, усилиями, стремящимися сдвинуть одну половину образца относительно другой. Испытания проводились при комнатной температуре, толщина слоя герметика составляла 2 мм. В качестве субстрата применялись металлические пластины из алюминия марки АМг-2.

Согласно полученным результатам, было выявлено, что адгезионная прочность достигает своего максимума (0,18 МПа) при соотношении каучуков с разной молекулярной массой СКН-3335 и СКН-3365 - 50/50. Данное соотношение в качестве эластомерной основы герметика является оптимальным по параметру прочности материала при сдвиге, увеличивая его на 30% в соответствии с материалом на основе только СКН (20-30%). В свою очередь адгезионная прочность достигает максимума в точке соответствующей соотношению БНКС-28АМН и ХПВХ - 80/20 (0,17 МПа), что означает улучшение адгезионной прочности на 31%. С дальнейшим увеличением содержания ХПВХ прочность материала при сдвиге падает. Положительное влияние ХПВХ на адгезию обусловлено совместимостью с бутадиен-нитрильными каучуками, а также участием атомов хлора в ХПВХ и атомов азота в БНК в диполь-дипольном взаимодействии, что приводит к образованию водородных связей. Это в свою очередь должно приводить к улучшению как адгезионных, так и эксплуатационных характеристик получаемого материала.

Помимо исследования адгезионных свойств материала, были проведены испытания на водопоглощение и маслостойкость для оценки поведения герметиков в условиях разных сред. В результате были выявлены зависимости изменения массы материала при нахождении в воде в течение 7 суток, а также в агрессивной среде в течение суток (кабельном масле при 100 ^{o}C) от содержания высокомолекулярного бутадиен-нитрильного каучука СКН-3365 и термопласта ХПВХ в смеси.

Все использованные для модификации материала полимеры доступны на рынке РФ, что является немаловажным преимуществом в настоящее время.

УДК 544.773.43

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ МИКРОЧАСТИЦ ПОЛИЛАКТИДА И ГИДРОГЕЛЕЙ ХИТОЗАНА

Загоскин Ю.Д.[1], Фомина Ю.С.[1], Семкина А.С.[1, 2], Григорьев Т.Е.[1], Чвалун С.Н.[1, 2]

[1] Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

[2] Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

E-mail:zagos@inbox.ru

Ключевые слова: гидрогели хитозана, генипин, полилактид, пористые микрочастицы, композиционные материалы.

Гидрогели на основе биосовместимых природных и синтетических полимерных материалов являются прекрасными биомиметиками для мягких тканей человека и перспективны во многих областях биомедицины: в качестве раневых и ожоговых покрытий, средств доставки лекарств и каркасов тканеинженерных конструкций. Одним из ярких представителей данной группы соединений является хитозан – природный полисахарид, растворимый в подкисленных водных растворах, способный вступать в химическую реакцию с бифункциональными молекулами с образованием трехмерной гидрофильной полимерной сетки. Несмотря на то, что подобные системы уже достаточно изучены и успешно используются, разработка композиционных материалов на их основе открывает новые перспективы. В настоящей работе предложено использовать полученные пористые микрочастицы на основе биоразлагаемого полилактида. Применение наполнителя увеличивает прочность и модуль упругости материалов, при этом снижает их удельную плотность, что позволяет рассматривать такие системы в качестве материалов для имплантатов легочной хирургии. Одним из преимуществ гидрогелевой матрицы, является возможность малоинвазивного доступа при проведении операций и улучшения качества жизни пациентов во время восстановления.

Пористые микрочастицы получали методом криолиофилизационной сушки замороженного аэрозоля полилактида в 1,4-диоксане. Частицы были охарактеризованы методом сканирующей электронной микрофотографии. Установлено, что частицы обладают мономодальным распределением с основной фракцией от 40 до 90 мкм. В качестве химического сшивателя для раствора хитозана был выбран генипин – агликон иридоидного гликозида генипозида. Изучена скорость сшивания гидрогелей хитозана в зависимости от концентрации и температуры.

Композиционные гидрогели были получены добавлением сухого наполнителя к раствору хитозана с генипином в 0,1М уксусной кислоте и механическим перемешиванием. С помощью растровой электронной микроскопии было определено, что частицы в матрице распределены равномерно. Время начала гелеобразования было оценено методом ротационной вискозиметрии и составило не более 60 минут при температуре 37 °С. Время окончания реакции лежит в диапазоне 24-48 часов в зависимости от концентрации генипина. С увеличением доли наполнителя до гелеобразования происходит переход от вязкого к упруго-вязкому поведению материалов за счет перекрывания частиц полилактида, что позволяет *in situ* моделировать форму изделия до окончания процесса сшивания. Кроме того, применение пористых микрочастиц позволило в разы увеличить модуль упругости материалов (до 1 МПа).

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-4935.2022.1.3).

УДК 544.72.05

СМЕШАННЫЕ МОНОСЛОИ (СО)ПОЛИМЕРОВ МЕТОКСИОЛИ-ГО(ЭТИЛНЕНГЛИКОЛЬ)МЕТАКРИЛАТОВС НЕКОТОРЫМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Загулина А.В.[1], Замышляева О.Г.[1], Мельникова Н.Б.[1], Батенькин М.А.[2]

[1] Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

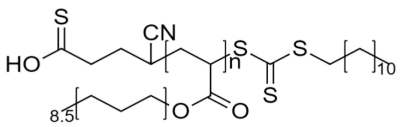
[2] Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева

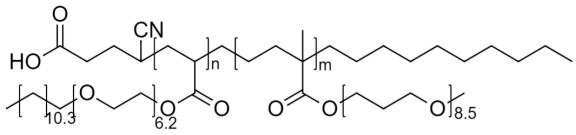
E-mail: zagulinaan@yandex.ru

Ключевые слова: ниосома, системы ЛВ, пленки LB, дигексадецил фосфат (DXP), стеариновая кислота, (со)полимеры метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов (FR1, FR5).

Наномедицина – наука, которая занимается изучением и разработкой новых систем доставки лекарственных средств. Важное место, среди систем доставок, занимают ниосомы. Ниосомы - это альтернатива липосомам, в которых фосфолипиды заменены на неионные поверхностно-активные вещества (ПАВ). Ниосомы представляют собой везикулы, которые состоят из водного ядра, а оно в свою очередь образован из неионных ПАВ амфифильной природы. ПАВ играют важную роль при образовании ниосом. Поэтому при подборе (со)полимеров необходимо учитывать возможность образования ими монослоев на поверхности раздела фаз.

В данной работе мы получали и изучали монослои (со)полимеров метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов с поверхностно-активными веществами-DXP и стеариновой кислотой.





Монослои получали с помощью установки KSV Mini, регистрировали изотермы поверхностного давления методом пластинки Вильгельми. Пленки LB переносили на кремниевые подложки и изучали АСМ и методом смачивания.

Установлено, что дигексадецил фосфат (DXP) организовывает макромолекулы (со)полимеров лучше, чем стеариновая кислота. Также (со)полимеры способны к образованию самоорганизующихся структур на границе раздела “вода-воздух”. По технологии Ленгмюра-Блоджетт получены пленки (со)полимеров, согласно данным метода смачивания все они являются гидрофильными, метод АСМ показал, что их топография поверхности неоднородная. По изотермам поверхностного давления в условиях сжатия-растяжения установлено, что в полученных монослоях (со)полимеров с DXP межмолекулярные взаимодействия характерны только для FR1.

УДК 541

МИЦЕЛЛЯРНЫЙ КАТАЛИЗ В СИНТЕЗЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИОЛОВ

Закиров И.Н.[1], Давлетбаева И.М.[1], Сазонов О.О.[1,2], Давлетбаев Р.С.[2]

[1]Казанский национальный исследовательский технологический университет

[2]Казанский государственный энергетический университет

E-mail: zakirovilyas1996@gmail.com

Ключевые слова: этерификация, фосфорорганические полиолы, *орто*-фосфорная кислота, аминоэфиры *орто*-фосфорной кислоты, полиуретаны.

Синтез иономеров, представляющих собой высокомолекулярные соединения, содержащие небольшое количество ионных групп является перспективным способом создания новых функциональных материалов. Функциональные ионные группы оказывают воздействие на такие свойства полимеров, как температура стеклования, размер и распределение доменных надмолекулярных структур в непрерывной полимерной фазе, смешиваемость полимеров, реологические характеристики и приводят к улучшению механических свойств полимеров. Ионные фрагменты в основном включены в эти полимеры в виде катионных, анионных или Цвиттер-ионных частиц в различных концентрациях. В зависимости от типа полимера ионные группы могут быть распределены вдоль основной цепи периодически, случайно или в виде концевых групп.

Путём взаимодействия триэтаноламина (ТЭА), орто-фосфорной кислоты (ОФК) и полиоксипропиленгликоля (ППГ) были синтезированы аминоэфиры орто-фосфорной кислоты (АЭФК). Было использовано такое относительное содержание исходных реагентов, когда потенциально могли бы быть израсходованы на реакцию этерификации все три гидроксильные группы триэтаноламина и по одной гидроксильной группе ППГ. Основным центром ветвления АЭФК является третичный амин, а функцию последующих центров ветвления выполняют фосфаты.

При использовании триэтиламина происходит полная этерификация ОФК с последующим образованием терминированных гидроксильными группами разветвленных эфиров орто-фосфорной кислоты (ЭФК). Увеличение содержания ОФК ведёт к формированию полных фосфатов.

Установлена мицеллярная природа каталитического воздействия ассоциатов третичных аминов с полиоксипропиленгликолем на реакцию этерификации ОФК. Исследовано влияние температуры на реакцию этерификации ОФК триэтаноламином и полиоксипропиленгликолем, протекающую в ходе синтеза АЭФК на свойства полиуретановых иономеров на их основе. Установлено, что скорость реакции этерификации ОФК триэтаноламином и полиоксипропиленгликолем в ходе синтезе АЭФК возрастает с повышением температуры с 40 до 90 °С. Показано, что реакция протекает и при относительно низких температурах. Рост температуры ведёт к закономерному возрастанию константы скорости реакции этерификации ОФК полиоксипропиленгликолем при участии триэтаноламина в качестве сореагента и катализатора. Соответственно, с повышением температуры растёт конверсия фосфорнокислых групп. Отмечено, что даже в условиях отсутствия третичных аминов ОФК частично этерифицируется полиоксипропиленгликолем. По мере увеличения степени превращения ОФК увеличивается содержание ионогенных групп в составе АЭФК, полученных при мольном соотношении [ТЭА]:[H_3PO_4]:[ППГ]=1:6:6 и полиуретанов (АЭФК-ПУ) на его основе. Повышение температуры проведения реакции этерификации до 100-110 °С приводит к преимущественному образованию полифосфатных групп в составе АЭФК.

Разветвленная структура, наличие разделенных в пространстве ионных пар явилось предпосылкой использования АЭФК для синтеза полиуретановых иономеров. Согласно исследованиям физико-механических свойств АЭФК-ПУ, наиболее высокие прочностные характеристики наблюдаются у полиуретанового образца, синтезированного в температурном интервале 70–90 °С. Прочностные характеристики АЭФК-ПУ, полученного на основе аминоэфиров орто-фосфорной кислоты синтезированных в температурном интервале 100-110 °С заметно снижаются. Данное обстоятельство обусловлено увеличением доли реакций, приводящих к образованию полифосфатных структур в составе АЭФК при относительно высоких температурах синтеза. Структура АЭФК, определяемая температурой его синтеза, влияет также на термомеханическое поведение соответствующих АЭФК-ПУ. Наличие непрореагировавшего ОФК в составе АЭФК, полученного при 40 °С, приводит к некоторой пластификации АЭФК-ПУ. При этом, температура стеклования АЭФК-ПУ практически не зависит от температуры синтеза АЭФК.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-23-10012.

УДК 547.896.1/.8

НОВЫЕ ПИРАЗИНСОДЕРЖАЩИЕ СОПРЯЖЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ – ШИРОКОЗОННЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ УСТРОЙСТВ ГИБРИДНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Заморецков Д.С.[1,2], Живчикова А.Н.[1,3], Кузнецов И.Е.[1], Теплякова М.М.[3], Ахкямова А.Ф.[1,6], Гапанович М.В.[1], Иванов Д.А.[1,4,5], Аккуратов А.В.[1]

[1]ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН
[2]Ивановский государственный университет
[3]Сколковский институт науки и технологий
[4]Institut de Sciences des Mate´riaux de Mulhouse (CNRS UMR 7361)
[5]Научно-технологический университет «Сириус»
[6]МГУ имени М.В.Ломоносова
E-mail: davlad032200@gmail.com

Ключевые слова: органические полупроводники, молекулярный дизайн, сопряженные полимеры, перовскитные солнечные батареи, пиразин, тиофен.

Использование солнечных батарей (СБ) - один из наиболее экологичных способов получения электроэнергии. В настоящее время эффективность преобразования солнечной энергии кремниевыми СБ достигла порядка 30 %, что является результатом многолетнего труда. Последнее десятилетие можно назвать эпохой развития солнечной электроники на основе перовскитоподобных материалов. Научное сообщество занимается изучением и модификацией новых солнечных элементов на основе перовскита. Прогресс в росте КПД этих устройств можно назвать взрывным: с 3,8% в 2009 году до ~ 26% к 2021 году. К тому же перовскитные солнечные батареи (ПСБ) имеют целый ряд преимуществ перед кремниевыми аналогами: легкость, гибкость и простота изготовления методами печати. Также стоит отметить, что производство ПСБ гораздо экологичнее, что делает их основными конкурентами кремниевым технологиям.

Несмотря на это гибридный перовскитный материал не лишен недостатков. Основной проблемой материалов с перовскитоподобной структурой является их низкая устойчивость по отношению к кислороду и влаге и низкая фотостабильность. Все эти факторы ограничивают срок службы данных устройств и сильно понижают КПД преобразования солнечного света. Решением этих проблем может стать использование зарядово-транспортных материалов на основе сопряженных полимеров. Так, применение полупроводниковых полимеров p- и n-типа в ПСБ обеспечивают не только улучшенную экстракцию и транспорт носителей зарядов, но и препятствуют деградации элемента за счет удержания продуктов распада перовскита, которые вне рабочего режима элемента способны к обратимой реакции и восстановлению активного материала. Также сопряженные полимеры с аморфной структурой позволяют заполнять структурные дефекты (неровности на поверхности) перовскита.

В настоящей работе получены два новых сопряженных полимера на основе бензодитиофена и ди(тиен-2-ил)пиразина, с различным расположением 2-этилгексильных заместителей как дырочно-транспортные материалы для устройств перовскитной электроники. Структура соединений была подтверждена с помощью ЯМР и ИК спектроскопии. По результатам ЦВА анализа и оптической спектроскопии была оценены ширина запрещенной зоны полученных соединений – 2,14 эВ, энергии уровней ВЗМО – -5,14 эВ и НСМО – -3,0 эВ для обоих соединений. Анализ термических и морфологических свойств показал, что сопряженный полимер с расположением 2-этилгексильного заместителя в 4 положении тиофена формирует пленки с аморфной структурой в твердом состоянии. Эти данные были подтверждены методом GIWAXS.

Полимеры были использованы в качестве дырочно-транспортных материалов в макетах перовскитных солнечных батарей. КПД преобразования света в устройствах без тщательной оптимизации их архитектуры составили порядка 18%. Дальнейшие исследования, направленные на поиск подходящих условий изготовления ПСБ в отношении толщин функциональных слоев, могут привести к значительному улучшению достигнутых показателей.

Благодарность
Работа выполнена в рамках госзадания ФИЦ ПХФ и МХ РАН 122111700041-8.

УДК 541

ДЕКСТРАН СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ МЕТКОЙ ДЛЯ ВИЗУАЛИЗАЦИИ ИНТЕРНАЛИЗАЦИИ IN VITRO

Замятина Е.А., Аникина В.А., Попова Н.Р.

Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН

E-mail: sonyoru162@gmail.com

Ключевые слова: диоксид церия, мальтодекстрин, ФИТЦ, внутриклеточная интернализация наночастиц.

Несмотря на широкое применение наночастиц диоксида церия (НДЦ) в различных областях биомедицины, остается много нерешенных вопросов, касающихся их взаимодействия с клетками. Внутриклеточная интернализация НДЦ определяется несколькими факторами, во-первых, клеточной физиологией, во-вторых, физико-химическими характеристиками наночастиц (размер, форма, характеристики поверхности). Так как НДЦ обладают собственной люминесценцией недостаточной для мониторинга интернализации в живые клетки, их необходимо снабдить люминесцентной меткой. В качестве люминесцентной метки может быть использован флуоресцеин-5-изотиоцианат (ФИТЦ), который позволяет функционализировать поверхность наночастиц.

Для получения люминесцентного золя НДЦ был проведен синтез, состоящий из двух основных этапов. На первом этапе были синтезированы нелюминесцентные НДЦ, стабилизированные полисахаридом (мальтодекстрин). Для достижения приемлемой устойчивости золя использовали высокие концентрации мальтодекстрина (МД). Установлено, что, варьируя соотношение концентрации полисахарида и солей церия, можно регулировать скорость образования и размеры полученных наночастиц (по данным DLS). Соответственно, при избытке полисахарида, соотношение CeO_2 к МД 1:4 наночастицы имели размеры в среднем 4 нм; в соотношение 1:2 – 10-20 нм; при относительно эквивалентном соотношение 1:1,3 – 150 нм. Это связано с тем, что при избытке МД все ОН-группы церия связаны с глюкозой и формирование наночастиц начинается только после стадии окисления. В данном синтезе стабилизация наночастиц происходит за счет полимерной стабилизации, а не электростатической. На втором этапе была проведена модификация полученного золя НДЦ люминесцентной меткой флуоресцеин-5-изотиоцианат (ФИТЦ). Затем был проведён анализ размеров, полученных наночастиц, который выявил, что гидродинамический диаметр наночастиц без УЗ обработки составлял в среднем 30 нм, тогда как при обработке в УЗ-ванне гидродинамический диаметр уменьшался в среднем до 4 нм (по данным DLS). Для исследования внутриклеточной интернализации использовали ФИТЦ-меченные НДЦ с гидродинамическим радиусом 4 нм.

Исследование интернализации и внутриклеточной локализации декстран стабилизированных НДЦ, модифицированных ФИТЦ, было проведено на культурах нормальных (NCT L929) и трансформированных (MNNG/HOS) клеток во временном диапазоне от 3 ч до 72 ч. Рабочая концентрацией синтезированных ФИТЦ-меченных НДЦ составила 300 мкл/мл. При такой концентрации НДЦ не оказывали токсического влияния на жизнеспособность клеток, а интенсивность свечения НДЦ была достаточной для её инструментальной детекции. Для визуализации ядер и лизосом после 24-х часовой инкубации в присутствии ФИТЦ-меченных НДЦ были использованы флуоресцентные красители: Hoechst 33342 – для окрашивания ядер клеток (синий) и LysoTracker Red – для окрашивания лизосом клеток (красный). Рабочая концентрация красителей для данных типов клеток была определена как 2 мкМ. Установлено, что накопление наночастиц внутри клеток происходит через 9-10 ч инкубации. В обоих типах клеток ФИТЦ-меченные НДЦ локализуются преимущественно в цитоплазме и лизосомах, не попадая в ядра клеток. Данные подтверждаются микрофотографиями, полученными после обработки путем колокализации спектров.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (№ 22-63-00082).

УДК 577.114

СОЗДАНИЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ ДЛЯ УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Зарубин Д.М., Смирнова Л.А., Качалова Е.А., Воротынцев А.В., Смирнова О.Н., Петухов А.Н.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail:dimazarubin493@gmail.com

Ключевые слова: полисахариды, мембраны, полимеры, упаковочные материалы.

Рынок гибких упаковок стремительно растет с каждым годом. Наибольшую долю рынка имеют полиэтиленовые пленки низкой плотности и биаксиально-оринетированные пленки (БОПП-пленки). Они нашли применение в таких отраслях промышленности как косметическая, табачная и пищевая, в частности, для вакуумных упаковок. Синтетические полимерные пленки отлично подходят для хранения продуктов из-за отсутствия вредного воздействия на них и ввиду хорошего соотношения прочности и гибкости. Однако синтетические полимеры крайне долго разлагаются в естественных условиях, оказывают экологическую нагрузку на окружающую среду, а некоторые не подвергаются полному разложению.

Мировое научное сообщество уже сейчас двигается в направлении по снижению производства синтетических полимеров, и достигло некоторых успехов, появились альтернативные биоразлагаемые полимеры, время биоразложения которых составляет от 2 месяцев до 3 лет. Однако они уступают по своим свойствам синтетическим материалам. В связи с этим актуальной задачей является синтез биоразлагаемых полимерных пленок, которые обладали бы сравнительными характеристиками с синтетическими пленками и имели контролируемое время разложения с низкой экологической нагрузкой. Целью данной работы является получение биоразлагаемых пленок на основе модифицированных полисахаридов и исследование их газотранспортных свойств.

Наиболее распространенными после целлюлозы биосовместимыми и биоразлагаемыми полисахаридами являются хитозан и крахмал, сырьевые источники которых непрерывно возобновляются. С целью повышения механических свойств и совмещения в растворе этих полисахаридов была выполнена их модификация: хитозан по реакции с энантовым альдегидом; крахмал – привитой сополимеризацией с акриламидом. Были получены однородные водные растворы на основе смеси модифицированных полисахаридов, из которых отливались пленки с добавлением глицерина в качестве пластификатора. Доказана полная биоразлагаемость полученных пленок в течение месяца под действием микромицетов.

Были изучены газотранспортные свойства полимерных пленок на основе модифицированных хитозана и крахмала по отношению к основным компонентам воздуха (N_2, O_2, CO_2) при температуре 30°С, а также проведен сравнительный анализ удельной проницаемости по кислороду БОПП-пленок и синтезированных пленок.

По результатам газоразделительных испытаний удельная проницаемость пленок на основе модифицированных хитозана и крахмала по основным компонентам воздуха при 30 °С составила: N_2 – 0,0079 баррер, O_2 – 0,0115 баррер, CO_2 – 0,262 баррер. По результатам газотранспортных испытаний БОПП-пленки по чистому кислороду их средняя удельная проницаемость составила 0,0181 баррер при 30 ºС. Барьерные свойства для кислорода синтезированных пленок выше, чем у БОПП-пленок на 36%, что говорит о высокой конкурентоспособности данных пленок в сфере упаковочных материалов. Относительно высокая удельная проницаемость углекислого газа по сравнению с кислородом играет положительную роль, т.к. CO_2 замедляет развитие микроорганизмов, что позволит увеличить срок годности пищевых продуктов в вакуумной упаковке.

Стоит отметить, что в силу особенностей хитозана и крахмала данные пленки проявляют гигроскопичность, поэтому дальнейшие исследования будут направлены на устранение этой проблемы.

УДК 691.175

ВЛИЯНИЕ ПОРФИРИНА НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

Захаров М.С.[1], Тертышная Ю.В.[1,2], Терлеева В.Ю.[3], Жданова К.А.[3]

[1]Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

[2]Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова

[3] Российский технологический университет – МИРЭА

E-mail: Imbaposon@yandex.ru

Ключевые слова: полилактид, мезо-арилпорфирин, металлопорфирин, полимерный композит, антибактериальный свойства.

Синтез новых полимерных биологически активных соединений и получение полимерных материалов биомедицинского назначения является активно развивающейся областью. Особый интерес представляют новые полимерные материалы на основе биоразлагаемых полиэфиров, одним из которых является полилактид. Создание композиционных материалов полимер-порфирин расширяет возможности применения как высокомолекулярных соединений, так и порфиринов. Порфирины и их многочисленные аналоги природного и синтетического происхождения обладают рядом практически значимых свойств, представляющих интерес для различных областей науки и техники.

Данная работа направленна на создание, исследование структуры композитов на основе полилактида с добавлением порфиринов различной структуры. Полученные материалы могут найти применение в качестве антибактериальных покрытий или материала медико-биологического назначения.

Полилактид (ПЛА) – термопластичный полиэфир, синтезируемый методом полимеризации молочной кислоты, которую получают из возобновляемых источников растительного сырья (кукурузы, пшеницы, сахарной свеклы). ПЛА широко применяется в медицине, т.к. он биосовместим и не вызывает существенных негативных реакций в организме. Разрушаясь, полилактид не образует токсичных веществ. В медицине он используется для производства хирургических нитей, швов, каркасов, костных винтов, гидрогелей, а также в системах доставки лекарств.

В данной работе были получены композиции 5,10,15,20-тетракис-(п-н-гексилоксифенил)порфирин (ТФП-4ОС$_6$) и 5,10,15,20-тетракис-(п-н-гексилоксифенил)порфирин марганца (ТФП-4ОС$_6$Mn) с полилактидом, где количество порфирина в приготовленных композитах составило: 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 масс.%. Изучены морфологические особенности пленочных композитов, теплофизические свойства, исследован процесс термического разрушения, проведены рентгенодифракционный анализ (РДА) и антибактериальный тест.

По результатам исследований можно заключить, что введение добавок мезо-замещенных порфиринов, как комплекса с марганцем, так и без него, оказывает влияние на теплофизические характеристики матрицы ПЛА. Методом термогравиметрического анализа обнаружено, что при добавление вышеуказанных порфиринов в матрицу полилактида процесс термораспада остается одноступенчатым, но меняется начальная температура деструкции, по сравнению с чистым ПЛА она смещается в область более низких температур на 5-6 °С. Рентгенодифракционный анализ показал отсутствие влияния порфиринов на структуру полилактида, все дифрактограммы идентичны, видны два четких пика, которые свидетельствуют об α-формы – орторомбической решетки полимерной матрицы.

УДК 546.41’185

БИОМИНЕРАЛИЗАЦИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ АЛЬБУМИНА ЯИЧНОГО БЕЛКА

Захаров Н.А.[1], Коваль Е.М.[1], Гоева Л.В.[1], Шелехов Е.В.[2], Алиев А.Д.[3], Киселев М.Р.[3], Матвеев В.В.[3], Захарова Т.В.[4]

[1]Институт общей и неорганической химии РАН
[2]НИТУ «МИСиС»
[3]Институт физической химии и электрохимии РАН
[4]Российский университет транспорта «МИИТ»
E-mail: zakharov@igic.ras.ru

Ключевые слова: карбонат кальция, кристаллизация, альбумин яичного белка.

Приведены результаты моделирования биоминерализации карбоната кальция ($CaCO_3$, КК) с участием альбумина яичного белка (АЛБ) в условиях осаждения из водных растворов в системе $CaCl_2$-Na_2CO_3-АЛБ-H_2O и проведена оценка влияния содержания АЛБ в растворе на образование в составе продуктов синтеза фаз кальцита (К), арагонита (А) и ватерита (В) - перспективных материалов для использования в медицинской практике.

В природе КК имеет шесть известных кристаллических полиморфных модификаций, три из которых являются безводными кристаллами (кальцит, арагонит и ватерит) (табл. 1), две - гидратированными фазами КК (моно- и гексагидрат КК: $CaCO_3 \cdot H_2O$, $CaCO_3 \cdot 6H_2O$) и одна - является гидратированной аморфной (аморфный КК (АКК)).

Таблица 1. Кристаллографические характеристики безводных полиморфных модификаций КК

	Кальцит	Арагонит	Ватерит
Кристаллическая структура	Тригональная	Орторомбическая	Гексагональная
Пространственная группа	$R\bar{3}\,2/c$	*Pmcn*	$P6_3/mmc$
Параметры решетки	$a = b = 4.990$ Å $c = 17.061$ Å	$a = 4.9598$ Å $b = 7.9641$ Å $c = 5.7379$ Å	$a = b = 7.16$ Å $c = 2.547$ Å

КК известен как дешевый доступный коммерческий материал. Внимание к изучению особенностей кристаллизации КК вызвано широко распространенными природными процессами кальцификации и биоминерализации: от бактерий до млекопитающих. Среди биологических минералов КК занимает особое место, поскольку он входит в состав костей и панцирей животных. При этом неорганический материал (КК) оказывается связанным с биополимерами.

На образование определенной полиморфной модификации КК, происходящее в ходе осаждения из водных растворов кристаллов КК, способны оказывать влияние такие условия синтеза, как тип прекурсоров, характер их взаимодействия в ходе синтеза, а также внешние воздействия – температура, давление, скорости перемешивания и потока газа (CO_2) в растворе. Оценка влияния органических добавок на образование КК из водных растворов перспективно в том отношении, что оно, как известно, эффективно для управления фазовым составом продуктов синтеза.

Синтез КК проводили при 20°С путем сливания растворов Na_2CO_3 и $CaCl_2$. Добавление АЛБ осуществляли по каплям его водного раствора в количестве, соответствующем получению продуктов синтезе, содержащих 4,9%, 9,8% и 19,6% масс. % АЛБ.

Идентификацию образцов проводили с использованием методов химического и рентгенофазового анализов (РФА), инфракрасной спектроскопии (ИК), сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ, ПЭМ).

Показано, что содержание наиболее растворимой и наименее устойчивой фазы ватерита имеет место при наибольшем содержании АЛБ в ходе синтеза. При этом размеры кристаллов ватерита в меньшей степени подвержены влиянию содержания АЛБ при синтезе.

Полученные результаты будут способствовать разработке методов направленного синтеза КК в ходе осаждения из водных растворов в системе $CaCl_2$-Na_2CO_3-АЛБ-H_2O с регулируемыми параметрами содержания различных фаз (кальцит, арагонит, ватерит), частиц различных размеров и определенной морфологии в продуктах синтеза.

Благодарность
Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

УДК 541.64:547.39

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНИЦИИРОВАНИЯ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ 1,8-ДИАЗАБИЦИКЛО-[5.4.0]-УНДЕЦЕНА-7

Захарова А.Д.[1], Тарасов А.Е.[2], Грищук А.А.[2], Подвальная Ю.В.[2], Бадамшина Э.Р.[2]

[1] Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева

[2] ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

E-mail: alisa_zakharova_01@bk.ru

Ключевые слова: полиакрилонитрил, 1,8-диазабицикло-[5.4.0]-ундецен-7, анионная полимеризация.

Сверхвысокомолекулярные полимеры обладают повышенной прочностью по сравнению с теми же полимерами более низкой молекулярной массы. Их высокая степень запутанности приводит к значительному улучшению механических свойств, стойкости к истиранию, термической стабильности и химической стойкости. Процесс получения и свойства сверхвысокомолекулярного полиакрилонитрила изучены недостаточно хорошо. Одним из наиболее важных применений полиакрилонитрила (ПАН) является производство углеродных волокон в процессе пиролиза "белого" ПАН-волокна. Учитывая, что процесс производства углеродного волокна многоступенчатый и что его качество (в основном прочность и модуль) зависит от многих факторов, нельзя пренебрегать первой стадией - синтезом полиакрилонитрила: при производстве ПАН очень важно, чтобы в него не попадали примеси атомов металлов, которые не могут быть полностью удалены при дальнейшей обработке ПАН (прядение, карбонизация, графитизация). Эти примеси неизбежно вызывают дефекты в структуре углеродного волокна, делая невозможным максимальное приближение к теоретическим значениям его прочностных свойств. Наличие в полимерном материале таких примесей, как галогены и сера, также приводит к образованию токсичных и коррозионно-активных летучих соединений при термообработке волокна. Использование сверхвысокомолекулярного ПАН для производства волокон не описано в литературе. Такие ПАН-волокна могут иметь улучшенные характеристики по сравнению с промышленными волокнами, а также положительно влиять на качество углеродных волокон, произведенных из сверхвысокомолекулярного полиакрилонитрила.

Сверхвысокомолекулярный полиакрилонитрил может быть получен путем анионной полимеризации акрилонитрила под действием 1,8-диазабицикло-[5.4.0]-ундецена-7 (ДБУ). При этом в реакционную среду не вносятся металлические примеси вследствие чего не ухудшаются свойства ПАН-волокон. Однако процесс полимеризации акрилонитрила под действием этого катализатора детально не изучен. Поэтому инициирование анионной полимеризации акрилонитрила под действием ДБУ является настоящей исследовательской задачей.

В данной работе структура активного центра, приводящего к полимеризации акрилонитрила под действием ДБУ, была исследована методом ЯМР-спектроскопии. Результаты показали, что он представляет собой аддукт ДБУ с акрилонитрилом. Химические сдвиги сигналов ДБУ в аддукте с акрилонитрилом согласуются с аддуктами ДБУ с другими соединениями. Также было показано, что эффективность инициирования полимеризации низкая и что только часть катализатора образует активные центры, приводящие к полимеризации мономера. Структура активного центра, приводящего к анионной полимеризации акрилонитрила, подтверждена квантово-химическими расчетами. Были проанализированы термодинамические свойства (энтальпия реакции, ΔH, энергия Гиббса ΔG, константа равновесия k_eq) реакций образования активного центра в результате взаимодействия катализатора с акрилонитрилом и первого акта присоединения молекул мономера к активному центру в процессе анионной полимеризации акрилонитрила. Квантово-химические расчеты также подтверждают существование индукционного периода, наблюдаемого во время полимеризации. Так, константа равновесия при добавлении первой молекулы мономера к катализатору на несколько порядков меньше, чем при добавлении последующих молекул мономера. Изучение кинетических закономерностей расходования мономера в процессе полимеризации показывает, что она подчиняется закону второго порядка. Установлено, что скорость полимеризации под действием этого катализатора на порядок выше, чем под действием другой инициирующей системы, также основанном на третичном амине 1,4-диазабицикло[2.2.2]октане.

Благодарность

Работа выполнена по теме № 0089-2019-0008 Государственного задания (№ государственной регистрации АААА-А19-119041090087-4) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

УДК 677.27

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СУБСТРАТА НА ИНТЕРВАЛ ПЕРЕХОДА ОКРАСКИ ГАЛОХРОМНОГО МАТЕРАЛА, ОКРАШЕННОГО СУБСТАНТИВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ «БРИЛЛИАНТОВЫЙ ЖЕЛТЫЙ»

Ефанов С.А.[1, 2] Звягинцева В.А.[1], Кудрявцева Т.Н.[1]

[1] Курский государственный университет

[2] Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)

E-mail: valeriazvaginceva71115@gmail.com

Ключевые слова: целлюлозный субстрат, субстантивный дис-азокраситель, pH-чувствительный материал.

В настоящее время достаточно актуальным является создание галохромных текстильных материалов из целлюлозного волокна. Такие текстильные материалы используют в качестве гибких pH-сенсоров, и получают, в частности, путем обработки текстильных материалов галохромными красителями по технологии прямого крашения. Известно, что субстантивные красители проявляют высокое сродство к целлюлозному субстрату вследствие плоскостного (планарного) строения молекулы, высокого молекулярного вес, наличия и определенного взаимного расположения полярных групп, обеспечивающих закрепление красителя на целлюлозном субстрате за счет водородных связей. Примером таких красителей могут служить дисазокрасители на основе 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты, которые, как известно из литературы, нашли применение для колорирования целлюлозных волокон. При этом наличие определенных ауксохромных групп в пара-положении к хромофору придает красителю галохромные свойства. К таким красителям в частности относится 6,6'-(этен-1,2-диил) бис(3-((4-гидроксифенил) диазенил) бензолсульфокислота) («Бриллиантовый желтый», C.I. 24890, CAS 3051-11-4). Участие пара-ауксохрома в образовании водородной связи обусловливает иной интервал значений pH изменения окраски окрашенного субстрата по сравнению с водным раствором.

Нами был определен интервал значений pH изменения окраски различных целлюлозных субстратов, окрашенных красителем «Бриллиантовым желтым» по технологии прямого крашения. Установлено, что для волокон хлопка, микрокристаллической целлюлозы в модификации Целлюлоза I и порошка целлюлозы в кристаллической модификации Целлюлоза IV, полученной из целлюлозы I при температуре 270˚С в глицерине, переход окраски наблюдается в интервале 8,0-8,5 единиц pH.

Для волокон льна и вискозных волокон, образованных целлюлозой II, переход окраски наблюдается в интервале 8,5-9,0 единиц pH

Данный факт связан нами с различием в системе внутримолекулярных водородных связей для целлюлозы разных кристаллических модификаций.

УДК 678

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ 3Д ПЕЧАТИ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДОМ

Зимин К.С.[1,2], Ларионов И.С.[1,2], Амирова Л.М.[1,2], Антипин И.С.[1]

[1]Химический институт им. А.М. Бутлерова, КФУ

[2]Институт авиации, наземного транспорта и энергетики, КНИТУ-КАИ им. А.Н. Туполева

E-mail: kostzim@list.ru

Ключевые слова: полифениленсульфид, ПФС, 3Д печать.

Полифениленсульфид представляет собой суперконструкционный термопласт, имеющий высокую температуру плавления, высокую текучесть и термостабильность расплава, позволяющими его перерабатывать методами экструзии или литья под давлением.

Полифениленсульфид (PPS) является одним из материалов, который обладает многими выдающимися свойствами, наряду с полиэфирэфиркетоном (PEEK), такими как превосходная термическая стабильность, высокая механическая прочность и химическая стойкость. Суперконструкционные материалы и композиты на их основе обладают тем преимуществом, что даже при повышенных температурах и высоких нагрузках сохраняют свою стойкость и продолжают работать длительное время. Например, по сравнению с обычными полимерами, они способны выдерживать более высокие рабочие температуры, сохранять хорошие механические свойства, проявлять стойкость к термическому разложению и химически агрессивным средам. Основным его преимуществом является неподверженность горению, что и определяет основную сферу его применения, электротехника и авионика, где необходимо продолжительное время противодействовать высоким температурам и кратковременно пламени.

Аддитивное производство в последнее время активно продвигается и используется во многих отраслях промышленности. В частности, производство изделий со сложными геометрическими формами и требующими высокие требования к прочности и стойкости к агрессивным средам не обходится без использования методов аддитивного производства.

В представленной работе для 3Д печати использовался состав полифениленсульфида с добавлением пластификатора и антиоксиданта. Из композиции получена нить-филамент для 3Д печати, диаметром 1.75 мм. Для успешной 3Д печати важным аспектом является адгезия расплава полимера к печатному столу, полифениленсульфид характеризуется слабой адгезией практически к любым покрытиям печатного стола, печатаемая модель отрывается от стола в процессе печати. Для решения этой проблемы синтезирован новый состав клея-адгезива для полифениленсульфида. Состав представляет собой раствор, который покрывается тонким слоем на печатный стол из стекла. С применением клея адгезия к печатному столу значительно повысилась и не было обнаружено отрыва модели от стола на протяжении всего процесса печати. После остывания модель легко отделяется от стола. В качестве моделей использовались бруски размером 60x10x4 мм для испытаний на термомеханические характеристики.

УДК 541.64+621.384.5

КОНТАКТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ В РАЗРЯДЕ С ЧАСТОТОЙ 40 кГц

Зиновьев А.В.[1], Пискарев М.С.[1], Гильман А.Б.[1], Кузнецов А.А.[1], Скрылева Е. А.[2], Сенатулин Б. Р.[2], Гатин А. К.[3], Сырцова Д. А.[4], Тепляков В. В.[4]

[1]Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
[2]Национальный исследовательский технологический университет МИСиС
[3]Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
[4]Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
E-mail: zinovyev@ispm.ru

Ключевые слова: поливинилтриметилсилан, модифицирование, разряд постоянного тока, разряд 40 кГц, химическая структура, метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, толщина модифицированного слоя. морфология, метод атомно-силовой микроскопии.

Ранее нами было установлено, что воздействие разряда постоянного тока пониженного давления в атмосфере фильтрованного воздуха на мембрану из поливинилтриметилсилана (ПВТМС) приводит к значительному увеличению коэффициента разделения пары O_2/N_2 от α=3.8 до α=10.0. Полученные данные свидетельствуют о существенных структурно-химических и морфологических изменениях поверхности и приповерхностного слоя в результате воздействия плазмы. Однако в промышленности используют плазму, генерируемую переменным током (НЧ - 50 Гц, 40 кГц, ВЧ - 13,56 мГц). Поэтому была поставлена задача исследование стабильности приобретённого эффекта во времени, влияния параметров обработки на свойства поверхности, изучение химической структуры и морфологии поверхности плёнок ПВТМС после обработки в разряде 40 кГц.

Исследования химической структуры поверхности были проведены с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Было показано, что химический состав исходной поверхности соответствует формуле ПВТМС с малой атомной концентрацией кислорода, однако после модифицирования происходят существенные изменения. Наблюдается появление высоких атомных концентраций кислорода, равных или превышающих концентрацию углерода, при этом отношение концентраций углерода и кремния (C/Si) снижается в 2 раза при обработке на катоде и более чем в 3 раза при обработке на аноде. Анализ спектров Si2*p* и C1*s* показал практически полное превращение связей Si–C (исходный кремний) в связи Si–O (полностью окисленный кремний) и существенное уменьшение содержания атомов углерода. В разряде переменного тока мы наблюдаем схожую тенденцию, но другую картину: уменьшение количества углерода идёт значительно меньшими темпами, прирост кислорода хоть и резкий, но всё равно менее интенсивный, чем при постоянном токе. В разряде 40 кГц химия поверхности претерпевает гораздо меньшие изменения. При идентичном времени обработки с разрядом постоянного тока в разряде 40 кГц мы наблюдаем более плавное окисление кремния на поверхности.

Изменения морфологии поверхности пленок ПВТМС, модифицированных в разряде постоянного тока на аноде и катоде, были исследованы методом атомно-силовой микроскопии. Найдено значительное увеличение шероховатости поверхности. Исходная пленка характеризуется величинами средней (R_a) шероховатости 0.18 нм и среднеквадратичной шероховатости (R_{ms}) 0.22 нм. После обработки в разряде постоянного тока эти параметры возрастают до 0.8 и 1.44 нм (анод) и 2.1 и 2.7 нм (катод). В разряде 40 кГц после модифицирования значения шероховатости составили соответственно 4,00 и 5,35 нм.

Коэффициент идеального газоразделения пары O2/N2 α после обработки в разряде 40 кГц составил 5.2, что свидетельствует о наличии эффекта от модифицирования, но значительно уступает значениям, полученным в разряде постоянного тока.

Таким образом, в разряде 40 кГц отношения модификации к травлению ниже, чем в разряде постоянного тока, поэтому для промышленной модификации мембран необходима дальнейшая оптимизация.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ номер темы FFSM-2021-0006. Измерение контактного угла смачивания проводилось в Центре коллективного пользования ИСПМ РАН поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (тема № FFSM-2021-0006).

УДК 621.9.047/048; 621-039-419; 620.22-419

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ИЗГИБНУЮ ПРОЧНОСТЬ ОТВЕРЖДЕННОГО МОНОСЛОЯ, АРМИРОВАННОГО НЕПРЕРЫВНЫМ УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ

Злобина И.В.[1, 2], Бекренев Н.В.[1], Егоров А.С.[2], Алукаев Т.М.[1]

[1] СГТУ им. Ю.А. Гагарина

[2] НИЦ «Курчатовский институт»

E-mail: zlobinaiv@sstu.ru

Ключевые слова: аддитивные технологии, композиционные материалы, трехточечный изгиб, ультразвук, СВЧ электромагнитное поле.

Среди трендовых направлений совершенствования технологии FDM выделяется технология и оборудование печати композиционными материалами. Введение в структуру объекта трехмерной печати армирующего наполнителя способствует значительному повышению физико-механических характеристик изделия. При этом армирующий наполнитель представляет собой жгут из волокон. В этом случае большое значение приобретает равномерная пропитка жгута связующим.

В ходе исследований по повышению физико-механических свойств полимерных композиционных материалов (ПКМ), в том числе, сформированных при помощи аддитивных технологий, установлено, что наиболее эффективными методами является физическая модификация. Разработаны и исследованы методы изменения свойств диэлектрических материалов при воздействии на них СВЧ электромагнитного поля промышленной частоты.

Известные методы физической модификации реализуются путем воздействия на тех этапах технологического цикла, когда связующее находится в неотвержденном состоянии. Из данных литературных источников видно, что мало внимания уделяется воздействию на отвержденные ПКМ.

Целью исследований явилось изучение влияния электрофизических волновых воздействий различного частотного диапазона (ультразвукового и СВЧ) на напряжения при трехточечном изгибе монослоев, сформированных путем трехмерной печати по технологии FDM / коэкструзии.

В исследованиях использованы образцы, вырезанные из монослоя, сформированного на 3D принтере Anisoprint Composer A4 из препрега, армированного жгутом из непрерывных углеродных волокон, пропитанного эпоксидной смолой ЭД-20 и покрытого полиэфиэфиркетоном. Изготавливали 4 группы образцов: контрольные, подвергаемые ультразвуковой обработке, подвергаемые воздействию СВЧ электромагнитного поля и после двухстадийной обработки (ультразвук и СВЧ электромагнитное поле).

Ультразвуковую обработку образцов осуществляли на экспериментальной ультразвуковой установке с многочастотным ультразвуковым генератором, обеспечивающим частотный диапазон выходного напряжения 20-60 кГц с дискретностью регулировки 10 Гц.

Обработку образцов в СВЧ электромагнитном поле осуществляли на экспериментальной СВЧ технологической установке, которая имеет частоту излучения 2450 МГц. Обработку образцов осуществляли при плотности потока энергии излучения, равной (45-50)x10^4 мкВт/см^2 в течение 2 минут. Как показали ранее проведенные исследования при данных режимах обеспечивается наибольшая эффективность модификации ПКМ, армированных углеродным волокном или тканями на его основе.

Испытания на трехточечный изгиб проводили на образцах в соответствии с ГОСТ Р 56805-2015 с использованием цифрового пресса ПМ-МГ4, позволяющего контролировать скорость нагружения и фиксировать текущие значения нагрузки и соответствующей деформации.

В результате установлено, что наибольшая эффективность, определенная как отношение напряжений опытных образцов к напряжениям контрольных, при которых были отмечены одинаковые деформации (увеличение максимальных напряжений на 54-72 %) отмечается для образцов, подвергнутых воздействию СВЧ электромагнитного поля, а также образцов, последовательно обработанных ультразвуком и СВЧ электромагнитным полем, и характерна для интервала деформаций 0,5-1,3 мм. С увеличением величины деформации до 2,5 мм эффективность обработки сохраняется, хотя и наблюдается ее снижение.

Эффект воздействия ультразвука проявляется в значительно меньшей степени и составляет от 8 % до 15 %, причем повышается с увеличением деформации в интервале 2,0-2,5 мм.

При изучении макро- и микроструктуры монослоя было отмечено повышение равномерности структуры связующего и повышение его плотности, а также «залечивание» дефектов в виде несплошностей, присущих изделиям, полученным методом 3D печати.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 23-79-00039 «Обоснование методологии комплексного модифицирования композиционных материалов для экстремальных условий эксплуатации на основе изучения фазово-структурных превращений под влиянием электрофизических воздействий различного частотного диапазона».

УДК 541.64:547.39

ПУЛЛУЛАН-ГРАФТ-ПОЛИОКСАЗОЛИН: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Зорин И.М., Фетин П.А., Губарев А.С., Лезов А.А., Перевязко И.Ю., Подсевальникова А.Н., Микушева Н.Г., Михайлова М.Е., Цветков Н.В.

Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: i.zorin@spbu.ru

Ключевые слова: клик-химия, модификация, полисахариды, катионная полимеризация.

Поли-2-оксазолины представляют собой перспективное семейство водорастворимых биосовместимых полимеров, обладающих рядом ценных свойств, в частности, мукоадгезивностью. С использованием поли-2-оксазолинов можно конструировать более сложные мультифункциональные макромолекулярные системы, например, для управляемой доставки лекарственных препаратов. В данной работе рассмотрены графт-сополимеры, полученные на основе природного полимера пуллулана с привитыми боковыми цепями поли(2-метил-2-оксазолин)а.

Для синтеза графт-сополимеров применяли стратегию «прививка к…» с использованием методологии клик-химии – реакции медь-катализируемого азид-алкинового циклоприсоединения. Пуллулан превращали в пропаргильное производное по реакции с пропаргилбромидом. Полученный пропаргилокси-пуллулан со степенью замещения от 1/100 до 1/10 фракционировали методом дробного осаждения.

Поли(2-метил-2-оксазолин) получали в условиях катионной полимеризации, в качестве инициатора использовали пара-нитрофенилсульфохлорид. Температуру, время и соотношение мономер/инициатор подбирали для получения образцов поли-2-оксазолина с молекулярными массами 4000-8000 а.е.м. По завершении полимеризации в реакционную смесь прибавляли избыток азида натрия для формирования концевых азидных групп. Степень полимеризации определяли из данных ЯМР и ГПХ. Также молекулярная масса полученных образцов была определена по уравнению Сведберга на основании независимо полученных коэффициентов седиментации и поступательной диффузии (последний определен методом динамического рассеяния света).

Для получения графт-сополимеров проводили клик-реакцию пропаргилокси-пуллулана с азид-терминированным поли(2-метил-2-оксазолин)ом в присутствии ацетата меди (II) и аскорбата натрия. В зависимости от степени пропаргилирования пуллулана и соотношения пуллулан/полиоксазолин получали графт-сополимеры со степенью замещения от 1/100 до 1/10. Продукты выделяли путем диализа с последующей лиофильной сушкой. Степень замещения оценивали из данных ЯМР.

Образцы полученных графт-сополимеров охарактеризованы с использованием методов классической молекулярной гидродинамики. Отмечено увеличение среднего характеристического коэффициента седиментации для сополимеров по сравнению с исходным образцом пропаргилокси-пуллулана и соответствующее возрастание средней молекулярной массы.

Таким образом, в работе продемонстрирована возможность и подобраны условия эффективного и нетрудоемкого синтеза конъюгатов (графт-сополимеров) полисахаридов и поли-2-оксазолина с управляемой степенью модификации и длиной боковых цепей.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта РНФ № 22-13-00187, https://rscf.ru/project/22-13-00187

Работа выполнена при техническом содействии Научного парка СПбГУ: РЦ «Магнитно-резонансные методы исследования», РЦ «Методы анализа состава вещества», РЦ «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники».

УДК 541.64

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИНОРБОРНЕНОВ С КАРБОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Зоткин М.А.[1], Алентьев Д.А.[1], Возняк А.И.[1], Лунев И.В.[2], Бермешев М.В.[1]

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

[2] Казанский Федеральный университет

E-mail: zotkin@ips.ac.ru

Ключевые слова: замещенные полинорборнены, метатезисная полимеризация, аддитивная полимеризация, функциональные материалы, диэлектрики.

Новые изоляционные материалы представляют большой интерес для микроэлектроники. Одной из наиболее важных задач является получение материалов с минимальной диэлектрической проницаемостью, поскольку это позволяет увеличить максимально возможное количество электронных компонентов в единице объема без возникновения паразитной емкости. Полимерные диэлектрики представляют собой достаточно большой и разнообразный класс подобных материалов. Знание взаимосвязей между строением полимера и его свойствами существенно ускоряет процесс разработки целевого материала с заданными характеристиками. Весьма перспективным направлением макромолекулярного дизайна полимерных диэлектриков является получение материалов с высокой долей свободного объема, которого можно добиться двумя способами: либо увеличением жесткости основной цепи полимера, либо введением объемных боковых заместителей. Аналогичный подход применяется и при создании высокопроницаемых материалов в мембранном газоразделении – это позволяет рассматривать высокопроницаемые полимеры также в качестве потенциальных диэлектриков.

Ранее нами было показано, что полинорборнены с карбоциклическими заместителями в боковой цепи обладают высоким уровнем газопроницаемости: особенно высоких показателей газопроницаемости достигают аддитивные полинорборнены. Так, характеристики аддитивного поли(норборнилнорборнена) располагаются выше верхней границы Робсона 2008 года. Данные полимеры обладают достаточно высокой долей свободного объема (FFV>16%), а также термостойкостью ($T_{разл.}$ > 300°C). Кроме того, эти полимеры не содержат полярных групп, что так же должно способствовать более низкой диэлектрической проницаемости за счет уменьшения влагопоглощения. Мономеры для данных материалов могут быть легко получены по реакции Дильса-Альдера из доступного сырья (дициклопентадиен, норборнадиен и пр.). Далее возможно провести полимеризацию по двум основным механизмам: метатезисному и аддитивному, получив при этом два совершенно разных по своим свойствам полимера. Всё это позволяет рассматривать полинорборнены с карбоциклическими заместителями в качестве интересных объектов для систематического исследования диэлектрических свойств и создания на их основе материалов с низкой диэлектрической проницаемостью и хорошими эксплуатационными характеристиками.

В данной работе систематически изучены диэлектрические свойства серии метатезисных и аддитивных полинорборненов с различными карбоциклическими заместителями (циклогексильный, норборнильный, антраценовый и пр.), а также проведено сравнение свойств полинорборненов с аналогичными нециклическими заместителями (*н*-гексильный). Проведенные исследования диэлектрических свойств полученных полинорборненов позволят выявить важные закономерности «структура-свойства» и на основе выявленных корреляций выработать стратегию по направленному созданию новых полимеров с заданными свойствами.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ № МК-983.2022.1.3.

УДК 541.64

МИКРОПОРИСТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АДДУКТОВ НОРБОРНАДИЕНА С ПРОИЗВОДНЫМИ АНТРАЦЕНА

Зоткин М.А.[1], Алентьев Д.А.[1], Гаврилова Н.Н.[2], Бермешев М.В.[1]

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

[2] *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеев*

E-mail: zotkin@ips.ac.ru

Ключевые слова: замещенные полинорборнены, метатезисная полимеризация, аддитивная полимеризация, микропористые полимеры.

Разработка микропористых материалов является актуальной задачей современной химии полимеров. Такие материалы находят самое разнообразное применение: мембранное газоразделение, хранение газов, носители для катализаторов и пр. Исследование взаимосвязей между строением полимера и его сорбционными свойствами является важной фундаментальной задачей, связанной с разработкой микропористых материалов, поскольку знание этих взаимосвязей существенно облегчает процесс разработки целевого материала с заданными характеристиками. Одной из перспективной стратегией макромолекулярного дизайна микропористых полимеров является получение материалов с высокой долей свободного объема, чего можно добиться либо увеличением жесткости основной цепи полимера, либо введением объемных боковых заместителей.

Ранее нами было установлено, что полинорборнены с карбоциклическими заместителями обладают высокой долей свободного объема (FFV>16%). Особенно высокую долю свободного объема демонстрируют полинорборнены с боковыми заместителями, содержащими фрагмент 9,10-дигидроантрацена (FFV до 24%). Мономеры для таких материалов могут быть легко получены по реакции Дильса-Альдера из коммерчески доступных реагентов (норборнадиен, антрацен и пр.). Далее возможно провести их полимеризацию по двум механизмам: метатезисному и аддитивному, получив из одного мономера два полимера с разной структурой основной цепи (Схема 1). Всё это позволяет рассматривать полинорборнены с карбоциклическими заместителями в качестве интересных объектов для систематического исследования сорбционных свойств и создания на их основе микропористых материалов.

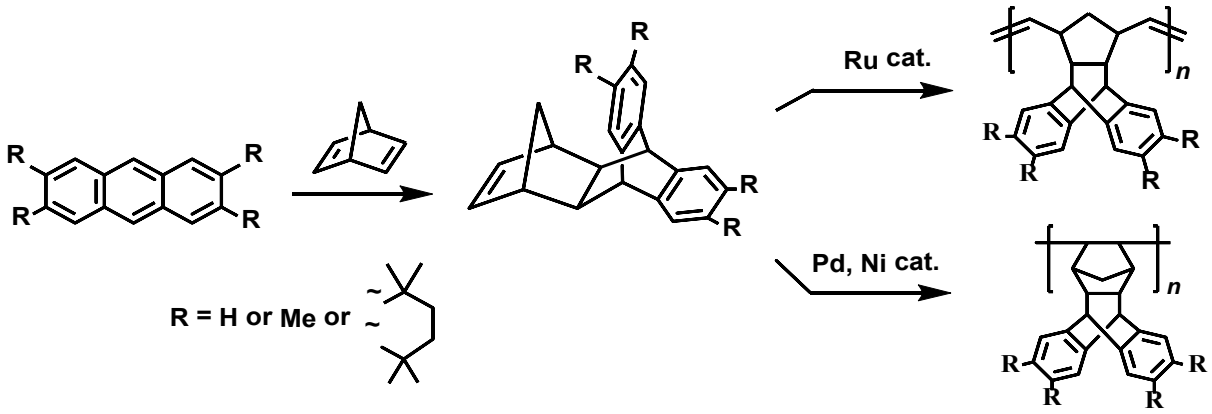


Рисунок 1. Синтез антраценнорборненов и их полимеризация

В данной работе систематически изучены сорбционные свойства серии метатезисных и аддитивных полинорборненов с различными заместителями на основе производных антрацена: незамещённого антрацена, метилантрацена, диметилантрацена и пентациклического производного антрацена. Удельная поверхность таких полинорборненов достигает значений 740 $м^2/г$. Проведенные исследования позволяют выявить важные закономерности «структура-свойства», что поможет выработать стратегию по направленному созданию новых полимеров с высокими сорбционными характеристиками.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта гранта РНФ № 22-79-10054.

УДК 541

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ КАРБОРАНОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКАРБОРАНСИЛОКСАНОВ

Зубова В.Ю.[1, 2], Миняйло Е.О.[2,3], Зайцев А.В.[2], Ольшевская В.А.[2], Никифорова Г.Г.[2], Бузин М.И.[2], Анисимов А.А.[2,3], Музафаров А.М.[2,4]

[1] Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
[2] Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
[3] Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого
4 Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
E-mail: valera.zubova.2002@mail.ru

Ключевые слова: полиэдрические карбораны, полидиметилсилоксаны, силоксановая цепь.

Полидиметилслоксаны (ПДМС) – наиболее крупнотоннажные и используемые полиорганосилоксаны. ПДМС широко применяют в различных сферах производства – от термостойких смазок до косметики и медицины. Но, к сожалению, такие полимеры часто не отличаются высокими показателями механических свойств. Это связано с высокой степенью регулярности полимерных цепей ПДМС, содержащих одинаковые заместители при атоме кремния, что приводит к кристаллизации силоксановой цепи. В связи с этим, на сегодняшний день одной из актуальных проблем материаловедения является улучшение исходных свойств таких полимеров и придание им новых ценных характеристик.

В литературе описывается большое количество работ, посвященных введению в структуру ПДМС различного рода модификаторов. В данной работе был исследован способ введения в структуру полидиметилсилоксанов карборанильных заместителей. Это оказывает стабилизирующий эффект на силоксановую цепь за счет чрезвычайно высокой термической и термоокислительной стабильности карборанового полиэдра. Выбор этого класса соединений предпочтителен в том числе из-за того, что при сохранении высокой термической и термоокислительной стабильности они приобретают одновременно и химическую устойчивость.

Первые работы по синтезу карборансилоксанов, начатые в 60-х годах XX века, привели к созданию коммерчески доступных продуктов. Первые подобные полимеры были получены на мета-карборанах. Следует отметить, что в начале XXI века появляются работы по синтезу и исследованию новых карборансилоксановых полимеров для газовой хроматографии.

Также стоит обратить внимание на то, что основные направления физико-химических исследований карборансодержащих полимеров основаны на изучении термической и термоокислительной стабильности. При этом не затронут аспект реологического поведения подобных высокомолекулярных соединений, при том, что такое исследование должно расширить спектр практического использования карборановых полимеров. Также не проводилось исследований зависимости свойств карборансилоксанов от их состава.

Таким образом, целью данной работы является получение карборансодержащих полидиметилсилоксанов различного строения и изучение влияния карборанильных заместителей на термические, механические и реологические свойства ПДМС.

Первым этапом работы было получение ПДМС с различным соотношением метилгидридсилильных и диметилсилильных звеньев по реакции равновесной катионной полимеризации. Далее их модифицировали 9-аллил-мета-карбораном в присутствии катализатора Карстеда, и в результате были синтезированы исследуемые карборансодержащие полисилоксаны четко определенной структуры с различным содержанием карборановых фрагментов (2 – 15 масс. %).

Полученные вещества исследовали методами ДСК, ТГА и реометрии. Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что для линейных поликарборансилоксанов при содержании карборанов более 9 масс. % межмолекулярное взаимодействие карборанильных фрагментов между собой преобладает над взаимодействием с силоксановой цепью. В следствие этого для таких полимеров наблюдается микрофазовое разделение силоксановой и карборанильной составляющих. Изменение характера температурных зависимостей вязкого течения от состава поликарборансилоксанов также свидетельствуют о том, что карбораны формируют физическую сетку зацепления, которая разрушается с увеличением температуры. Данное исследование показывает, что более детальное изучение процессов организации карборанильной фазы в поликарборансилоксанах может открыть путь к новым областям применения данного класса полимеров.

Структура и чистота полученных полимеров подтверждена методами ГПХ, ЯМР-, ИК-спектроскопии.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант «РНФ № № 21-73-10178»).

УДК 544.774.2

ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНОГО АЭРОГЕЛЯ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Зуи Н.В., Цыганков П.Ю., Меньшутина Н.В.

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

E-mail: nguyenvanduylqd@gmail.com

Ключевые слова: аэрогели, наноцеллюлоза, диоксид кремния, композитные материалы.

Высокий спрос на пластик и полимерные материалы, который продолжает расти с каждым годом, делает их важными отраслями промышленности. Однако эти материалы вызывают проблемы загрязнения, поскольку они не поддаются биологическому разложению. Целлюлоза создает прекрасную возможность свести к минимуму воздействие неразлагаемых материалов, поэтому ее используют в качестве наполнителя либо для синтетической матрицы, либо для матрицы из натурального крахмала. Она является основным веществом, которое содержится в стенках растительных клеток, помогающее растениям оставаться жесткими, и его можно найти в растительных источниках, отходах сельского хозяйства и бактериальной пленке. Целлюлоза обладает превосходными механическими свойствами, такими как прочность на растяжение и изгиб, термостойкость, а также низкой стоимостью, благодаря ее доступности из различных источников и изобилию в природе, и разлагаемости, недоступной для синтетических наполнителей. Поэтому она является отличным био-наполнителем как для синтетических, так и для органических полимерных матриц.

Целлюлоза может быть извлечена в наноразмерной форме. Наноцеллюлоза обладает способностью к биоразложению, превосходными свойствами, уникальной структурой, низкой плотностью, отличными механическими характеристиками, высокой площадью поверхности и соотношением сторон, биосовместимостью и природным изобилием, возможностью к модификации поверхности для повышения их совместимости с другими полимерами благодаря наличию большого количества наноармирующих веществ. Материалы на основе наноцеллюлозы, также известные как новый бионаноматериал, нетоксичны, пригодны для вторичной переработки и экологичны. Наноцеллюлоза продемонстрировала множество передовых применений, в том числе в автомобильной промышленности, оптически прозрачных материалах, поставках лекарств, пленочных покрытиях, тканевых технологиях, биомиметических материалах, аэрогелях, датчиках, трехмерной печати.

Тетраэтоксисилан (ТЭОС) является неорганическим прекурсором для получения аэрогелей с доказанным потенциалом применения благодаря своим возможностям доставки лекарственных средств. Аэрогели на основе ТЭОС образуются в результате коллоидного синтеза, включающего сборку наночастиц, управляемую ван-дер-ваальсовыми силами и взаимодействиями поверхностных зарядов.

Целью этого исследования было извлечение наноцеллюлозы из кокосового волокна с использованием следующей процедуры. Первоначально кокосовая койра подвергалась процессу удаления лигнина и гемицеллюлозы путем растворения в органическом растворителе с помощью ультразвуковых волн. Впоследствии кокосовая койра подверглась отбеливанию, сначала смесью $NaClO_2$ и уксусной кислоты, а затем интенсивно комбинацией NaOH и H_2O_2. Процесс отбеливания включал перемешивание и температуру реакции 90 градусов по Цельсию. После стадий отбеливания целлюлоза была дополнительно измельчена до наноразмеров путем кислотного гидролиза с использованием серной кислоты.

Для изготовления гибридных аэрогелей на основе нано-целлюлозы и ТЭОС был использован зольгель метод в сочетании с сушкой CO_2 в сверхкритическом состоянии.

В результате исследований были обнаружены частицы наноцеллюлозы со средним размером от 30 до 80 нанометров. Более того, гибридный аэрогель демонстрировал значительно более высокую удельную поверхность (1152 $м^2/г$) по сравнению с аэрогелями на основе ТЭОС не содержащих наноцелюлозу (941 $м^2/г$). Высокая удельная площадь поверхности позволяет использовать аэрогели в качестве систем доставки лекарств, поэтому увеличение данной характеристики потенциально положительно скажется на эффективности использования таких материалов в фармацевтической промышленности.

УДК 677.027.844.1

СИНТЕЗ НА ПОЛИМЕРНОМ СУБСТРАТЕ АКТИВНЫХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ ЕГО КОЛОРИРОВАНИЯ

Иванов Н.А.

Санкт-петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
E-mail: nikolayivanov8@rambler.ru

Ключевые слова: полимерный субстрат, крашение, азокраситель, ковалентная фиксация, оптимизация технологии, качество окраски.

На примере крашения пряжи из смеси шерсти со льном (шерсть-84%, лен-16%), показана возможность получения интенсивных, однотоновых устойчивых окрасок за счет синтеза в субстрате как моно-, так и дисазокрасителей фиксирующихся за счет образования ковалентной связи с функциональными группами макромолекул волокнообразующих полимеров.

В качестве азогенов использовались:

- в качестве азосоставляющих: сульфокислоты нафталина (кислота Невиля-Винтера, И-кислота, Аш-кислота, Нафтионовая кислота, Гамма-кислота).
- в качестве диазосоставляющей: сернокислый эфир 4-β-оксиэтилсульфонил- 2- аминоанизола, который используется в промышленном синтезе активных винилсульфоновых красителей (с индексом Т).

Проверена пригодность принципиальных схем синтеза азокрасителей на текстильных материалах:

- обработка текстильного материала раствором диазосоставляющей → обработка раствором, содержащим нитрит натрия и уксусную кислоту (для диазотирования ароматического амина) → обработка раствором азосоставляющей (для осуществления реакции азосочетания). Установлено, что недостатком схемы является то, что диазотированию подвергаются, прежде всего, аминогруппы белка, что приводит к реакциям азосочетания с тирозином и образования диазоаминосоединения с ароматическим амином, что выводит его из реакции диазотирования и соответственно последующего азосочетания.
- обработка текстильного материала смесью диазо- и азосоставляющей → обработка раствором, содержащим нитрит натрия и уксусную кислоту (для диазотирования диазокомпоненты и азосочетания образующегося диазосоединения с азокомпонентой). Недостатком этой схемы является то, что в этом случае, как и в первой схеме, наблюдается диазотирование аминогрупп белка и взаимодействие их с тирозином. В результате получается смесь окраски образующейся в результате взаимодействия диазотированных аминогрупп белка с тирозином, с окраской образующейся за счет сочетания частично диазотированного ароматического амина с азосоставляющей.
- обработка текстильного материала раствором азосоставляющей → обработка раствором диазосоединения ароматического амина в виде активной стойкой формы (диазоля). Данная схема не имеет выше указанных недостатков, и была положена в основу дальнейших исследований. Необходимо отметить, что для крашения льна пригодны все три схемы.

Синтез азокрасителей проводился раздельно на шерсти и льне, а также на пряже из смеси этих волокон. Полученные окраски охарактеризованы спектрами отражения и колориметрическими показателями, полученными на приборе Color i 5 фирмы «Gretag Macbeth».

Для подтверждения синтеза на текстильных материалах красителя ожидаемого строения (как моно- так и дисазокрасителей) были получены и охарактеризованы окраски соответствующих текстильных материалов при использовании красителей синтезированных в виде индивидуальных веществ вне текстильных материалов. Установлена идентичность сравниваемых окрашенных образцов. Моноазокрасители синтезированы при использовании в качестве азосоставляющих кислоты Невиля-Винтера, Нафтионовой кислоты, а дисазокрасители с использованием И-кислоты, Гамма-кислоты, Аш-кислоты. Установлено, что синтезируемые красители фиксируются как на шерсти, так и на льне, за счет образования ковалентной связи посредством взаимодействия винилсульфоновой группировки диазокомпоненты с функциональными группами целлюлозы льна и кератина шерсти.

Полученные окраски имеют высокие показатели устойчивости к стирке, к трению (сухому и мокрому) и характеризуются достаточно высокой сохранностью физико-механических показателей смесовой пряжи.

УДК: 544.723

СПОСОБЫ ЛЕЧЕНИЯ И ПРОФИЛАКТИКИ СУСТАВНЫХ ПАТОЛОГИЙ ПРЕПАРАТАМИ НА ОСНОВЕ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Иванов П.Л.

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН)
E-mail: ivanovpl@inbox.ru

Ключевые слова: гиалуроновая кислота, синовиальная жидкость, остеоартроз.

На сегодняшний день число людей, страдающих заболеваниями суставов, растет с каждым годом – остеоартроз (ОА) становится одной из самых распространенных хронических болезней. При этом вопрос о лечение остается актуальным.

В последние годы в артрологии на смену терапии, действующей на симптомы болезней («симптом-модифицирующей терапии») формируется концепция «болезнь-модифицирующей терапии». Эта тенденция связана с появлением лекарственных средств, которые не только купируют симптомы болезни, но и способны замедлять ее прогрессирование, а при определенных условиях и восстанавливать структуру тканей. Лекарственные препараты, обладающие структурно-модифицирующими свойствами, создаются чаще всего на основе гиалуроновой кислоты (ГК) и сульфатированных гликозаминогликанов (мукополисахаридов).

ГК является глюкозаминогликаном, который содержится во внеклеточной ткани многих частей тела. Этот полимер имеет большее значение для науки биоматериалов и находит применение в различных областях, начиная от создания клеточных каркасов до получения косметических средств. Его свойства, как физические, так и биохимические, в форме раствора или гидрогеля, являются чрезвычайно привлекательными для различных технологий, связанных с репаративной медициной.

В работе представлены экспериментальные данные препарата на основе ГК, модифицированной двухвалентными ионами металла (цинка).

Токсикологические исследования подтвердили безопасность препарата. Проведенный анализ влияния препарата на метаболическую активность, выживаемость и распределение по фазам цикла эндотелиоцитов и фибробластов свидетельствует о низкой цитотоксичности препарата по отношению к клеткам двух типов. Специфическое действие препарата, заключающееся в стимулировании пролиферации фибробластов при отсутствии существенного эффекта на эндотелиоциты - позволят более точно управлять процессом регенерации и роста тканей.

Испытания препарата при воздействии генотоксического стресса на культурах клетках collagen I, collagen III показали, что восстановление соответствующих клеток достигает 80%.

Исследование по влиянию препарата на регенеративные процессы суставного хряща после внутрисуставного введения при моделировании патологии у животных показало, что препарат способствует подавлению воспалительных процессов, а также формированию «здорового» коллагена на стадиях синтеза, химической модификации и сборки коллагеновых волокон. При этом происходит практически полное восстановление целостности хряща.

Морфологические исследования выявили, что при влиянии препарата на интактный сустав, патологических процессов не происходит, структурная организация сустава сохраняется. Препарат не вызывает дисплазию соединительной ткани. При этом при создании модели патологии комплекс обладает хорошими регенеративными свойствами.

Применение препарата на пациентах приводит к снижению болевого синдрома в пораженном суставе и к объективному улучшению биомеханических показателей функции коленного сустава. В работе анализируется эффективность препарата на добровольцах следующими методами: клиническими (ВАШ, WOMAC Index of Osteoarthritis); методами лучевой диагностики – рентгенографией, ЯМРТ, стабилометрией; Лабораторной диагностикой крови и мочи. Также в работе оценивается необходимость комбинаций методов при анализе и диагностики остеоартроза.

УДК 67.678.5

ТЕХНОЛОГИЯ ТРЕХМЕРНОЙ FFF-ПЕЧАТИ НИЗКОМОДУЛЬНЫМИ ПЛАСТИКАМИ

Иванова А.Н., Юркин А.А.
МИРЭА – Российский технологический университет
E-mail: ivanovaanna0712@gmail.com

Ключевые слова: химическая технология, FFF-печать (Fused Filament Fabrication), термоэластопласты, 3D печать.

В современном мире аддитивные технологии занимают одну из лидирующих позиций в промышленности. При помощи 3д-печати можно создавать в относительно небольшие сроки и с достаточно высокой точностью малотоннажные изделия.

На данный момент основными материалами для 3д-печати служат жесткие полимерные материалы, такие как АБС-пластик (акрилонитрил бутадиен стирол), полилакид, полиамид, полиэтилентерефталатгликоль. Однако существуют и мягкие полимерные материалы, приспособленные для производства гибких изделий методом послойного наплавления нитей.

Среди таких филаментов наиболее распространен ТПУ (термопластичный полиуретан), позволяющий создавать гибкие изделия сложной формы. В настоящее время не существует теоретических выкладок, позволяющих однозначно определить комплекс свойств и разработать ТПУ, обладающий максимальной технологичностью для переработки методом FFF-печати, а также не существует четко прописанных технологических параметров для качественной печати данным материалом.

В настоящее время FFF-печать термоэластопластами имеет ряд проблем из-за низкой жесткости филамента, низкой вязкости, трения, усадки, образования пустот, сопровождающихся их слабой межслойной адгезией в одном слое и плохим межслойным сцеплением между соседними слоями в печатной структуре.

В ходе работы были изучены реологические свойства материалов на основе термоэластопластов и установлен минимальный порог объемного показателя текучести расплава, составивший 0,3 $см^3$/10 мин. Также проведены физико-механические испытания образцов, произведенных методом FFF-печати при различный температурных и скоростных параметрах. Получены оптимальные температуры печати, позволяющие печатать бездефектные изделия: ТПУ (FDplast) – 190°С и скорость 10 мм/сек $\sigma_{рр}$= 10,90 МПа; TPU Soft (Bestfilament) – 220 и 230°С $\sigma_{рр}$=34,02 МПа, $\sigma_{рр}$=31,36 МПа и $\sigma_{рр}$=32,70 МПа для скорости экструзии 13, 19,5 и 26 мм/с соответственно; Watson (Bestfilament) – 230°С $\sigma_{рр}$=15,84 МПа, $\sigma_{рр}$=15,89 и $\sigma_{рр}$= 15,78 МПа для скоростей печати 10,5 15,75 и 21 мм/с соответственно. Сделаны микрофотоснимки срезов образцов для уточнения площади поперечного сечения образцов и более точных расчетов физико-механических характеристик. Таким образом были выявлены оптимальные параметры печати, при которых наблюдалась наибольшие прочность межслоевого шва, качество поверхности изделий, а также наилучшие прочностные характеристики. При силоскоростных и температурно-временных параметрах процесса трехмерной печати изделия из ТПУ и стирол бутадиен сополимер обладали оптимальным набором физико-механическими свойствами, такими как прочность при растяжении, относительное удлинение.

Таким образом показана методика оптимизации технологических параметров трёхмерной FFF-печати термопластичным полиуретаном на примере промышленно производимых филаментов от производителей FDplast и Bestfilament, SBS (Watson) от производителя Bestfilament с использованием реологических и физико-механических характеристик полимерных материалов.

УДК 539.5

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ВЕЛИЧИНЫ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ, ВОЗНИКАЮЩИХ В ПРОЦЕССЕ КАРБОНИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

Игнатьев С.Д., Статник Е.С., Степашкин А.А.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

E-mail: ignatyev.s.11@gmail.com

Ключевые слова: композиционные материалы, остаточные напряжения, синтетические полимеры, углерод, карбонизация.

Класс суперконструкционных полимерных материалов активно используется в современном промышленном секторе благодаря высоким эксплуатационным характеристикам, в частности, высоким рабочим температурам, механическим свойствам, а также, химической и окислительной стойкости. К базовым недостаткам указанного класса материалов относятся небольшие производственные объемы и высокая стоимость готовых изделий на их основе. В следствие чего, существует актуальная научно-исследовательская задача разработки материалов, выступающих достойными аналогами класса суперконструкционных полимеров и обладающих сопоставимым набором свойств при более низкой стоимости.

Перспективной заменой суперконструкционных полимеров выступает новый вид композиционных материалов на основе полимерных матриц, подвергнутых низкотемпературной карбонизации и наполненных различными мелкодисперсными наполнителями. Такие композиты обладают сопоставимым набором механических, тепловых, электрических и трибологических характеристик, благодаря использованию процессов теплового старения полимерной матрицы. Процесс получения композиционных материалов на основе карбонизованных полимерных матриц состоит из трех основных этапов: смешения компонентов с помощью резиносмесительных лабораторных вальцев, вулканизации эластомерной заготовки при постоянный температуре и времени, и низкотемпературной карбонизации.

Важным аспектом при формировании изделий любого назначения является контроль остаточных напряжений, закладывающихся в материал на всех стадиях его получения и в существенной степени влияющих на срок его службы (образование трещин, снижение усталостной долговечности и т.д.). Понятие остаточных напряжений связано с растягивающими или сжимающими напряжениями, которые существуют в материале в состоянии покоя (без прилагаемых внешних нагрузок). Возникновение подобных напряжений в композиционных материалах обусловлено, в первую очередь, существенным несоответствием механических свойств эластомерной матрицы и армирующих элементов. Также, существенный вклад в образование внутренних напряжений могут вносить технологические особенности производства композитов (прессование, термическая обработка). По своей природе, остаточные напряжения присутствуют на разных масштабных уровнях.

Для определения величины остаточных напряжений в полимерных композиционных материалах существует достаточно широких спектр, как разрушающих, так и не разрушающих методов, применимость которых определяется структурными особенностями каждого композита. К наиболее популярным методам относятся: метод определения кривизны объекта, метод удаления слоев, метод сверления, интерферометрия, метод освобождения, метод рамановской спектроскопии и рентгенографический метод.

В данной работе представлены результаты определения остаточных напряжений в композиционных материалах на основе карбонизованных полимерных матриц с помощью трех различных методов: метода цифровой спекл-интерферометрии, метода ионного сверления колец и метода рентгенографического определения внутренних напряжений.

Анализ полученных данных демонстрирует их применимость к исходным материалам и ограниченную применимость указанных методов при оценке остаточных напряжений после проведения низкотемпературной карбонизации. В качестве альтернативы следует рассматривать использование классических методик на базе контурного или тензометрического методов.

К основным проблемам использованных методик можно отнести:

1. Метод цифровой спекл-интерферометрии – низкая чувствительность метода при расчете остаточных напряжений карбонизованных образцов композиционных материалов и высокая чувствительность при определении остаточных напряжений вулканизованных заготовок (11 МПа);
2. Метод ионного сверления колец – средний размер пор намного больше размера кольца, которое можно вытравить ионным пучком галлия;
3. Рентгенографический метод – высокая гетерогенность структуры, вносящая существенный вклад в ошибку определения остаточных напряжений.

УДК 678.7-13;53.043

ВЛИЯНИЕ НАСЫЩЕНИЯ ПЕРОКСИДОМ НА ВОЛЬТ-АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Зюзин А.М., Игонченкова К.Е., Карпеев А.А., Янцен Н.В.
Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева
E-mail: kristinaigoncenkova@gmail.com

Ключевые слова: полимерные композиты, пероксиды, механизмы электропроводности, технический углерод.

Ранее, нами было показано, что насыщение пероксидом существенно влияет на проводимость полимерных композитов, особенно при концентрациях электропроводящего наполнителя соответствующих области перколяции. В данной работе приведены результаты исследования по влиянию насыщения пероксидом на вольт-амперные характеристики (ВАХ) полимерных композитов на основе матрицы из этиленвинилацетата. В качестве наполнителя, обеспечивающего электропроводность, использовался технический углерод (ТУ) С40, содержание (С) которого варьировалось от 10 до 30 массовых долей (%). Регистрацию зависимостей силы тока от напряжения производили с помощью прибора Megger MIT 1025 при температуре 20°С.

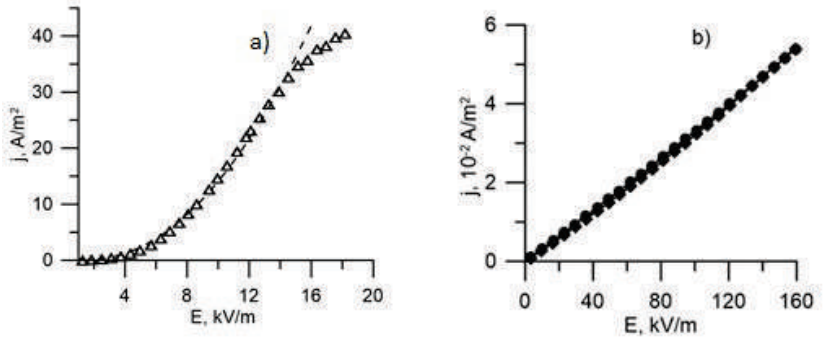


Рис.1. Экспериментальные зависимости плотности тока j от E, композита с С = 15%, a) - исходного образца, b) - образца, насыщенного пероксидом, штрихи – расчёт

На рис. 1, a, b представлены вольт-амперные характеристики для исходного (ненасыщенного пероксидом) образца с С = 15% и образца с такой же концентрацией, насыщенного пероксидом. Как следует из рис. 1 a. ВАХ для исходного образца имеет ярко выраженный нелинейный характер. При увеличении напряженности поля E, начиная со значения 6 кВ/м наблюдалось резкое, близкое к экспоненциальному, возрастание плотности тока. При дальнейшем увеличении напряженности поля происходит выход зависимости j(E) на насыщение.

В результате насыщения пероксидом, ВАХ становилась линейной (рис. 1, b), при этом значения плотности тока j были меньше чем у исходного композита на несколько порядков. Подобное изменение ВАХ при насыщении пероксидом наблюдалось и в образцах с С = 10% ТУ.

Ярко выраженную трансформацию ВАХ, наблюдаемую при насыщении пероксидом можно объяснить следующим. Нелинейность ВАХ исходных композитов с С = 10% и 15%, а именно, резкое возрастание проводимости с увеличением электрического поля обусловлено тем, что при определенных значениях E начинает давать заметный вклад механизм, обусловленной полевой (автоэлектронной) эмиссией. Как следует из модели Фаулера – Нордгейма, описывающей такой механизм, зависимость j(E) выражается как:

$$j=A\cdot E^{n}\cdot exp(-B/E)$$

где A, B и n – константы.

Достаточно хорошее соответствие расчётных (штрихи на рис. 1, a) и экспериментальных результатов подтверждает этот вывод. При насыщении, пероксид оказывает блокирующее воздействие, в результате чего механизм, обусловленный автоэлектронной эмиссией перестает давать вклад, и проводимость композита в основном определяется проводимостью полимерной матрицы, которая имеет достаточно сложную природу, связанную с электронными и ионными вкладами.

При концентрации ТУ С = 25% ВАХ, наоборот, была линейной для исходных композитов, в результате насыщения пероксидом она приобретала ярко выраженный нелинейных характер.

ВАХ как исходных, так и насыщенных пероксидом образцов с концентрацией ТУ 30% и 35% оставались линейными и имело место лишь заметное уменьшение плотности тока в результате насыщения, что подтверждает омический характер проводимости.

УДК 678.6

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ЭЛАСТИЧНОГО ПЕНОПОЛИУРЕТАНА

Исмайлов Д.А. [1], **Смагин М.Г.**[1], **Жабина В.Н.**[2], **Томс Р.В.** [1], **Гервальд А.Ю.**[1]

[1] *МИРЭА – Российский Технологический Университет*
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
[2] *Компания «ФомЛайн»*
E-mail: ismaylov.d.a@edu.mirea.ru

Ключевые слова: химическая переработка, эластичный пенополиуретан, ацидолиз.

Эластичный пенополиуретан (ЭППУ) – один из крупных промышленно выпускаемых полимерных материалов. ЭППУ используют в строительной, мебельной и автомобильной промышленностях. По оценкам экспертов, рынок ЭППУ к 2030 году составит 112 млрд долларов.

Существенным недостатком ЭППУ является проблемы при его утилизации. В последнее время большой исследовательский интерес приобретают химические способы переработки, поскольку они позволяют получить из отработанного изделия исходное сырье, которое может быть исходным для новой партии ЭППУ. При этом качество, эксплуатационные свойства, товарная форма полимерного материала, полученного из переработанного сырья, не уступают материалам, полученным из первичного сырья. Сегодня уже существуют действующие производства по химической переработке отходов ЭППУ, которые способны утилизировать пену до двух тонн в год.

Основными способами химической переработки ЭППУ являются гликолиз и ацидолиз. В отличие от гликолиза, где в качестве агента деполимеризации используют многоатомные спирты, в ацидолизе применяют органические кислоты. Процесс ацидолиза менее изучен, до сих пор проводят исследования для понимания механизма разрушения связей макромолекул полиуретана, также мало изучено влияние условий проведения химического рециклинга на свойства продуктов.

Работа посвящена оптимизации процесса ацидолиза ЭППУ. Для этого изучали влияния продолжительности процесса, температурного режима, среды проведения процесса на свойства вторичного полиола. ЭППУ для дальнейшей переработки получали в лабораторных условиях. Далее пену измельчали на двухвалковой мельнице до крошки размером 400 мкм с использованием жидкого азота.

Ранее была проведена работа по разработке процесса ацидолиза эластичного пенополиуретана, которая включала изучение влияния концентрации янтарной кислоты (ЯК) – агента ацидолиза – на свойства полученного вторичного полиола. Было выявлено, что эквимолярное соотношение уретановых групп к карбоксильным является наиболее оптимальным как для процесса ацидолиза. Поэтому данное исследование проводили при соотношении NCOO/COOH равном 1:1.

Процесс ацидолиза проводили при разных температурных режимах: от 183 °С, что соответствует температуре плавления ЯК, до 250 °С. Изучение влияния температурного режима проводили в течение 5 часов. Параллельно проводили химическую переработку, варьируя продолжительность процесса, при 200 °С. Также проводили ацидолиз при 200 °С в течение 3 часов в среде первичного полиола и без него. Оценку влияния изменения условий проведения процесса проводили с помощью потенциометрического титрования, определяя гидроксильное число (ГЧ) и кислотное число восстановленных полиолов. Также были определены динамическая вязкость и молекулярно-массовые характеристики продуктов.

Ацидолиз при различных температурах показал возможность проведения процесса при пониженных температурах. Повышение температуры ведет к побочным процессам, связанным со взаимодействием восстановленного полиола и янтарной кислотой. Поэтому происходит уменьшение ГЧ. Оптимальной температурой процесса является температура не выше 210 °С.

Изменение продолжительности процесса и оценка свойств продукта показали, что достаточно проводить переработку в течение 3-5 часов. При фиксированных значениях температуры и количестве ЯК с увеличением продолжительности процесса происходит рост ГЧ, уменьшение молекулярной массы восстановленного полиола в результате термической деструкции.

Проведение ацидолиза без использования первичного полиола в качестве среды показало возможность проведения такого способа утилизации, однако необходим строгий контроль режима перемешивания во избежание возникновения локальных зон перегрева.

Дальнейшие исследования ацидолиза ЭППУ будут направлены на подбор катализаторов, которые способствуют уменьшению продолжительности процесса и температуры реакции. Также особый интерес вызывает использование разных агентов ацидолиза.

УДК 678.07

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СВЧ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ

Кадыкова Ю.А., Сивак А.С., Калганова С.Г., Сивак Т.П.
АО "НПП "Контакт"
E-mail: nayka@kontakt-saratov.ru

Ключевые слова: полимерные материалы, СВЧ модификация, СВЧ электромагнитное поле, мощность, напряженность электромагнитной волны, СВЧ установки.

Работы в области применения СВЧ энергии в технологических процессах были начаты в Саратове еще в начале 70-х годах прошлого столетия под руководством профессора Архангельского Ю.С. Исследования в области СВЧ диэлектрического нагрева достигли значительных результатов. В начале 2000-х годов получило развитие новое научное направление, связанное с модификацией диэлектриков и получением новых материалов с применением СВЧ энергии. В настоящее время обоснована и экспериментально установлена возможность и целесообразность применения СВЧ электромагнитного поля для нетепловой, комбинированной или тепловой модификации термореактивных и термопластичных полимеров и композитов на их основе.

Объектами исследования, на которых доказана эффективность СВЧ модификации, служили эпоксидная и полиэфирная смолы, полисульфон, поликапроамид, полиолефины, полимерные клеевые материалы, наполненные олигомеры, композиты, высокоэнергетические, резинотехнические и другие материалы. Равномерная по объему СВЧ обработка полимерных материалов и изделий позволяет значительно ускорить процесс модификации по сравнению с другими методами обработки, при этом повышается качество готовых изделий, уменьшаются термомеханические эффекты, габарит производственной установки, улучшаются экономические показатели процесса.

Важным этапом развития научных исследований в области СВЧ электротехнологии для модификации полимерных материалом стало создание автоматизированной СВЧ установки, которая позволила провести комплексные исследования в широком интервале генерируемой мощности, измерить поглощенную объектом мощность и рассчитать напряженность электромагнитной волны ***E***, которая вызывает модифицирующий эффект (рис.1).

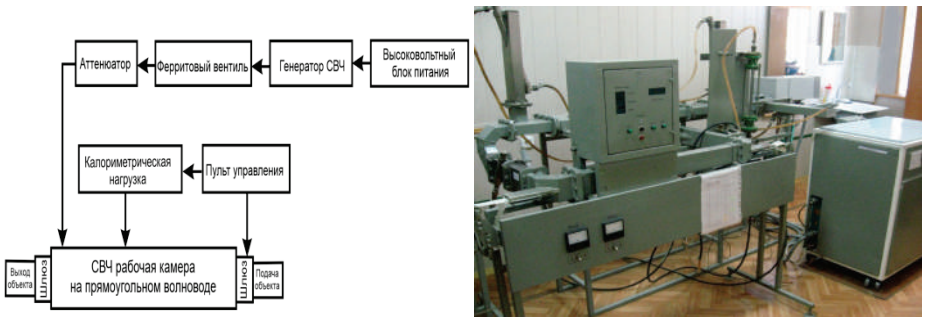


Рисунок 1. Автоматизированная СВЧ установка для научных исследований

В результате экспериментальных исследований установлено влияние режимов СВЧ электромагнитного поля на функциональные свойства различных полимерных и композиционных материалов. Разработаны методы расчета камер СВЧ установок модифицирующего воздействия на базе камер с бегущей волной и камер лучевого типа, работающих в методическом режиме с использованием уравнений Максвелла.

Использование методов численного математического моделирования позволяет решать актуальную проблему исследования возможности разработки установки для СВЧ модификации полимеров, позволяющей обеспечить требуемую напряженность электрического поля ***E*** и равномерное распределение температурного поля по объему модифицируемого объекта.

УДК 678.6

ЭПОКСИДНЫЙ КОМПОЗИТ, НАПОЛНЕННЫЙ МОДИФИЦИРОВАННЫМ БЕЛЫМ ШЛАКОМ

Щелкунова А.Ю., Прохорова И.Е., Кадыкова Ю.А., Калганова С.Г.
АО "НПП "Контакт"
E-mail: E-mail: nayka@kontakt-saratov.ru

Ключевые слова: отход металлургического производства, белый шлак, модификация в универсальной СВЧ установке, кратковременное высокотемпературное воздействие токами высокой частоты в индукционной установке.

Основными техногенными образованиями, составляющими наибольший процент от количества твердых отходов в черной металлургии являются залежи шлака сталеплавильной печи, а также залежи ковшевого шлака или шлака агрегата «печь-ковш». Места хранения шлаков занимают достаточно обширные земные площади, что негативно сказывается на экологической обстановке, так и на экономике металлургических предприятий, вынуждая их вести дополнительные расходы.

Если из черного шлака в настоящее время получают заполнители для шлакобетонов, шлаковую пемзу, минеральную вату и др., то большая часть белого шлака вывозится в отвалы.

Поэтому изучение возможности использования белого шлака для создания новых полимерных композиционных материалов, является актуальной задачей.

В данной работе в качестве наполнителя эпоксидной смолы марки ЭД-20 использовались:
исходный белый шлак;
белый шлак, подвергнутый обработке в универсальной СВЧ установке;
белый шлак, подвергнутый кратковременному высокотемпературному воздействию токами высокой частоты (ТВЧ) в индукционной установке УПИ-60-2.

Изучение химического состава исходного белого шлака показало, что основным компонентом является оксид кальция, содержание которого более 58%. При обработке белого шлака в СВЧ электромагнитном поле или при воздействии токов высокой частоты химический состав практически не изменяется.

Гранулометрический состав белого шлака практически не изменяется после СВЧ и ТВЧ обработок, размер частиц составляет от 0,1 до 110 мкм с преобладанием частиц размером 45-48 мкм.

Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что для исходного шлака характерны частицы преимущественно пластинчатой формы с включением частиц игольчатой формы. Структура СВЧ обработанного шлака становится более рыхлая за счет, по-видимому, объемного выделения влаги в результате воздействия СВЧ электромагнитного поля. Тогда как после кратковременной высокотемпературной ТВЧ обработки шлака наблюдается агломерация и оплавление частиц с образованием частиц более округлой формы с незначительным появлением пористой структуры.

Как известно, диэлектрическая проницаемость ε является мерой поляризации, поэтому даже незначительное изменение ε является косвенным доказательством изменения структуры материала. Изучение диэлектрических характеристик свидетельствует об уменьшении диэлектрической проницаемости для СВЧ и ТВЧ обработанного шлака, что свидетельствует об изменении структуры материала.

Изучено влияние белого шлака на физико-механические ранее разработанного состава, состоящего из 70 масс.ч. эпоксидной смолы марки ЭД-20, 30 масс.ч. пластификатора - трихлорэтилфосфата и 15 масс.ч. отвердителя – полиэтиленполиамина. В эпоксидную композицию белый шлак вводился в количестве 50 масс.ч.

Анализ физико-механических характеристик показал, что происходит улучшение разрушающего напряжения при изгибе (на 13%), твердости по Бринеллю (на 24%) и теплостойкости по Вика (на 27%) при введении в эпоксидную композицию белого шлака в качестве наполнителя, по сравнению ненаполненным эпоксидным полимером.

При введении в эпоксидный компаунд СВЧ и ТВЧ обработанного белого шлака происходит повышение механических свойств (~ на 10%) при неизменности теплостойкости по сравнению с эпоксидным композитом, наполненным необработанным шлаком. Повышение разрушающего напряжения при изгибе и твердости по Бринеллю для эпоксидных композитов, наполненных СВЧ и ТВЧ обработанным белым шлаком, обусловлено изменением их структуры, что подтверждается уменьшением диэлектрических показателей, а также данными сканирующей электронной микроскопии.

УДК 678.016:678.067.5(045)

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СВЯЗУЮЩЕГО И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ ЗАГОТОВОК КОМПОЗИТНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Кульков А.А., Страхов В.Л., Каледин Вл.О.

Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения
E-mail: tsniism@tsniism.ru

Ключевые слова: Полимерные композиты, режимы термообработки, кинетика полимеризации, математическое моделирование.

Предлагается математическая модель теплопереноса в отверждаемой заготовке конструкции в форме тела вращения сложной формы и неоднородной структуры из полимерного композита, позволяющая учитывать зависимость теплофизических характеристик полимеризующегося материала от температуры и степени завершения процесса полимеризации. Описан алгоритм численного решения краевой задачи теплообмена и реализующее его программное обеспечение.

Математический эксперимент с применением предлагаемой численной модели открывает возможность обоснованного выбора оптимальных параметров режима термообработки заготовок композитных конструкций, обеспечивающего требуемый уровень качества изготавливаемого изделия при минимальных затратах энергии на термообработку.

Приведены результаты параметрической оптимизации температурного режима термообработки заготовки элементов силового набора (шпангоутов) оболочечной конструкции, выполненных из углепластика на основе эпоксидного связующего ЭХД-МД. Достигнутый высокий уровень реализации физико-механических характеристик полимеризованного композита подтвержден успешными статическими прочностными испытаниями изготовленной конструкции.

УДК 66.081.6

ДЕОКСИГЕНАЦИЯ АЛКАНОЛАМИНОВЫХ АБСОРБЕНТОВ CO_2 В КОНТАКТОРАХ ГАЗ-ЖИДКОСТЬ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН

Калмыков Д.О., Широких С.А., Лагутин П.Г., Молчанов С.П., Бахтин Д.С., Т.С. Анохина, Юшкин А.А., Баженов С.Д.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

E-mail: denis.kalmykov@ips.ac.ru

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

Проблема выделения диоксида углерода из различных газовых смесей является важной задачей с экологической и технологической точек зрения. Распространённым способом выделения CO_2 является абсорбция с применением растворов алканоламинов. Присутствующий в газовой смеси или растворённый при контакте абсорбента с атмосферой кислород приводит к окислительной деструкции амина в абсорбенте. Перспективным решением является прямое удаление кислорода из абсорбентов (деоксигенация) в мембранных контакторах газ-жидкость с применением мембран композиционного типа. В сравнении с традиционными разделительными технологиями, мембранные контакторы обладают такими преимуществами, как большая площадь поверхности массопереноса в единице объема аппарата за счет высокой плотности упаковки мембран в модуле, компактность и модульность разделительного оборудования, простота масштабирования и эксплуатации, возможность изменения эксплуатационных параметров в широких пределах, отсутствие пенообразования, и др.

В настоящей работе для указанной задачи разработаны композиционные мембраны на основе трубчатых керамических и пористых половолоконных мембран из полисульфона (ПСФ). В качестве селективного слоя использовали высокопроницаемый стеклообразный полимер поли[1-(триметилсилил)-1-пропина] (ПТМСП) и его смесь (70% масс. ПТМСП) с поливинилтриметилсиланом (ПВТМС) ввиду высоких газотранспортных характеристик и устойчивости в среде алканоламинов. Состав полимерного композита был выбран на основе ранее полученных результатов и определялся низкой проницаемостью паров аминов и воды с одной стороны и, с другой стороны, высокой проницаемостью по кислороду, что должно обеспечить более эффективное извлечение растворённого кислорода из абсорбента. В качестве жидких сред использован ряд модельных абсорбентов: растворы моноэтаноламина, метилдиэтаноламина, 2-амино-2-метил-1-пропанола (30 % мас.).

Разработаны оригинальные методики нанесения на выбранные подложки тонких полимерных слоев ПТМСП и композита ПТМСП/ПВТМС методом осаждения с помощью испарения растворителя из формовочных растворов в н-гексане и хлороформе. Использование формовочного раствора с концентрацией 1 % масс. позволяет получить тонкие бездефектные селективные полимерные слои на пористых подложках.

Получены зависимости содержания остаточного кислорода в растворе абсорбента от времени проведения эксперимента для выбранных модельных абсорбентов, а также влияние температуры осуществления процесса на примере абсорбента, содержащего 30 % мас. моноэтаноламина. Показано, что с использованием половолоконных композиционных мембран с селективным слоем из композита ПТМСП/ПВТМС может быть достигнута степень извлечения растворенного кислорода до 60 % за 300 мин процесса.

Проведено исследование изменения транспортных и морфологических характеристик композиционных мембран после воздействия аминовых абсорбентов в процессе деоксигенации. Установлено падение проницаемости по кислороду с 1,2 до 0,5 $м^3$(н.у.)·($м^2$·ч·бар)$^{-1}$ для мембран на керамической подложке, и с 0,12 до 0,015 $м^3$(н.у.)·($м^2$·ч·бар)$^{-1}$ для половолоконных мембран. При этом значения селективности по парам газов O_2/CO_2 отличалось не более чем на 20% для обоих типов мембран. Результаты свидетельствует о наличии эффекта «физического старения» материалов селективного слоя композиционных мембран. Морфологические свойства мембран оценивали по данным сканирующей электронной (СЭМ) и атомной силовой (АСМ) микроскопии. Анализ полученных изображений позволил определить толщину селективных слоев и оценить изменение шероховатости поверхности после контакта с аминным абсорбентом. Результаты показали незначительное морфологическое изменение поверхности полимерного слоя и сглаживание ее средней шероховатости.

Благодарность

Работа выполнена на базе ИНХС РАН при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 21-79-10400. КДО, ШСА, ЛПГ, БДС, АТС, ЮАА, БСД благодарят РНФ за финансовую поддержку.

УДК 677.027.43

РАЗРАБОТКА ИНТЕНСИФИЦИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ КРАШЕНИЯ ШЕРСТЯНЫХ ВОЛОКОН

Калугина М.С., Власова А.С., Михайловская А.П.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

E-mail:mari-kalugina2415@yandex.ru

Ключевые слова: шерстяные волокна, кислотный краситель, четвертичные аммониевые соли, интенсификаторы крашения, фунгицидные свойства.

Несмотря на бурное развитие химической промышленности и использования волокон синтетической природы, интерес к текстилю с натуральными компонентами не утихает и даже возрастает из года в год. Потребность в изделиях из шерстяных волокон остается высокой как в районах с холодным, так и с жарким климатом благодаря особым функциональным свойствам: теплопроводности, способности пропускать водяной пар, малосминаемости (трикотаж), гигроскопичности, эффекту самоочищения, свойлачиванию, поглощению УФ-лучей.

Однако получение прочных и ярких окрасок на шерсти с использованием кислотных и кислотных металлокомплексных красителей связано со значительной потерей волокном своих физико-механических свойств, так как крашение ведется при низких значениях pH и в кипящих красильных растворах. Ранее авторами было изучено влияние солей тетраалкиламмония на процесс крашения полиамидных волокон, которые имеют сходный набор функциональных групп. В ходе исследования было установлено, что введение четвертичных аммониевых (ЧАС) позволяет заменить сильный кислотный агент крашения на менее кислый (серную кислоту на уксусную, а уксусную кислоту на сернокислый аммоний) при крашении хорошо выравнивающимися, средне выравнивающимися и металлокомплексными кислотными красителями (1:1). Полученные окраски характеризовались высокими показателями по яркости, прочности и ровноте при значительном сохранении физико-механических свойств полиамидных волокон. Более того, установлено, что соли аммония с длинным алифатическим радикалом ($>C_{16}$) интенсифицирующим эффектом не обладают.

В настоящей работе рассматривается использование двух солей: тетраэтиламмоний бромида и N-цетилпиридиний хлорида в качестве интенсификаторов крашения шерстяных волокон кислотными красителями различной способностью к выравниванию и металлсодержащими кислотными красителями. Выбор солей и их использование обусловлен не только подтвержденной способностью к интенсификации процесса крашения в кислой среде при маленьких концентрациях, но и их бактерицидными и фунгицидными свойствами. Более того они обладают низкой токсичностью по отношению к человеку, дешевы, не имеют запаха и цвета, удобны в использовании, текстильные материалы, обработанные растворами ЧАС обладают антистатическим эффектом.

Выбранная методика крашения шерсти периодическим способом заключается в погружении смоченного образца в красильный раствор, содержащий краситель, кислотный агент (половина рассчитанного количества), нейтральный электролит (или выравниватель А), при 40-60°C и постепенном повышении температуры до кипения. Через 30 минут добавляется оставшаяся часть кислотного агента, крашение ведется еще 40-60 минут. Авторами добавлена краткая стадия предобработки образцов в водном растворе ЧАС до введения остальных компонентов красильного раствора. Прочность полученных окрасок оценивается по стандартным технологиям: к стирке (ГОСТ 9733.4-83), «поту» (ГОСТ 9733.6-83), сухому трению (ГОСТ 9733.27-83), координаты цвета определяются с помощью спектроколориметра X-rite RM200QC.

УДК 544.558

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА ДЛЯ ЗАДАЧ ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ

Камалов А.М.[1], **Смирнова Н.В.**[2], **Колбе К.А.**[2], **Борисова М.Э.**[1], **Юдин В.Е.**[2]

[1] *Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого*

[2] *Институт высокомолекулярных соединений РАН*

E-mail:spb.kamalov@gmail.com

Ключевые слова: модификация, пролиферация, фибробласты, полимеры.

В связи с расширением использования полимеров в медицине и биологии обработка в плазме и нанесение покрытий различной природы позволяет найти подходы к решению ряда таких важных вопросов, как биосовместимость полимеров с кровью, селективность адсорбции альбумина, протеинов и энзимов, использование полимерных мембран для гемодиализа и т.п.

Большинство полимеров являются слабогидрофильными материалами, следовательно, при применении в качестве плёночных скаффолдов для культивирования клеток необходимо повысить гидрофильность поверхности. Этого можно достичь с помощью активации поверхности воздействием плазмы барьерного разряда высокой частоты (от кГц) при атмосферном давлении. Основной целью обработки плазмой обычно является накопление функциональных групп на поверхности полимера. При этом поверхностные свойства полимера, включая смачиваемость, биосовместимость и химический состав поверхности, улучшаются. Активация полимера с помощью холодной плазмы позволит модифицировать поверхностные свойства при сохранении объемных характеристик пленки. Кроме того, в отличие от традиционного мокрого химического травления, при активации плазмой не используются потенциально цитотоксичные химические вещества.

В данной работе представлены результаты модификации поверхности полиимида, полилактида и хитозана с помощью плазмы диэлектрического барьерного разряда (ДБР) с целью повышения пролиферативной активности человеческих фибробластов. Установлено оптимальное время воздействия ДБР для каждого полимера. Приведены зависимости шероховатости пленок от времени воздействия ДБР. Определена свободная поверхностная энергия от времени обработки в ДБР.

Было установлено, что при модификации полиимидных, полилактидных и хитозановых пленках в плазме барьерного разряда от времени обработки происходят нелинейные процессы в приповерхностной области. Обработка в барьерном разряде создает неравновесное зарядовое состояние в полимерных пленках, что продемонстрировано с помощью метода ТСД. Появление дополнительного заряда (поляризации) способствует изменению полос колебаний полярных C=O связей. Установлено оптимальное время воздействия ДБР для каждого полимера.

Путем сопоставления физико-химических и биологических свойств материалов был определен оптимальный протокол ДБР обработки для увеличения биосовместимости пленочных матриц и культуры дермальных фибробластов человека. Полученные данные могут быть использованы в клеточных и тканеинженерных технологиях для стимуляции регенерации кожи и мягких тканей.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ МК-4346.2022.4.

УДК: 541.64:661.63

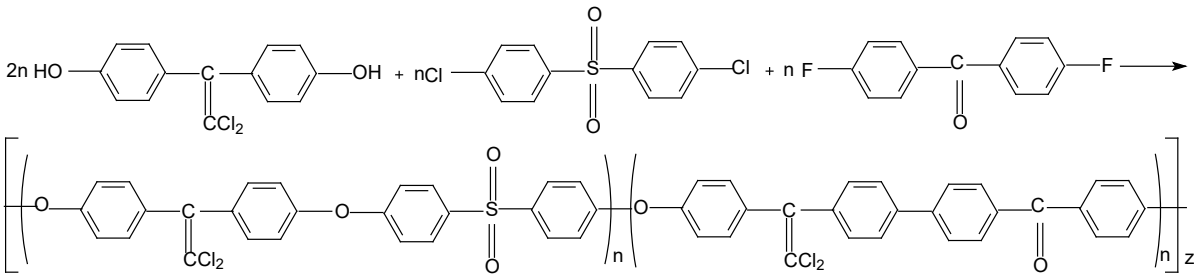
СИНТЕЗ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНКЕТОНОВ

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

Ключевые слова: полиэфирсульфонкетон, высокотемпературная поликонденсация. 4,4′-дихлордифенилксульфон, 4,4′--дифтордифенилкетон.

Ароматические полиэфиры такие как полиэфиркетоны, полиэфирсульфоны, полиэфирэфиркетоны занимают в последние годы значимое положение среди электроизоляционных и конструкционных полимеров благодаря комплексу таких свойств, как огне-, тепло-, термо-, химстойкость, а также хорошим и стабильным показателям прочностных и электрических характеристик в широком температурном интервале.

В настоящей работе приведены результаты синтеза полиэфирсульфонкетонов (ПЭСК) на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(4-гидроксифенил)этилена (бисфенола С-2) и смеси 4,4′-дихлордифенилксульфона (ДХДФС) с 4,4′--дифтордифеникетоном (ДФДФК), методом высокотемпературной поликонденсации. Синтез проведен по следующей схеме:



Соотношение между 4,4′-дихлордифенилсульфоном и 4,4′--дифтордифенилкетоном можно менять от 0 до 1 моль/моль. Для успешного протекания высокотемпературной поликонденсации необходимо подобрать оптимальную концентрацию исходных веществ. Изменяя соотношение 4,4′-дихлордифенилксульфона и 4,4′-дихлордифенилксульфона получены сополимеры различного состава.

Синтез проводился по реакции нуклеофильного замещения, при температуре 175-180˚С, в течении 8 часов в среде азота. Реакция протекала в органическом растворителе- N,N-диметилацетамиде.

Благодаря высокой реакционной способности исходных веществ поликонденсация в присутствии бисфенола С-2 осуществляется при температуре 175-180^0 С, в следствии чего получаются полимеры с высокой приведенной вязкостью. После завершения синтеза реакционную смесь разбавляли N,N-диметилацетамидом, и высаждали из горячего раствора в подогретую дистиллированную воду. Выпавший осадок многочисленно промыли и отфильтровали. Полученный сополимер сушили под вакуумом 24 часа при температуре 90^{0}С. Выход целевого продукта 94-97%.

Дальнейшее увеличение времени реакции практически не приводит к изменению приведенной вязкости сополимера. Полиэфирсульфонкетоны, полученные по данному методу обладают высокой молекулярной массой.

Состав сополимеров подтвержден результатами элементного анализа, ИК-спектроскопии. На ИК-спектрах наблюдаются полосы валентных колебаний карбонильных групп С=О при 1770-1780см-1, для О=S=О при 1300-1350 см$^{-1}$, для CCl_2 при 1100-1120 см-^{1}.

Образование сополимеров, а не смеси гомополимеров доказано методом турбидиметрического титрования. На дифференциальных кривых турбидиметрического титрования имеются только по одному максимуму. Полученные сополимеры растворимы в таких органических растворителях как хлороформ, 1,2-дихлорэтан, тетрахлорэтан, метиленхлорид.

Сополимеры получены с количественным выходом (94-97 %) и высокими показателями приведенной вязкости (1,12-1,67 дл/г). Исследования показали, что ПЭСК проявляют повышенную прочность на разрыв при небольшом относительном удлинении.

Синтезированные полиэфирсульфонкетоны устойчивы к действию высоких температур и ряду агрессивных сред. Указанные свойства полимеров позволяют предположить, что они могут найти применение в качестве термостойких конструкционных и пленочных полимерных материалов в различных отраслях промышленности.

Благодарность
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00370.

УДК 678.7-13;53.096

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ВОЛЬТ-АМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Зюзин А.М., Карпеев А.А., Игонченкова К.Е.

Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева

E-mail: karpeian@yandex.ru

Ключевые слова: полимерные композиты, механизмы электропроводности, технический углерод.

Представлены результаты исследований по влиянию температуры на трансформацию вольтамперных характеристик (ВАХ) углеродсодержащих полимерных композитов на основе матрицы из этиленвинилацетата. В качестве наполнителя, обеспечивающего электропроводность, использовался технический углерод (ТУ) С40 производства «OMCARB». Измерения проводились на образце с содержащем 15 % ТУ. Такая концентрация ТУ соответствует области порога перколяции. Отличительной особенностью данной области является то, что несмотря на то, что начинают образовываться фрагменты проводящей сетки из частиц ТУ, доминирующими механизмами проводимости являются прыжковый и туннельный. Отметим, что при изменении от -17 до 50 °С происходило возрастание удельного сопротивления от $1.6 \cdot 10^4$ до $8.2 \cdot 10^6$ Ω·cm.

Как следует из полученных результатов, при температуре -17 °С ВАХ (зависимость j(E)) имела характер, близкий к линейному до напряженности поля равной 9 kV/m. При дальнейшем увеличении напряженности поля зависимость j(E) выходила на насыщение. При температуре 20 °С значение j при E=20 kV/m уменьшается более чем в два раза, зависимость j(E), включая и начальный участок, становиться нелинейной. При температуре 50 °С экспериментальная зависимость j(E) с хорошей точностью аппроксимируется соотношением Фаулера-Нордгейма, которое соответствует автоэлектронной эмиссии.

$$j=A \cdot E^2 \cdot exp(-B/E)$$

где j – плотность тока, E – напряженность электрического поля, A – константа, являющаяся функцией от частоты туннелирования, B – константа, зависящая от толщины прослойки диэлектрика между проводящими частицами. Отметим, что при такой температуре, выход зависимости j(E) на насыщение не наблюдался.

Обнаруженная трансформация зависимостей j(E) связана с изменением доминирующего механизма проводимости. С повышением температуры увеличивается удельное объемное сопротивление (УОС). Это связанно с различными коэффициентами линейного расширения ТУ и полимерной матрицы, что приводит к разрыву проводящих цепочек, а также увеличению расстояния между частицами ТУ и их агломератами. Такая зависимость свидетельствует о том, что доминирующий механизм проводимости связан не с термоэлектронной эмиссией.

При низких температурах заметный вклад в проводимость вносит контактный механизм, в тоже время прыжковый и туннельный механизмы также вносят существенный вклад. Изменение j(E) от линейного к экспоненциальному виду, при более высоких температурах, свидетельствует о том, что доминирующими механизмами проводимости становятся прыжковый и туннельный.

На основании результатов полученных в данной работе можно сделать следующие выводы:

Обнаружено, что с увеличением температуры происходит изменение механизма проводимости от омического (контактного) к туннельному и прыжковому.

При комнатной и более высоких температурах вольт-амперная характеристика исследуемых полимерных композитов с хорошей точностью описывается соотношением Фаулера-Нордгейма.

Для композитов с содержанием ТУ, равным 15 %, установлено наличие насыщения на вольт-амперной зависимости при низких температурах.

УДК 541.64:547.677.1:538.958

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИФЛУОРЕНОВ С ДИЦИАНПРОИЗВОДНЫМИ СТИЛЬБЕНА И ФЕНАНТРЕНА

Каскевич К.И.[1], Якиманский А.А.[1], Жукова Е.В.[1], Литвинова Л.С.[1], Лыпенко Д.А.[2], Чулкова Т.Г.[1], Якиманский А.В.[1]

[1] Институт высокомолекулярных соединений РАН

[2] Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина

E-mail: kaskevich-ksenia@yandex.ru

Ключевые слова: сополифлуорены, стильбены, фенантрены, ОСИД.

В настоящее время активно развивается направление производства органических светоизлучающих диодов (ОСИД), которые представляют собой многослойную структуру со светоизлучающим слоем (СИС) органического происхождения. Технология ОСИД обладает рядом преимуществ по сравнению с другими технологиями: меньший вес и габариты, перспективы создания гибких экранов, мгновенный отклик, высокая контрастность и яркость, большие углы обзора без потерь качества, значительный диапазон рабочих температур, низкое энергопотребление, равномерное распределение света, мягкий свет, от которого не устают глаза, экологичность, вследствие отсутствия тяжелых металлов.

Несмотря на все достоинства, использование светодиодов на органической основе имеет ряд недостатков: сравнительно небольшой, на данный момент, срок службы диодов некоторых цветов (всего несколько лет), неотработанность технологии, высокая стоимость, необходимость надежной герметизации.

Большинство ОСИД, которые применяются в настоящее время, основано на низкомолекулярных люминофорах. Однако создание дисплеев с большой площадью является энергозатратным. Для решения этой проблемы можно использовать полимеры, обладающие люминесценцией, так как при работе с ними можно использовать более дешевые растворные технологии, такие как получение пленки методом полива на вращающуюся подложку и принтерная печать. В качестве полимеров для ОСИД применяются полисопряженные соединения, такие как поли(парафениленвенилен)ы, полиацетилены, полифлуорены и их производные. Однако электролюминесцентные свойства полимеров на данный момент существенно ниже, чем свойства низкомолекулярных люминофоров, поэтому важной задачей является синтез новых полимерных структур, позволяющих повысить характеристики ОСИД.

Сополифлуорены, содержащие различные π-сопряженные ароматические системы представляют значительный интерес в роли люминесцентного слоя для создания ОСИД. Путем варьирования состава полифлуореновой цепи, добавлением мономерных звеньев, отличных от флуорена, можно настраивать интенсивность и цветность излучения. Например, дикарбонитрильные производные стильбена и фенантрена проявляют достойные внимания люминесцентные свойства как в твердом виде, так и в растворах. Включение в полимер нитрилсодержащих мономерных звеньев оказывает влияние на его фотолюминесцентные свойства, а также предоставляет возможность дальнейшей модификации сополифлуорена.

В настоящей работе, используя сополиконденсацию по механизму Сузуки, была получена серия сопряженных сополимеров 9,9-диоктилфлуорена, содержащих разное мольное количество дицианпроизводных стильбена и фенантрена в основной цепи (рисунок 1). Изучено влияние количества введенных дикарбонитрильных производных на основные физико-химические свойства полимеров и характеристики их фотолюминесценции в растворах и пленках. Полученные сополифлуорены были использованы как СИС при изготовлении ОСИД: ITO/PEDOT-PSS/p-TPD/PVK/СИС/PF-PO/LiF/Al. Были исследованы спектры электролюминесценции, вольт-амперные и яркостные характеристики ОСИД.

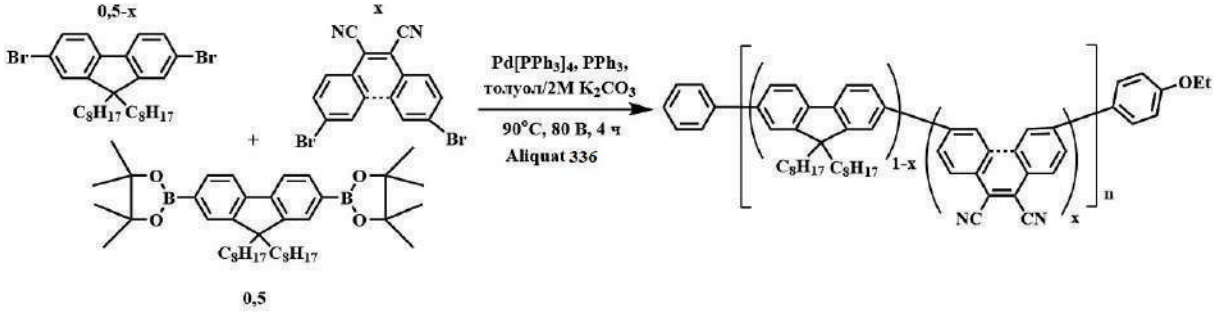


Рисунок 1. Схема синтеза полимеров методом поликонденсации по механизму Сузуки.

Благодарность:

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-43-00060).

УДК 678.652

МЕМБРАНЫ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ НОВЫХ ФУРАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Катария Я.В., Кашпарова В.П., Токарев Д.В., Самойлова Е.А.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова

E-mail: katariayash1603@gmail.com

Ключевые слова: топливные элементы, протонообменная мембрана, ДАЭ ФДКК, водопоглощение, ПОЕ.

Топливные элементы представляют собой перспективную технологию производства электроэнергии с преимуществами низкого уровня выбросов загрязняющих веществ и высокой эффективности (за счет прямого преобразования химической энергии в электричество). Нами синтезированы новые композитные мембраны на основе сополимеров диаллилового эфира 2,5-фурандикарбоновой кислоты (ДАЭ ФДКК) и акриловой (АК) или метакриловой (МАК) кислот, с использованием в качестве инертной матрицы фторопласта Ф-32. При изготовлении композитных мембран фурановые сополимеры переводили в мелкодисперсный порошок (размер частиц 10–15 мкм) и смешивали с лаком фторопласта-32 ЛН. Полученные материалы имеют вид непрозрачных достаточно эластичных пленок толщиной 60-80 мкм. Синтезированные мембраны являются микрогетерогенными системами, где проводящей фазой служат микрочастицы сополимеров ДАЭ ФДКК/АК и ДАЭ ФДКК/МАК. Содержание протонпроводящей фазы варьировали в пределах 5-30 об %.

Мембраны, содержащие 20-30 % фурановых сополимеров, показали достаточно высокую обменную емкость (таблица 1). Однако синтезированные материалы несколько уступали по величине полной обменной емкости ранее полученным гомогенным мембранам на основе ДАЭ ФДКК, но превосходили последние по механической прочности. Гетерогенные мембраны значительно меньше набухали в воде, чем гомогенные, и вследствие этого сохраняли стабильность размеров.

Таким образом, полученные мембраны показали высокую обменную емкость, умеренное водопоглощение и отличную размерную стабильность, неуступающую мембранам из Нафион 212, поэтому эти материалы могут быть рекомендованы для применения в топливных элементах.

Таблица 1. Свойства гетерогенных мембранных материалов на основе сополимеров АК или МАК с ДАЭ ФДКК и фторопласта-32

Содержание, сополимера, в композите, %	Предельное набухание в воде, %	ПОЕ, мг-экв/г	Свойства сополимера
АК/ДАЭ ФДКК			
5	3	0.80	
10	6	1.47	эластичный
15	10	1.59	эластичный
20	16	2.30	эластичный
30	21	2.41	жесткий
МАК/ДАЭ ФДКК			
5	12	1.84	
10	18	2.02	эластичный
15	25	2.24	эластичный
20	38	2.38	эластичный
30	50	2.53	жесткий

Благодарность

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) им. М.И. Платова при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00177).

УДК 678.652

СИНТЕЗ НОВЫХ МОНОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ ФУРАНОВОГО РЯДА

Кашпарова В.П.[1], Катария Я.В.[1], Кашпаров И.И.[1,2], Королев Ю.В.[1]

[1]*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова*

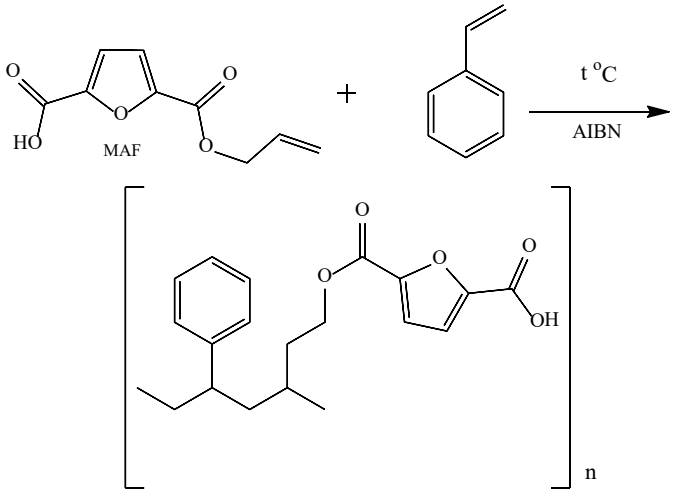
[2]*Донской государственный технический университет*

E-mail: kashparova2013@mail.ru

Ключевые слова: 5-ГМФ, фурановые мономеры, моноаллилфураноат, сополимеры.

Стремление к снижению углеродного следа и преодолению последствий парникового эффекта, обусловленного выбросами CO_2 в результате потребления ископаемых ресурсов, стимулирует поиск новых источников энергии и сырья на базе возобновляемых ресурсов. Важнейшим источником возобновляемого сырья является растительная биомасса, которая путем дегидратации может быть преобразована в фурановые соединения, прежде всего 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ). Последний рассматривают как «соединение-платформу», основу для получения целого ряда ценных веществ и материалов, в том числе новых мономеров, полимеров, фармацевтических препаратов. Большой интерес представляет синтез соединений фуранового ряда, содержащих ненасыщенные заместители и способных к полимеризации и сополимеризации с традиционными винильными или аллильными мономерами. Относительно недавно нами были получены непредельные эфиры фурандикарбоновых кислот – диаллиловые эфиры 2,5-фурандикарбоновой – ФДКК (ДАФ) и 5,5′-[окси-бис-(метилен)-бис-(фуран-2-карбоновой кислот) (ДАДФ). Были исследованы реакции гомополимеризации и сополимеризации с некоторыми непредельными соединениями, такими как стирол, бутилметакрилат (БМА), акриловая (АК) и метакриловая (МАК) кислоты [1]. Все полученные сополимеры ДАФ и ДАДФ были сшитыми и показали либо хорошие прочностные свойства (сополимеры с БМА и стиролом), либо прекрасные адсорбционные и ионообменные свойства (сополимеры с АК и МАК).

Нами был разработан метод синтеза моноаллилового эфира ФДКК (МАФ), исследована реакция его гомополимеризации и сополимеризации со стиролом, БМА, АК и МАК. Было установлено, что МАФ как ДАФ и ДАДФ не образует гомополимера ни в массе, ни в растворе, вследствие устойчивости промежуточного радикала, образующегося на базе этих мономеров, но достаточно легко вступает в сополимеризацию со всеми изученными мономерами (стирол, БМА, АК, МАК). Полученные сополимеры содержат 1-20 % масс. фуранового сомономера, являются несшитыми и сохраняют растворимость в органических растворителях, например сополимеры с МАК и АК растворяются в спиртах, однако не растворяются, а набухают в воде. Графическими методами были определены константы сополимеризации МАФ со стиролом и БМА. Схема сополимеризации и предполагаемая структура сополимера МАФ/стирол представлена на схеме:



Благодарность

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) им. М.И. Платова при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00177).

УДК 544.723.212:54-126:541.64

СИНТЕЗ СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КОНЪЮГАТОВ ПОЛИМЕР-АНТИБИОТИК

Кириллов А.С., Горшков Н.И., Борисенко М.С., Вагин А.А., Шевченко Н.Н., Красиков В.Д.

Институт высокомолекулярных соединений РАН

E-mail: a.kirillov2622@gmail.com

Ключевые слова: сверхсшитый полистирол, сорбция, очистка, водорастворимые полимеры, конъюгаты, антибиотики.

В последние годы большое внимание уделяется разработке систем доставки лекарственных средств (цитостатиков, антибиотиков и др.) на основе различных полимеров. Одним из подходов в создании таких систем является конъюгация лекарственных средств, в частности антибиотиков, с водорастворимыми полимерами-носителями. При синтезе конъюгатов в реакционной смеси присутствует непрореагировавший антибиотик, для очистки от которого используют диализ и эксклюзионную жидкостную хроматографию, характеризующиеся длительностью и трудоемкостью.

Для очистки полимерных конъюгатов перспективным представляется сорбционный метод очистки с использованием сверхсшитых полистирольных сорбентов (СПС). СПС обладают рядом уникальных свойств, благодаря чему нашли широкое применение в различных сорбционных процессах. Для СПС характерно высокое значение площади удельной внутренней поверхности ($S_{уд}$) (до 2000 $м^2/г$), развитая микропористая структура и большой объем пор, смачиваемость водой и водно-органическими растворителями, а также высокая сорбционная способность по отношению ко многим полярным и малополярным соединениям.

Таким образом, цель работы заключалась в создании СПС с различной химической структурой и морфологией поверхности для применения в сорбционной очистке полимерных конъюгатов от антибиотиков.

В качестве предшественников СПС с помощью радикальной суспензионной полимеризации синтезированы сополимеры Ст с ДВБ, а также терполимер Ст, 4-винилпиридина (ВП) и ДВБ. Для получения СПС предшественники были сшиты монохлордиметиловым эфиром по реакции Фриделя-Крафтса в присутствии безводного $FeCl_3$. Структура полученных сорбентов подтверждена методом ИК-спектроскопии. С помощью метода низкотемпературной сорбции/десорбции азота определены значения $S_{уд}$, а также показано отсутствие в структуре полученных СПС пор размером более 4 нм.

В качестве полимерных систем доставки используют синтетические водорастворимые полимеры на основе N-виниламидов. Была оценена сорбционная способность полученных СПС по отношению к поли-N-винилпирролидону (ПВП), а также поли-N-винилформамиду (ПВФА) и установлено, что синтезированные СПС не удерживают ПВП и ПВФА, ввиду невозможности диффузии их крупных молекул внутрь пор сорбентов.

Произведена оценка максимальной сорбционной емкости (Q_{max}, мг/г) полученных СПС по отношению к некоторым антибиотикам - цефуроксиму и рифампицину. Состав сополимеров предшественников, значения $S_{уд}$ полученных СПС, а также значения их сорбционной емкости для антибиотиков представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики синтезированных сверхсшитых полистирольных сорбентов

Шифр сорбента	Состав исходного сополимера, мол %			$S_{уд}$, $м^2/г$	Q_{max}, мг/г	
	Ст	ДВБ	ВП		Цефуроксим	Рифампицин
Ст-2ДВБ-200	98	2	-	994	61	50
Ст-2ДВБ-5ВП-200	93	2	5	793	123	58
Ст-1ДВБ-200	99	1	-	1150	67	110

Все синтезированные СПС эффективно удерживают оба антибиотика. Наибольшее количество антибиотика цефуроксима сорбирует СПС, на основе терполимера, содержащего ВП. Удерживание цефуроксима на данном СПС может реализовываться за счет гидрофобных и ионных взаимодействий, а также образования водородных связей. Сорбент Ст-1ДВБ-200 имеет наибольшую $S_{уд}$, а также больший размер пор по сравнению с другими СПС, в связи с чем обладает наибольшей сорбционной емкостью по отношению к крупным молекулам гидрофобного антибиотика рифампицина.

Таким образом, свойства СПС, наряду с возможностью изменения химической структуры и морфологии поверхности, обусловливают перспективность их применения в сорбционной очистке полимерных конъюгатов от антибиотиков, а также других низкомолекулярных соединений.

УДК 541.64:542.953

ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИРОТАКСАНЫ

Кирилэ Т.Ю., Головина М.А., Козина Н.Д., Красова А.С., Теньковцев А.В., Филиппов А.П.
Институт высокомолекулярных соединений РАН
e-mail: tatyana_pyx@mail.ru

Ключевые слова: термочувствительные полимеры, полиротаксаны, циклодекстрин, поли-2-алкил-2-оксазолины.

Молекулярные ожерелья – полипсевдоротаксаны, представляющие собой полимер, основная цепь которого проходит через внутренние полости низкомолекулярных циклических соединений. Полипсевдоротоксаны, как динамическая система, не являются устойчивыми в растворах, поскольку в отсутствие концентрационных факторов (избыток циклодекстрина) равновесие сдвигается в сторону существования компонентов независимо, т.е. деградации супрамолекулярной системы. С целью предотвращения подобного поведения, было предложено блокировать концевые группы полипсевдоротаксана объемными заместителями для снижения возможности и предотвращения распада комплекса. В качестве блокирующих фрагментов в настоящей работе использованы поли-2-алкил-2-оксазолины (ПаОЗ). Выбор структуры компонентов обусловлен тем, что ПаОЗ являются нетоксичными и биосовместимыми полимерами, имеют хорошие перспективы использования в медицине.

Синтезирован ряд полиротаксанов с вариацией боковых заместителей: поли-2-метил-2-оксазолин (ПмОЗ), поли-2-этил-2-оксазолин (ПэОЗ), поли-2-изопропил-2-оксазолин (ПипОЗ), поли-2-n-пропил-2-оксазолин (ППОЗ) и поли-2-бутил-2-оксазолин (ПбОЗ). Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики изучены в водных растворах и диметилсульфоксиде. Методом статического и динамического рассеяния света определены молекулярные массы и гидродинамические радиусы макромолекул. Методом ГПХ получены молекулярные массы линейных боковых ПаОЗ. Она варьировалась от 2000 до 3000 г/моль. Рассчитана плотность циклов на ПЭГ блоке. Плотность циклов определена также методом ЯМР. Полученные значения плотности циклов варьировалась в диапазоне 2 – 4.

Термочувствительное поведение полиротаксанов в водных и водно-солевых растворов определялось прежде всего строением боковых фрагментов. Полиротаксан с ПмОЗ цепями не являлся термочувствительным, ввиду большой гидрофильности системы. Для водных растворов с ПэОЗ боковыми заместителями также не обнаружено фазового разделения в водных растворах даже при высоких концентрациях, но при этом в физиологическом растворе полиротаксана с ПэОЗ цепями при c = 0.075 г/см^3 было зафиксировано фазовое разделение при T_1 = 74 °C. Образцы с ПипОЗ и ППОЗ боковыми фрагментами проявляли термочувствительное поведение в водных растворах в широком интервале концентраций. Наиболее гидрофобный полиротаксан с ПбОЗ цепями не растворялся в воде.

Для всех исследованных концентраций в воде при низких температурах растворы полиротаксана с ПипОЗ цепями были молекулярно-дисперсными, в то время как увеличение гидрофобности при переходе к полиротаксану с ППОЗ боковыми фрагментами, приводило к появлению в водных растворах агрегатов.

Температуры фазового разделения определялись методом турбидиметрии. На рисунке представлена зависимость интервала фазового разделения для образцов с ППОЗ (1) и ПипОЗ (2) боковыми фрагментами. Видно, что увеличение гидрофобности в боковых фрагментах приводит к снижению температур фазового разделения в водных растворах полиротаксанов.

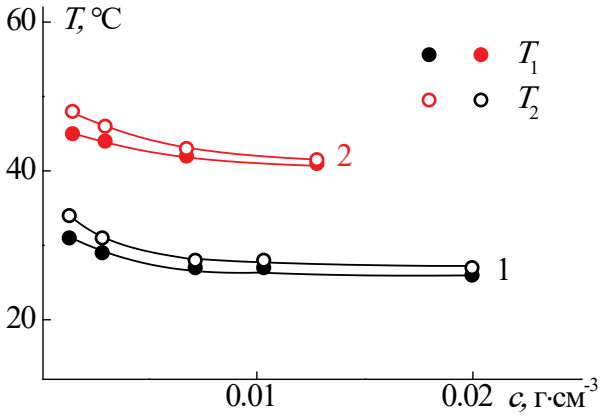


Рисунок 1. Интервалы фазового разделения

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-23-00280).

УДК 678.6

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЭФИРНЫХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Киршанов К.А., Борисенко Д.Ю., Измалков Д.А., Томс Р.В., Гервальд А.Ю.

МИРЭА – Российский Технологический Университет

Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

e-mail: kirill_kirshanov@mail.ru

Ключевые слова: полиэфирный высокомолекулярный пластификатор, химический рециклинг, гликолиз, поликонденсация, полиэтилентерефталат, ПЭТ.

На сегодняшний день утилизация отходов вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТ) является актуальной задачей науки и техники. Одним из наиболее перспективных методов переработки является гликолиз ПЭТФ, который позволяет получить мономер бис(2-гидроксиэтил) терефталат (БГЭТ). Основной областью применения БГЭТ является получение ПЭТ и сополиэфиров, в том числе высокомолекулярных пластификаторов с различными свойствами. Актуальной задачей развития технологического суверенитета Российской Федерации является получение пластификаторов различного состава и свойств из доступного сырья, которым является ПЭТ.

БГЭТ получали ступенчатым гомогенным гликолизом ПЭТ под действием этиленгликоля и рециклизуемых потоков БГЭТ и олигоэтилентерефталатов в мольном соотношении агента гликолиза к звеньям ПЭТ 3:1 на каждой стадии. Процесс вели последовательно при температурах 250, 220 и 190 °С и при атмосферном давлении. Время реакции при каждой температуре составило 90 минут. Полученный бис(2-гидроксиэтил) терефталат очищали перекристаллизацией в воде при 40 °С.

Пластификатор на основе вторичного ПЭТ получали реакцией поликонденсации адипиновой кислоты и БГЭТ при 170 °С в токе инертного газа в течение 3 часов, затем под вакуумом до завершения выделения воды. Для регулирования молекулярной массы пластификатора использовали 2-этилгексанол. В качестве катализатора использовали п-толуолсульфокислоту. В результате получили продукт поли(этилен адипинат-со-терефталат) (ПЭАТ) со среднечисловой молекулярной массой 700 г/моль и индексом полидисперсности 1,75.

Термическое поведение пластификаторов исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии в условиях использования гибких припоев – при скорости нагрева 8 °С/мин в атмосфере азота. ПЭАТ сравнивали по термическому поведению с другими пластификаторами, полученными на основе адипиновой кислоты, 2-этилгексанола и этиленгликоля, диэтиленгликоля, 1,2-пропиленгликоля, обладающими аналогичными молекулярно-массовыми характеристиками.

Показано, что термический распад ПЭАТ в исследуемых условиях происходит при температурах от 310 до 450 °С с пиковыми значениями при температурах 370 и 430 °С. Среди исследуемых пластификаторов ПЭАТ обладает наиболее широким интервалом термической деструкции, что обусловлено большим количеством различных по химическому составу звеньев. Пиковая температура разложения поли(этилен адипината) (ПЭА) составила 430 °С, и, следовательно, малый пик 430 °С на кривой ДСК ПЭАТ соответствует звеньям этиленадипината. Температура разложения поли(диэтиленгликоль адипината) составляет 420 °С и уступает ПЭА, но превосходит основной пик ПЭАТ. Наименее термостабильным является поли(пропилен адипинат). Относительно низкая пиковая температура разложения терефталатсодержащего полиэфирного пластификатора может быть обусловлена механизмом его деструкции с образованием циклических олигоэфиров.

Примечательно также, что термическое поведение ПЭАТ близко к поведению коммерческого пластификатора Paraplex G-50 (MMn 1103 г/моль, PDI 2,24). D исследуемых условиях деструкция Paraplex G-50 происходит при температурах от 310 до 440 °С с пиком 380 °С.

УДК 678

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ СТЕКЛЯННЫХ ЧЕШУЕК НА ОПТИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кобыхно И.А., Кирьянов А.А., Лосев А.В., Клинков В.А., Толочко О.В.
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
E-mail: ilya.kobykhno@gmail.com

Ключевые слова: Композиционные материалы, стеклянные чешуйки, оптические свойства, механические свойства.

Солнечные панели являются наиболее распространенным источником энергии на космических спутниках. Один из путей развития солнечной энергетики связан со снижением массы и размеров конструкции солнечной панели, для упрощения их доставки в космос. Наиболее перспективным направлением является создание гибких солнечных элементов, которые в сложенном состоянии имеют меньший размер и менее требовательны к вспомогательному оборудованию для их развертывания. Однако, при эксплуатации солнечных элементов в космосе, они подвергаются воздействию различных факторов внешней среды – космической пыли и различных видов излучения (УФ, γ-радиация). В настоящее время широко исследуются композиционные материалы на основе полидиметилсилоксана (ПДМС) или прозрачных полиимидов (ПИ), с различными типами наполнителей, для создания нового поколения защитных покрытий. При этом, большой интерес представляют материалы на основе термопластичного полиуретана (ТПУ), так как он обладает высокой устойчивостью к различным воздействиям, а также хорошо перерабатывается. Стеклянные чешуйки являются перспективным армирующим материалом, так как позволяют создавать композиты со структурой перламутра. В работе исследовалось влияние толщины стеклянных чешуек на оптические, прочностные и вязкоупругие свойства прозрачных композиционных материалов.

Образцы изготавливались из термопластичного полиуретана (ООО «НПФ «Витур») и стеклянных чешуек толщиной 0,5; 0,75, 1; 3 и 5 мкм (Glassflake Ltd.) со средним размером 120 мкм. Образцы изготавливались в две стадии: вначале получали раствор ТПУ в ДМФА с диспергированным в нем наполнителем и отливали тонкие пленки, толщиной до 40 мкм. Затем, методом горячего прессования, изготавливали образцы толщиной около 500 мкм. Для каждого типа наполнителей была получена серия образцов концентрацией 5; 10; 16 и 32 об.%. Оптические свойства исследовались с использованием спектрофотометра с интегрирующей сферой, в диапазоне 3501100 нм. Испытания на растяжение проводили на универсальной испытательной машине AGS-100kNX в диапазоне скоростей деформации 0,011 $с^{-1}$.

Исследование оптических свойств композитов показало, что с ростом содержания наполнителя до 10 об. % наблюдается снижение пропускания (в диапазоне 500–1100 нм) на 3,510 %, в зависимости от толщины чешуек. Однако, дальнейшее увеличение концентрации наполнителя приводит к росту пропускания. Снижение пропускания на первой стадии связанно с оптическими потерями при прохождении излучения через границу раздела стекло-полимер (из-за разницы в показателях преломления двух сред). При этом увеличение пропускания выше порогового значения концентрации объясняется снижением разориентации чешуек относительно основной оси армирования (в плоскости образца). Наибольшее значение пропускания, ≈97 %, демонстрируют образцы с толщиной чешуек 5 мкм и наполнением 32 об. %. Прочностные испытания показали, что с ростом объемной доли наполнителя наблюдается значительный рост предела текучести, вплоть до значения ≈20 МПа, при значении предала текучести ненаполненного ТПУ ≈4 МПа. Также наблюдается линейная зависимость предела текучести от скорости деформации, описываемая процессом α-релаксации закона Ри-Эйринга. Однако, стоит отметить, что с ростом степени наполнения композита происходит значительный рост как значения предела текучести (при постоянном значении скорости деформации), так и угла наклона кривой зависимости предела текучести от скорости деформации, что связано со снижением времени релаксации в полимере из-за уменьшения сегментативной подвижности макромолекул. Полученные результаты позволяют утверждать, что такие композиционные материалы будут иметь высокие физикомеханические характеристики в условиях ударных нагрузок, при этом имея минимальные оптические потери, и являются перспективными для применения в качестве защитных покрытий для солнечных панелей.

УДК 544.723.21

СУПЕРАБСОРБИРУЮЩИЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Кирюшина К.Д., Саломатина Е.В., Зайцев С.Д., Смирнова Л.А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского
E-mail:kiryushina.ksenia01@yandex.ru

Ключевые слова: суперабсорбирующий полимер, полиакрилат натрия, сшивающий агент, свободная впитывающая способность, степень набухания, скорость набухания, впитывающая способность под нагрузкой.

Суперабсорбирующие полимеры (САПы) – синтетические полимерные материалы, способные впитывать массу влаги, значительно превышающую их собственную. Они находят широкое применение в производстве средств санитарно-гигиенического назначения. Наиболее распространёнными коммерческими суперабсорбентами являются полиакриловая кислота, натриевые и калиевые соли которой имеют наиболее высокие показатели по сорбции воды и водных растворов солей, полиакриламид и производные акриловой кислоты.

Несмотря на наличие научных исследований, в России не существует запатентованной технологии производства суперабсорбентов, отвечающих требованиям к материалам, которые используются в санитарно-гигиенических изделиях. В связи с этим была поставлена цель разработать САП, который проявлял бы сорбционные свойства, равные или превосходящие таковые у импортной продукции.

В качестве основного компонента использовали акриловую кислоту с высокой степенью нейтрализации при обработке её гидроксидом натрия и гидрокарбонатом натрия. Для улучшения способности САП удерживать поглощённую влагу под действием различных нагрузок, во время синтеза вводили различные по природе сшивающие и гидрофобизирующие агенты, например: N,N-метиленбисакриламид, глицерин, диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3), полигексаметиленгаунидин, фторированный полиакрилатный латекс. Процесс протекал с интенсивным выделением тепла, а разложение гидрокарбоната натрия способствовало активному порообразованию. По окончании процесса образцы полимера измельчали и просеивали с помощью набора сит с различным числом меш (от 35 меш = 0.5 мм до 100 меш = 0.150 мм), отбирая фракцию с размером частиц 150-500 мкм.

Полученный полиакрилат натрия анализировали по наиболее важным для суперабсорбентов критериям, используя общепринятые в мировой практике методики:

- свободная впитывающая способность – способность САП максимально набухать в воде и 0.9%-ом растворе хлорида натрия с последующим центрифугированием (также влагоудерживающая способность при центрифугировании), выражаемая в г/г;
- степень набухания – масса воды или 0.9%-го раствора NaCl, поглощённая 1 г САП при набухании в воде или растворе NaCl за ограниченное время (вода – 30 с, раствор NaCl – 60 с), г/г;

скорость набухания – скорость, с которой частицы САП поглощают воду или физиологический раствор, г/г×с;

- впитывающая способность под нагрузкой – способность САП набухать в 0.9% растворе NaCl при действии нагрузки 63 г/см^3, выражаемая в г/г.

Установлены зависимости указанных свойств от степени нейтрализации полиакриловой кислоты, содержания сшивающих агентов и их природы. Отработаны оптимальные условия синтеза образцов с максимальными сорбционными свойствами по воде и раствору NaCl. Проведено сравнение полученного сорбента с образцом импортного коммерческого САП, представляющим собой полиакрилат натрия со степенью нейтрализации 60%. Сопоставление показателей полученного образца и импортного САП показало, что по свободной впитывающей способности (328.45 г/г и 330.75 г/г в воде, 68.06 г/г и 65.95 г/г в растворе NaCl) он соответствует референтному образцу, а по степени набухания (96.84 г/г против 24.17 г/г в воде, 38.45 г/г против 22.70 г/г в растворе NaCl), скорости набухания (3.23 г/г×с против 1.08 г/г×с в воде, 0.65 г/г×с против 0.29 г/г×с в растворе NaCl) и впитывающей способности под давлением (7.62 г/г против 7.16 г/г) – превосходит.

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

УДК 677.314.027.13.05

ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ СОЗДАНИЯ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОГО ТЕКСТИЛЯ

Киселев А.М.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
E-mail: color_textiles@mail.ru

Ключевые слова: наноразмерные системы и объекты; нанотехнология, интеллектуальный текстиль, биомиметика, свойства, область применения, конкурентоспособность.

Создание интеллектуального («умного») текстиля в России и развитых зарубежных странах идет по следующим основным направлениям:

1. Волокна с нанонаполнителями. Использование метода электроформования для получения новых видов волокон с нанонаполнителями, обладающих улучшенными и уникальными свойствами;
2. Создание полимеров (волокон и тканей) структурированных с помощью наночастиц, МЭМС и НЭМС-датчиков контроля текстильного материала;
3. «Умный» текстиль и одежда. Текстильные материалы, содержащие наноэлементы, наночастицы и нанопокрытия (нанопленки), на основе которых создаются изделия с новыми, в том числе, полифункциональными, свойствами;
4. Биосовместимая одежда, создание биоактивного текстиля и его модификация биоактивными наноразмерными препаратами. разработка, новых видов бактериальных структур, биомаркеров, конструирование текстиля с помощью микроорганизмов, разработка медицинского текстиля для лечения различных заболеваний
5. Нанопокрытия для текстиля. Формирование поверхностных нанопленок самоорганизованной структуры на текстиле путем импрегнирования нанодисперсиями и наноэмульсиями на основе аминокремнийорганических соединений. Достижение эффектов водо-, масло-, грязеотталкивания, огнестойкости, защиты от излучений, антистатической отделки, самоочищения, супергидрофобности, подходы к созданию «одежды для ленивых»;
6. Новые принципы в колорировании текстильных материалов:

- формирование структурной окраски по оптическому механизму за счет интерференции, дифракции и рассеяния световых лучей, проходящих через нанослои оксидов металлов в структуре интерференционных пигментов;
- колорирование текстиля с помощью наночастиц золота, фиксирующихся в процессе восстановления $Au^{3+} \rightarrow Au^{o}$ на аминокислотном составе кератина шерсти;
- «ткани-хамелеоны», изменяющие цвет при изменении температуры окружающей среды за счет применения термохромных красителей на базе жидких кристаллов и кислотно-основных систем;

7. «Электронный» текстиль на основе токопроводящих волокон и нитей, кодированные тканые структуры, электрохромные красители, защитные экраны от излучений и др.;
8. Микро- и нанокапсулированный текстиль. Внедрение микро- и нанокапсул-контейнеров в структуру текстиля для создания фото- и термохромных эффектов, ароматизации одежды и мебели, создание тонизирующей, джинсовой и спортивной одежды, косметического и медицинского текстиля
9. Сигнальная одежда, текстиль с оптическими эффектами и прогнозом погоды (Cloth-Climate-Control). Одежда из материала, окрашенного флуоресцентными красителями, способная светиться в темноте, формирование структуры текстильного материала, содержащей нано-датчики, фиксирующие температуры, влажности и атмосферного давления;
10. Термотекстиль и одежда. Создание терморегулируемых текстильных материалов посредством внедрения в их структуру микро- и нанотрубок с активным наполнителем, изменяющим фазовое состояние при изменении температуры окружающей среды. реализация принципа термонагрева токопроводящих нитей и создание термоодежды с воздушными прослойками по принципу «структур аэрогеля»;
11. Принципы биомиметики при создании интеллектуального текстиля.

Текстильный материал с «эффектом лотоса», обладающий супергидрофобностью, водо-, маслогрязеотталкиванием, мягкостью и воздухопроницаемостью; материал с «эффектом лапки геккона», обладающий суперадгезией к различным поверхностям, сверхпрочные белковые волокна со свойствами «паучьего шелка» для медицинского и специального применения, самоочищающиеся текстильные материалы с покрытием на основе наночастиц TiO_2 , обладающих фотокаталитической активностью и способностью в условиях УФ-облучения к разрушению органических загрязнений различной природы, воспроизведение радужной окраски животных и растений с помощью интерференционных красителей (пигментов), создающих цветовой эффект по оптическому механизму.

Создание отечественного интеллектуального текстиля позволит обеспечить выпуск конкурентоспособной российской продукции текстильной и легкой промышленности, отвечающей требованиям инновационного содержания, безопасности и качества.

УДК 67.017; 678.5.067:53; 681.7.03

ТЕРАГЕРЦОВЫЙ ОТКЛИК ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ И МИКРО-СТРУКТУРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПРИБОРОВ

Назаров М.М.[1], Китай М.С.[2], Маргушев З.Ч.[3], Бжеумихов К.А.[3]

[1]НИЦ «Курчатовский институт»

[2]Институт фотонных технологий в составе ФИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

[3]Кабардино-Балкарский научный центр РАН

E-mail: mkitai@mail.ru

Ключевые слова: полимерные композиты, терагецовый диапазон, механизмы поглощения и рассеяния электромагнитных волн, микро-частицы в полимерных композитах, микро-структурные полимерные волноводы.

После бума исследований, посвященных терагерцовому (ТГц) - диапазону и методов ТГц-ТДС, в 2000-х годах, полимеры и композиты на их основе, стали популярным материалом для исследований и изготовления оптических элементов и устройств в этом диапазоне частот. Некоторые распространенные полимеры, такие как PP (полипропилен), PE (полиэтилен), PTFE (политетрафторэтилен) относительно прозрачны в ТГц диапазоне. Большинство полимеров, подходящих для трехмерной печати, имеют значительное поглощение. В этом случае полимерные композиты часто позволяют найти подходящий материал. К счастью, из-за относительно большой длины волны, рассеяние в ТГц не представляет большой проблемы. Необходимое преломление или поглощение можно получить с помощью нано- или микровключений в полимерную матрицу. Включение воздуха – популярный способ уменьшить поглощение. Включение кремния позволяет увеличить коэффициент преломления. Ещё одним интересным свойством полимерных композитов является их способность к вытягиванию. Специальные макроструктуры могут быть масштабированы до микронного или суб-волнового масштаба, что требуется в ТГц волноводах. Механическая гибкость также является замечательным преимуществом полимерных композитов.

УДК 541

ГИБРИДНЫЙ ДЕНДРИМЕР НА ОСНОВЕ ФИНИЛИРОВАНОГО ЯДРА И СИЛОКСАНОВОЙ ОБОЛОЧКИ

Клокова К.С.[1], Миленин С.А.[1,3], Гончарова И.К.[2], Арзуманян А.В.[2], Краснова И.Ю.[2], Чамкина Е.С.[2], Шифрина Е.Б.[2], Музафаров А.М.[1,2]

[1]Институт Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
[2]Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН
[3]Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого
E-mail: ksenyklc@gmail.com

Ключевые слова: дендримеры, структура ядро/оболочка, гибридные дендримеры, клик химия.

Пространственное расположение, жесткость, гидрофобность и размер строительных сегментов являются важнейшими параметрами, которые определяют свойства конечных материалов на основе гибридных дендримеров, включая самосборку, принципы морфологического контроля и физические свойства.

Склонность к упорядочению в типе гибридной системы – «жесткая» сердцевина и «мягкая» оболочка уменьшается с увеличением размера периферии, в то время как для карбосилановых гомодендримеров она увеличивается.

Для дальнейшего исследования влияния размера гибкой оболочки гибридных дендримеров с жестким ядром на их молекулярную организацию в настоящей работе были получены и охарактеризованы различными методами новые гибридные структуры: фениленовые дендримеры первой генерации с бислойной гибкой (мягкой) оболочкой. Внутренний слой оболочки – это длинные линейные углеводородные фрагменты, внешний – силоксановые дендроны второй генерации. Два слоя оболочки разного состава соединены между собой по механизму азид-алкинового циклоприсоединения. Именно эта структура внешнего слоя гибридного дендримера, которую можно охарактеризовать как «рыхлую», гибкую, позволила впервые, используя метод термомеханического анализа, экспериментально доказать, существование специфической физической сетки дендримерных «зацеплений».

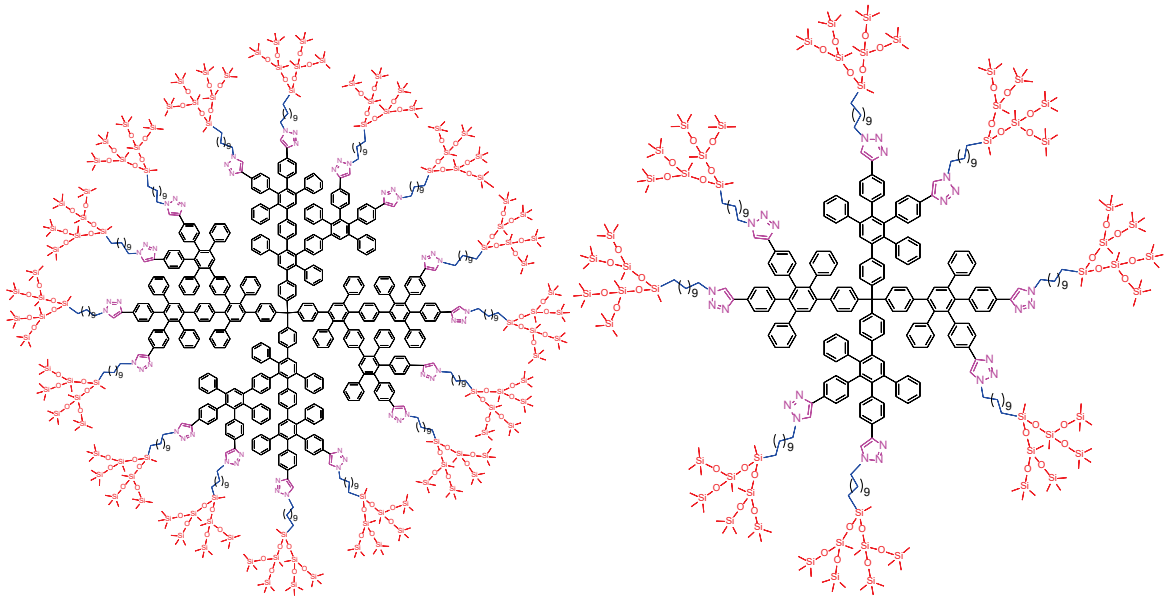


Рисунок 1. Гибридный дендример на основе финилированого ядра и силоксановой оболочки

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-13-00459.

УДК 678.01:537.311

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Клушин В.А., Токарев Д.В., Буракова Л.А.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова

E-mail:victorxtf@yandex.ru

Ключевые слова: биомасса, топливные элементы, композитные материалы, биполярная пластина.

Разработка новых альтернативных источников энергии является - одним из важных приоритетов развития в науке. Возобновляемым источникам энергии, таким как солнечная, ветровая, геотермальная энергия и энергия биомассы, не хватает стабильности в поставках. Из-за проблем с мобильностью спектры применения этой энергии ограничены. Решением для этого является накопление и хранение энергии, вырабатываемой с использованием возобновляемых источников энергии. Однако хранение и транспортировка этой энергии является сложной задачей. Одним из возможных решений является хранение энергии в виде водорода. Полученный водород можно хранить и транспортировать в области применения. Электричество может быть получено из водорода, посредством работы топливного элемента. Топливные элементы являются одним из наиболее перспективных альтернативных источников энергии для портативных и стационарных применений.

Наибольшее распространение получили низкотемпературные твердополимерные топливные элементы, где одним из самых главных его компонентов является биполярная пластина (БП). В топливном элементе БП выполняет функции распределения газообразного водорода и кислорода, их количество зависит от получения требуемого напряжения или тока. Биполярная пластина должна обладать необходимыми свойствами, такими как высокая электропроводность, механическая прочность, хорошая коррозионная стойкость, низкая газопроницаемость, а также низкой стоимостью материалов и производства.

Для достижения необходимых свойств нашей командой было предложено изготовление БП методом прямого прессования из полимерных смол и электропроводящих наполнителей на основе углерода. Наиболее оптимальным решение было использование фенолоформальдегидной смолы в качестве связующего и в качестве наполнителя природный или искусственный графит.

Таблица 1. Основные характеристики полученных композитов

Показатель	Технические характеристики композитов	Связующее				
		Гумины	Гумины+ меламин	Фурановые полиимины	Фторопласт	Новолак
Контактное сопротивление, Ом/см^2	не более 0,2	0,14	0,15	0,12	0,16	0,19
Электрическая проводимость, См/см	более 100	122	127	130	140	123
Прочность на изгиб и сжатие, МПа	более 25	24	30	8,84	24	33

Благодарность

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) им. М.И. Платова в рамках стратегического проекта «Системы водородной энергетики» Программы развития ЮРГПУ(НПИ) при реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

УДК 541.64

ПРИМЕНЕНИЕ КАРБОРАНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ АЛКИЛЬНЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ В НИЖНЕМ ПОЯСЕ ДИКАРБОЛЛИД-ДИАНИОНА, В КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Князева Н.А., Гришин И.Д.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: knyaseva2012@yandex.ru

Ключевые слова: карбораны, метилметакрилат, рутений, полимеризация, ATRP.

Современным и актуальным направлением синтеза высокомолекулярных структур является контролируемая радикальная полимеризация по механизму с переносом атома, известная в англоязычной литературе как Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). Указанная методология является эффективным инструментом получения образцов полимеров с заданным составом, структурой и молекулярно-массовым распределением. Преимуществами данного метода также являются возможность получения наноструктур и большие перспективы в плане осуществления синтеза композитов и гибридных материалов, характеризующимися заданными свойствами, для использования в различных областях промышленности. В качестве катализаторов процесса ATRP традиционно выступают комплексы переходных металлов с различными лигандами. Комплексы рутения наряду с соединениями меди одними из первых показали высокую эффективность при их использовании в качестве катализаторов полимеризации по механизму с переносом атома. Они отвечают всем требованиям, которые предъявляются к катализаторам для ATRP-процессов. Прежде всего, к ним относится возможность рутения образовывать комплексы в смежных степенях окисления, например, Ru(II), Ru(III), где переход из одной степени окисления в другую происходит достаточно легко и обратимо.

Известно, что каталитическая активность комплекса в ATRP напрямую зависит от донирующей способности лигандов, связанных с металлом. В связи с этим было показано, карборановые комплексы рутения, имеющие в своем составе нидо-карборановый лиганд $C_2B_9H_{11}^{2-}$, который способен донировать электронную плотность для стабилизации форм комплекса с высшими степенями окисления, являются перспективными катализаторами для проведения процесса по механизму ATRP. В качестве дальнейшего развития способов разработки новых эффективных катализаторов для полимеризации с переносом атома можно рассматривать модификацию рутенениевого комплекса путем введения алкильных заместителей в нижний пояс карборанового лиганда. Кроме того, присутствие в структуре металлокомплекса алифатических фрагментов улучшает его растворимость в неполярных растворителях, что, безусловно, важно для применения в гомогенном катализе.

В работе была проведена полимеризация метилметакрилата (ММА) в присутствии новых карборановых комплексов на основе нидо-[5-Me-7,8-$C_2B_9H_{10}$]$^{2-}$ (1), нидо-[5,6-Me_2-7,8-$C_2B_9H_9$]$^{2-}$ (2) и нидо-[5-Bu-7,8-$C_2B_9H_{10}$]$^{2-}$ (3) дикарболлид-дианионов. Комплекс 1 содержит в своем составе один метильный заместитель в нижнем поясе карборановой корзины, комплекс 2 – два метильных заместителя. Комплекс 3 получен на основе карборанового лиганда с бутильным заместителем. Кроме того в работе использовались орто-фениленциклоборированные комплексы, полученные при термолизе соединений 1 и 2. При проведении экспериментов роль инициатора процесса выполнял четырех-хлори-стый углерод. В качестве восстановителя использовался изопропиламин. Соотношение компонентов составляло [ММА]:[CCl_4]:[комплекс рутения]:[i-PrNH_2] = 10000:25:1:40.

В работе проанализировано влияние алкильного заместителя на процесс полимеризации ММА по сравнению с использованием в качестве катализаторов незамещенных рутенакарборанов. Характер протекания полимеризации в присутствии указанных рутенакарборанов в целом сопоставим с аналогичными процессами с участием ранее синтезированных незамещенных карборановых комплексов рутения, например. Полимеризация ММА в среднем протекает до 95% конверсии за 8 часов. Однако использование орто-фениленциклоборированных комплексов приводит к существенному снижению скорости процесса полимеризации, но улучшает степень контроля над ним, что выражается в совпадении значений молекулярных масс полученных образцов с теоретически рассчитанными. Дисперсность (Đ) полученных образцов не превышает 1.5. Исследование всех полученных образцов полимера методом МАЛДИ масс-спектрометрии доказало наличие на концах «спящих» полимерных цепей атомов галогена, что подтверждает реализацию механизма с переносом атома при протекании полимеризации. В работе показано, что среди предложенных комплексов, содержащих алкильные лиганды в нижнем поясе карборановой корзины, наиболее предпочтительным является использование ди(орто-фениленциклоборированного) комплекса, имеющего в своей структуре два метильных заместителя и полученного термолизом соединения 2. Применение каталитических систем на его основе позволяет получать наиболее узкодисперсные образцы (Đ = 1.2) в контролируемом режиме.

УДК 691.175

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ КАРДАНОЛСОДЕРЖАЩЕГО ОСНОВАНИЯ МАННИХА

Ковалев И.А., Тесленко А.Ю., Шишлов О.Ф.
Уралхимпласт
E-mail: *i.kovalev@ucp.ru*

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, эпоксидная полимерная матрица, полиэтиленполиамин, феналкамин, карданол.

В настоящее время для изготовления полимерных композиционных материалов (ПКМ) широко применяются эпоксидные полимерные матрицы (ЭПМ). Данные полимерные матрицы получают отверждением эпоксидных смол (ЭС) традиционно используемыми отвердителями, такими как ангидриды кислот и полиэтиленполиамины (ПЭПА).

Альтернативой ПЭПА могут выступать карданолсодержащие основания Манниха – феналкамины. Данный класс соединений получают по реакции Манниха из альдегида, амина и карданола. Карданол представляет собой C_{15} м-алк(ен)илфенол природного происхождения, получаемый из скорлупы орехов кешью Anacardium occidentale L.

Феналкамины обладают рядом преимуществ в сравнении с ПЭПА: возможность отверждения при низких температурах (до -10°С) и высокой влажности, меньший тепловой эффект реакции отверждения ЭС, низкая летучесть и токсичность. ЭПМ полученные на основе феналкаминов обладают такими преимуществами, как химическая стойкость, эластичность, высокая толерантность к различным поверхностям.

Для исследования физико-механических свойств ЭПМ с карданолсодержащим основанием Манниха, нами были изготовлены образцы №1 (на основе феналкамина) и №2 (на основе ПЭПА).

Образцы были изготовлены следующим образом: ЭС марки «YD-128» (производитель KUKDO, Южная Корея) смешивали с феналкамином «Кардамин Д» (производитель ПАО «Уралхимпласт», Россия) в соотношении 100:50 масс.ч. и ПЭПА (производитель ПАО «Уралхимпласт, Россия) в соотношении 100:10 масс.ч. Далее полученные смеси залили в прямоугольные формы и деаэрировали. Отливки отверждали при 20°С в течении 4-8 часов, после этого отливки извлекали из форм и кондиционировали при температуре 20°С в течении 24 часов.

Полученные образцы ЭПМ №1 и №2 были испытаны в соответствии с ГОСТ 4648 (Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб), ГОСТ Р 56799 (Метод определения механических характеристик при сдвиге на образцах с V-образными надрезами), ГОСТ 4651 (Пластмассы. Метод испытания на сжатие), ГОСТ 4650 (Пластмассы. Методы определения водопоглощения), ГОСТ Р 57954 (Пластмассы. Метод определения энергии удара по Гарднеру), ГОСТ 15139 (Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы)). Результаты испытаний образцов ЭПМ №1 и №2 представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-механические свойства ЭПМ №1 и №2

ЭПМ	Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	Модуль упругости при сжатии, ГПа	Разрушающее напряжение при трехточечном изгибе, МПа	Модуль упругости при трехточечном изгибе, ГПа	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	Энергия удара, Н*м	Водопоглощение при 23±2°С в течении 24 часов, %	Плотность, кг/м^3
№1	77,2	0,97	3,1	0,075	30,2	3,3	0,0	1060
№2	39,0	0,69	1,5	0,015	23,0	1,1	1,0	1096

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы: ЭПМ на основе карданолсодержащего основания Манниха обладает лучшими физико-механическими свойствами, чем ЭПМ на основе ПЭПА; необходимо подчеркнуть нулевое водопоглощение ЭПМ №1, которое можно объяснить более гидрофобными свойствами феналкамина, так же стоит отметить, что для разрушения образцов ЭПМ №1, при испытании на «Энергию удара по Гарднеру» нужно приложить в 3 раза больше энергии по сравнению с ЭПМ №2, что объясняется эффектом внутренней пластификации феналкамина.

Оценивая полученные результаты, можно отметить, что феналкамины могут быть использованы в производстве ПКМ в качестве альтернативы ПЭПА.

УДК 666.9.022.6

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И СЕДИМЕНТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОНАПОЛНЕНЫХ АКРИЛАТСОДЕРЖАЩИХ ФОТООТВЕРЖДАЕМЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Ковальский А.М.[1], Яковлев Ю.Ю.[2], Манахов А.М.[1], Касим А.[3]

[1]Московский исследовательский центр Арамко

[2]Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

[3]Сауди Арамко, Центр разведки и нефтяной инженерии

E-mail: andrey.kovalskii@aramcoinnovations.com

Ключевые слова: акрилатные связующие, композиции, пасты, реологические свойства, седиментационная устойчивость, неорганические наполнители, нанопорошок.

Вследствие быстрого износа оборудования, в результате воздействия суровых условий эксплуатации в агрессивных средах, нефтяные компании часто сталкиваются с высокими затратами. Использование функциональной керамики позволяет повысить износостойкость ответственных деталей нефтехимического оборудования и обеспечить им такие полезные характеристики, как прочность, химическая стойкость и теплопроводность. В настоящее время разработаны методики, позволяющие осуществлять 3D-печать керамических изделий с использованием специальных высоковязких составов (паст). Однако имеющиеся на рынке коммерческие пасты не отвечают всем требованиям отрасли, зачастую не обладают необходимыми физическими и химическими свойствами и являются очень дорогими.

С современным развитием оборудования для аддтитвных технологий в качестве ключевого вопроса на первый план выходит создание наиболее эффективных и при этом дешевых расходных материалов. И если для печати полимерных и металлических изделий такие материалы в последние десятилетия активно разрабатывались множеством компаний, то расходные материалы для керамической печати на рынке существенно более ограничены и, зачастую, не позволяют создавать изделия с требуемыми функциональными свойствами. Предлагаемая работа посвящена разработке и исследованию реологических и седиментационных свойств высоковязких и высоконаполненных полимерных акрилатсодержащих композиций (паст), предназначенных для лазерно-стимулированного фотоотверждения при 3D печати методом стереолитографии полуфабрикатов керамических изделий.

К керамическим пастам для 3D печати предъявляется ряд требований: связующее должно обладать текучестью, способностью к отверждению и термодеструкцией с минимальным выходом углерода, пасты в целом должны обладать высокой динамической вязкостью, отсутствием седиментации частиц наполнителя при хранении, высоким наполнением и однородным распределением частиц наполнителя.

Свойства исследованных паст определяются как составом связующего, включающего диметилакрилат триэтиленгликоля (Россия), 2-гидроксипропилметакрилат (Китай), изоборнилакрилат (Китай), триметилолпропантриакрилат (Китай), так и неорганическим наполнителем. Компоненты связующего смешивались в соотношении 4:1:1:1 по массе. В качестве наполнителей применялись микропорошок Al_2O_3 (d50 = 1–2 мкм) и нанопорошок Al_2O_3 (d50 = 50 нм), наполнение паст порошками составляло 50 и 53.5 об%. Для улучшения смешения связующего и наполнителей применялась диспергирующая добавка BYK P9067 (Германия), а в качестве фотоинициатора использовался (2,4,6-триметилбензоил)дифенилфосфиноксид (Китай). Изготовление паст проводилось путем перемешивания в механической ступке с корундовой фурнитурой в течение 30 минут.

Влияние нанопорошка оксида алюминия на вязкость паст оценивалось по значениям динамической вязкости в серии компаундов с соотношением массовых долей нано- и микропорошков в их составе от 0.14 до 0.43 (для суммарного наполнения 50 об.%) и с соотношением массовых долей от 0.19 до 0.44 (для наполнения 53.5 об.%) при скорости сдвига 1 $с^{-1}$. Зависимости вязкости от скорости сдвига при комнатной температуре, вязкости от времени перемешивания при температуре 25°C (изотерма вязкости) и переменной температуре от 30 до 120°C (профиль вязкости) определялись реологическим методом.

Седиментационная устойчивость высоконаполненых акрилатсодержащих фотоотверждаемых композиций исследовалась в модельных средах в зависимости от содержания нанонаполнителя и соотношения микро- и нанопорошков методом центрифугирования. Устойчивость оценивалась по величине расслоения на жидкую (фильтрат) и твердую (осадок) фазы.

В результате исследования показано:

1) В комплексном многокомпонентном составе высоконаполненых акрилатсодержащих фотоотверждаемых композиций, нанопорошок Al_2O_3 выполняет ярко выраженную роль реологической добавки.

2) С ростом содержания нанопорошка в составе неорганического наполнителя пасты возрастает вязкость и усиливается тиксотропия системы.

3) Увеличение содержания нанонаполнителя способствует повышению седиментационной устойчивости материалов.

УДК 66.095.262.21; 675.043.84

СИНТЕЗ НОВЫХ МОНОМЕРОВ ДЛЯ РЕАКЦИИ ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОЛИАРИЛЕНПИРРОЛОВ

Мусаев Ю.И.[1], Мусаева Э.Б.[1], Кожемова К.Р.[1], Санакоева М.О.[2]
[1] *Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*
[2] *Юго-Осетинский Государственный Университет им. А.А. Тибилова*
E-mail: kozhemova88@mail.ru

Ключевые слова: ароматические дикетоксимы, синтез, полиариленпирролы, гетероциклизация.

Среди различных классов полимеров важное место занимают полипирролы. Известно, что полимеры, содержащие пиррольные фрагменты, обладают комплексом ценных свойств: металлоподобной электропроводностью, фото-чувствительностью, биоцидными свойствами, что, естественно, вызывает к ним большой интерес. Для получения полипирролов в зависимости от структуры исходных мономеров используются реакции химического или электрохимического инициирования полимеризации, при этом полимерная цепь образуется либо за счет химических превращений пиррольного цикла (т.е. нарушается сопряжение), либо за счет винильной группы. В 1970 г. лауреатом Государственной премии РФ Трофимовым Б.А. была открыта реакция получения пирролов путем гетероциклизации кетоксимов с ацетиленом и его производными в апротонном диполярном растворителе диметилсульфоксиде (ДМСО) в присутствии суперосновной пары ДМСО – сильное основание. Используя ароматические дикетоксимы и диэтинилпроизводные, нами был разработан новый способ получения полиариленпирролов различного строения реакцией полигетероциклизации, при этом пиррольные циклы входят непосредственно в полимерную полисопряженную цепь без химических изменений в пиррольном цикле. Получаемые нами реакцией полигетероциклизации полиариленпирролы не имеют аналогов, содержат в основной цепи (сопряженной) пиррольные циклы, ароматические фрагменты, мостиковые группы. Такие структурные сочетания способствуют увеличению термостойкости, молекулярной массы и растворимости полимера. Нами были синтезированы дикетоксимы 2,2-бис(4-ацетилфенил)-пропана и *п*-диацетилбензола.

а) Получение 2,2-дифенилпропана. В смесь 330 мл бензола и 16,5г $AlCl_3$ (0,1моль) при 5°С за 1 час внесли 38 г (0,33 моля) 2,2-дихлорпропана, перемешивали 2 часа при 18ºС, разлагали льдом, получили 28,2 г 2,2-дифенилпропана. Выход составил 42,6% от теоретического. Температура кипения 115-117°/2мм, n_D^{18} 1,5720.

б) Синтез 2,2-бис(4-ацетилфенил)-пропана.К 28,2 г (0,15моль) полученного 2,2-дифенилпропана и 70 г (0,9моль) ацетилхлорида в 130 мл дихлорэтана прибавили 136 г $AlCl_3$ за 1 час при 5ºС, перемешивали 0,5 часа при 18°С, 1 час при 50ºС, разлагали льдом, получили 20г 2,2-бис(4-ацетилфенил)-пропана. Выход составил 49,0%, температура кипения 215-220°С/1мм.

в) Синтез дикетоксимов 2,2-бис(4-ацетилфенил)-пропана и п- диацетилбензола. К раствору 0,12 моль дикетона и 30г (0,43 моль) солянокислого гидроксиламина в 100 мл этанола, помещенному в круглодонную колбу емкостью 250 мл добавили 40 г (1 моль) кристаллического гидроксида натрия. Кипятили с обратным холодильником 40 минут. Затем вылили реакционную массу в смесь 60 мл концентрированной соляной кислоты с 500 мл дистиллированной воды. Выпавший дикетоксим отфильтровали, промыли водой, отжали на фильтре и высушили в вакуумном шкафу. Продукт перекристаллизовали из 96%-ного этанола. Для дикетоксима 2,2-бис(4-ацетилфенил)-пропана. Найдено %: С=73,68; Н=7,23; N=9,21.Вычислено для $C_{19}H_{24}N_2O_2$, %: С=73,55; Н=7,42; N=9,03.Для дикетоксима п- диацетилбензола Найдено, %: С=62,75; Н=6,05; N=14,21.Вычислено для $C_{10}H_{12}N_2O_2$, %: С=62,5; Н=6,25; N=14,58.

Для синтезированных дикетонов (премономеров) в ИК-спектрах наблюдались полосы поглощения в области 1615-1650 $см^{-1}$ (>С=О), 1370-1385 $см^{-1}$(–CH_3). В ИК-спектрах дикетоксимов исчезает полоса поглощения в области 1615-1650 $см^{-1}$ (>С=О) и появляются полосы поглощения в области 1406–1412 $см^{-1}$ (колебания >С=N– группы), а в области 3000-3300 $см^{-1}$ наблюдается широкая полоса поглощения, соответствующая колебаниям –ОН группы. В спектрах ПМР всех синтезированных дикетоксимов имеются сигналы химических сдвигов протонов в области: 2,25 м.д., характерные для метильных групп в –N=C–CH_3; 7,05; 7,7; 7,95 м.д. для *о-* и *м-* протонов ароматического кольца; 11,05 м.д. для протона –ОН группы.

Оптимальные условия проведения реакции гетероциклизации изучались на примере реакции получения модельного соединения с двумя пиррольными циклами при взаимодействии дикетоксима 4,4[1]-диацетилдифенилоксида и этинилбензола (мольное соотношение 1:2). При концентрации дикетоксима 4,4[1]- диацетилдифенилоксида в ДМСО более 0,5 моль/л реакционная система становится гетерогенной, что затрудняет протекание реакции гетероциклизации. Таким образом, были определены основные закономерности реакции гетероциклизации при синтезе полиариленпирролов и получен ряд новых мономерных структур.

УДК 541.64;547.787.1

ПОЛИРОТАКСАНЫ НОВОГО ТИПА НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА И АЛЬФА-ЦИКЛОДЕКСТРИНА

Козина Н.Д., Курлыкин М.П., Головина М.А.
Институт высокомолекулярных соединений РАН
E-mail:ndkozina@gmail.com

Ключевые слова: полиротаксан, полиоксазолины, циклодекстрин, полиэтиленимин.

В настоящее время трансфекция – перенос генетической конструкции в клетки для лечения приобретенных заболеваний или исправления дефектов генома, является одним из наиболее активно развивающихся и перспективных медицинских направлений. Особое значение имеют невирусные системы доставки подобных конструкций, как безопасная альтернатива вирусным, не вызывающая иммунной реакции и не приводящая к инсерционному мутагенезу.

Полиэтиленимины (ПЭИ) успешно применяются при трансфекции in vitro, что является перспективным невирусным вектором, благодаря способности конденсировать генетический материал. Однако его низкая эффективность in vivo, наряду с высокой цитотоксичностью, ограничивает дальнейшее применение в генной терапии. Для повышения эффективности ПЭИ модифицируют различными классами веществ, к таким веществам можно отнести полиэтиленгликоль (ПЭГ).

ПЭГ активно используется в генном переносе, образуя мицеллы с молекулами ДНК, что защищает их от взаимодействия с внеклеточной средой, увеличивает растворимость в воде и время циркуляции в организме.

Также было обнаружено, что полиротаксан на основе линейного ПЭИ и альфа-циклодекстрина показывает лучшую эффективность трансфекции и меньшую цитотоксичность по сравнению с линейным ПЭИ и может быть использован для разработки новых невирусных векторов доставки генов для генной терапии. Ротаксаны относятся к классу супрамолекулярных соединений, состоящих из взаимосвязанных макроциклов, нанизанных на основную макромолекулу. Синтез ротаксанов является непростым из-за многоступенчатой разработки, трудоемкой очистки и низких выходов получаемого соединения. Разработка высокопроизводительных и менее трудозатратных методов синтеза взаимосвязанных молекул, которые обеспечивают легкий доступ к этим высокоразвитым супрамолекулярным системам, является важной проблемой супрамолекулярной химии.

В связи с этим был получен образец поли-2-этил-2-оксазолин@альфа-циклодекстрин-блок-полиэтиленоксид-2000@альфа-циклодекстрин-блок-поли-2-этил-2-оксазолин@альфа-циклодекстрин со статистическим распределением макроциклов вдоль цепи. Структура синтезированного полимера была подтверждена методом ЯМР спектроскопии и ГПХ.

Так же интересно отметить высокое значение удельного оптического вращения полученных полимеров, что может говорить о вероятном образовании спиралевидной структуры за счёт упорядочения макроциклов и образования системы водородных связей между макроциклами.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (22-23-00280).

УДК 66.081.6

ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЕЙ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНОЙ МЕМБРАННОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ РЕКУПЕРАЦИИ КСЕНОНА ИЗ СБРОСНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ АНЕСТЕЗИОЛОГИИ

Козлова А.А., Жмакин В.В., Маркова С.Ю. Шалыгин М.Г.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

E-mail: a_a_kozlova@ips.ac.ru

Ключевые слова: ксенон, мембранное газоразделение, математическое моделирование.

Ксенон является ценным препаратом для медицины, в частности, для анестезии ввиду многих причин: не участвует в метаболизме, нетоксичен, удобен гемодинамически, удобен с точки зрения лёгкости и предсказуемости пробуждения пациента, не оказывает побочных эффектов, а также, в отличие от подавляющего большинства других анестетиков, обладает стимулирующим воздействием на миокард, что особенно важно при проведении сложных и длительных операций. Также развивается направление использования ксенона в качестве безопасного стимулятора жизнедеятельности организма в виде процедур ксенонотерапии.

К сожалению, высокая стоимость ксенона (около 10000 руб./Нл) делает его доступным для анестезии и ксенонотерапии весьма ограниченному числу пациентов (например, на одну операцию продолжительностью 2.5 ч требуется порядка 20 Нл газа для анестезии). В связи с этим поиск новых и оптимизации имеющихся способов получения и использовании ксенона является важной задачей.

В качестве перспективной технологии рекуперации ксенона из сбросных медицинских газовых смесей предлагается мембранное газоразделение. Мембранная технология разделения газов уже успела зарекомендовать себя как альтернатива, либо дополнение, классическим решениям, таким как адсорбция и криогенный метод. Мембранное газоразделение позволяет во многих случаях снизить энергозатраты и уменьшить стоимость конечного продукта.

Количество исследований газотранспортных характеристик различных мембран по отношению к ксенону очень невелико, в том числе, работ, рассматривающих разделение реальных или модельных смесей, содержащих ксенон, с использованием полимерных мембран.

В данной работе были исследованы полимерные мембраны на основе сополимера ПДМС, ПВТМС, ПСФ и ПФО с использованием чистых Xe и O2, а также их смесей. Мембрана на основе сополимера ПДМС показала селективность в пользу ксенона, а другие исследованные мембраны проявляют кислород-селективные свойства. Наибольшая селективность O2/Xe получена для мембраны на основе ПФО. Показано, что при переходе от чистых газов к смесям транспортные характеристики мембран не изменяются.

Экспериментальные данные были использованы для проведения математического моделирования разделения смеси Xe/O2 различными вариантами мембранных систем с целью рекуперации ксенона. Результаты моделирования показали преимущества систем, использующих мембраны обоих типов селективности.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №22-23-01069.

УДК 66.081.6-278

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ РОССИЙСКИХ КОММЕРЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ БИОСПИРТОВ ПАРОФАЗНЫМ МЕМБРАННЫМ МЕТОДОМ

Козлова А.А., Шалыгин М.Г., Тепляков В.В.

Институт нефтехимического синтеза А.В. Топчиева РАН

E-mail: a_a_kozlova@ips.ac.ru

Ключевые слова: полимерные мембраны, биоспирты, мембранное разделение паров.

Задача концентрирования биоспиртов возникает в процессах ферментации биомассы и входит в общую проблему расширения спектра возобновляемых и автономных источников энергии. Биоспирты уже активно применяются как компоненты жидкого топлива. При ферментации биомассы могут образовываться такие компоненты как метанол, этанол, пропанол и бутанол (далее С1-С4 спирты) в виде разбавленных водных растворов, содержащих спирты в диапазоне порядка 1-10 масс.%, а также другие летучие органические компоненты. Для выделения и концентрирования биоспиртов (например, согласно ГОСТ 33872—2016 допустимое содержание воды в биоэтаноле не более 7.5 масс.%) наряду с традиционными методами, такими как ректификация и экстракция, мембранные процессы зарекомендовали себя как менее энергозатратные.

Парофазный мембранный метод, основанный на отдувке исходного жидкого раствора с получением паровой фазы и последующей мембранной стадией разделения паров, может быть наиболее подходящим для рассматриваемой задачи. По сравнению с первапорацией одно из преимуществ парофазного мембранного метода – контакт мембраны именно с паровой фазой исходного раствора, которая обогащается парами спиртов и не содержит нелетучих компонентов биосреды, загрязняющих мембрану. Зачастую в работах, посвященных исследованию первапорации, приводятся характеристики процесса в целом – удельная производительность и фактор разделения, рассчитанный исходя из состава исходной жидкой фазы и конденсата, и, таким образом, основные характеристики самой мембраны остаются неизвестными. В парофазном мембранном методе учитывается информация о парожидкостном равновесии разделяемой смеси, что позволяет рассчитать движущую силу переноса каждого из компонентов и получить транспортные и разделительные характеристики мембраны, а также оценить вклад мембраны в эффективность парофазного разделения.

Эффективность разделения во многом определяется уровнем селективного массопереноса, поэтому этап подбора мембран под конкретную задачу является ключевым. В работе было проведено исследование переноса паров водно-спиртовых смесей в российских коммерческих полимерных мембранах для оценки потенциала их применения при разделении разбавленных водных растворов биоспиртов парофазным мембранным методом. В качестве объектов исследования выбраны следующие мембраны: первапорационные Romakon PM 102 (ООО “Эс энд Ар Системы”, S&R Systems LLC, г. Санкт-Петербург) с селективным слоем из поли(4,4'-оксиди-фенилен-пиромеллитимид)а, нанофильтрационные НаРМ (АО РМ Нанотех, г. Владимир) с селективным слоем на основе полипиперазинамида, газоразделительные МДК-3 (ЗАО НТЦ “Владипор”, г. Владимир) с селективным слоем из блок-сополимера основе полидиметилсилоксана.

Экспериментально определена проницаемость паров воды, метанола, этанола, пропанола и бутанола в бинарных растворах вода/спирт при 50 - 80 °С. Отмечено, что мембраны Romakon PM 102 и НаРМ имеют доминирующую проницаемость по воде по сравнению со спиртами, а МДК-3 – доминирующую проницаемость по бутанолу. Было показано, что каждая из представленных мембран обладает различной функциональной зависимостью селективности в ряду С1-С4 спиртов (инверсионной, экстремальной и возрастающей селективностью). Наиболее высокими показателями селективности обладали мембраны Romakon PM 102, мембраны НаРМ оказались среднеселективными, а мембраны МДК-3 имели наименьшую селективность в ряду представленных мембран. Также сформулированы условия применения парофазного мембранного процесса для концентрирования биоспиртов С1-С4.

Благодарность

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 21-53-12006.

УДК 544.777:723.5

ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПЕКТИНОВ И ПЕКТИН-МОНТМОРИЛЛОНИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ХЕМОСОРБЦИЮ МИКОТОКСИНОВ

Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокшаров С.А.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН
E-mail: sva@isc-ras.ru

Ключевые слова: пектин, состав галактуронатных звеньев, надмолекулярная структура, монтмориллонит, интеркаляция, кинетика абсорбции алкалоидов.

Актуальность исследования обусловлена стремительным ростом числа вновь выявляемых видов микотоксинов (МТ) и форм их опасного влияния на человека и сельскохозяйственных животных. Применение предварительной сорбционной иммобилизации малоэффективно в случае широкой группы МТ, относящихся к классу азагетероциклических соединений, которые протонируются в кислой среде желудка, обретают растворимость и беспрепятственно впитываются в стенки кишечника. Проведено обоснование возможности эффективной детоксикации с помощью пектинсодержащих энтеросорбентов. Основная сложность решаемых задач состоит в том, что блокировать алкалоиды необходимо за время прохождения дуоденальной зоны кишечника: не более 20 мин для человека и 30 мин для жвачных животных.

В докладе обсуждаются применяемые методы структуросохраняющего выделения пектиновых веществ из растительного сырья и результаты анализа особенностей их строения методами вискозиметрии для определения молекулярной массы и степени полимеризации, а также Фурье-ИК спектроскопии для идентификации экстрагируемых продуктов и оценки долевого соотношения галактуронатных звеньев в незамещенной, кальций-пектатной и метоксилированной формах. Продемонстрировано различие химического строения пектинов разной ботанической природы (банановая кожура и биомасса ревеня в сравнении с коммерческими препаратами яблочного и цитрусового пектинов), а также при извлечении полимера из разных растительных тканей (паренхима и ксилема льняного стебля, лубоволокнистые пучки и оболочка семян льна). Применяемый подход к моделированию надмолекулярной структуры полимера базируется на определяющей роли кальций-пектатной формы в образовании межмолекулярных ассоциатов. Сопоставлены варианты статистически вероятного формирования сшивающих блоков и гибких сегментов в блочно-ячеистой структуре пространственных сеток пектиновых веществ, которые оплетают ортогонально ориентированные микрофибриллярные пучки целлюлозы в клеточной стенке растений.

По данным контроля размера частиц методом лазерной дифракции и рентгеноструктурного анализа прослежено влияние структурной организации микрогранул пектина на адгезионное связывание частиц монтмориллонита. Эффект ограниченной интеркаляции полимера позволяет в 3 раза увеличить толщину межслоевых пространств в минеральном компоненте высушенного гибридного композита (до 1,0 нм).

Исследование взаимосвязи между строением зерна пектиновых субстратов и их иммобилизационной способностью в отношении азагетероциклических МТ проведено методом статической сорбции тестового алкалоида – теофиллина – в условиях, моделирующих функционирование органов пищеварительной системы (40°C; pH 2 и 5,6). Показано нетривиальное использование диффузионных моделей Бойда, Мориса-Вебера и гелевой диффузии для оценки параметров внешней диффузии к поверхностно расположенным адсорбционным центрам гидратированных частиц и массопереноса внутри набухших зерен. Выявлены препараты пектина, способные в течение 20 мин реализовать сорбционный потенциал на 66–86 % при увеличении скорости внутренней диффузии в 5–7 раз по сравнению с базовыми образцами коммерческих пектинов. Для всех сопоставляемых субстратов кинетика сорбционного взаимодействия при pH 2 (желудок) адекватно описывается моделью псевдо-первого порядка Лагергрена, а при pH 5,6 (двенадцатиперстная кишка) – моделью псевдо-второго порядка Хо и Маккея. Моделирование позволяет определить значения константы скорости сорбционного связывания и предельной сорбционной ёмкости субстрата. Наилучшие результаты получены для пектинов оболочки семян льна, ёмкость которых в 2 и 5 раз превышает показатели яблочного и цитрусового пектина в сочетании с увеличением скорости реакции соответственно в 1,5 и 2,9 раза. Высокие сорбционные свойства демонстрирует пектин наземной биомассы ревеня – съедобного огородного растения.

Препараты гибридных полимер-неорганических сорбентов в 1,5–3 раза повышают скорость прямой реакции обратимого связывания теофиллина в сильнокислой среде желудка и в 2–4 раза скорость хемосорбции при pH 5,6. При моделировании последовательного прохождения желудка и дуоденальной зоны скорость реакции на заключительной стадии дополнительно повышается в 2 раза. Уровень предельной сорбционной ёмкости гибридных сорбентов в 5–6 раз превышает величину показателя для используемого пектина. Очевидно, частицы интеркалированного монтмориллонита в структуре зерна являются своеобразным концентратором, повышающим содержание сорбата во внешней среде для пектинового ядра.

Приведены соотношения для обоснования дозировки пектинсодержащих препаратов с учетом удельного связывания алкалоидов в организме человека или сельскохозяйственных животных.

УДК 677.27

ПОЛУЧЕНИЕ ИНДИКАТОРНОГО ДИАГНОСТИЧЕСКОГО ПЕРЕВЯЗОЧНОГО МАТЕРИАЛА

Ефанов С.А.[1,2], Колотова У.А.[1], Кудрявцева Т.Н.[1] Григорьян А.Ю.[3]

[1] Курский государственный университет

[2] Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина

[3]Курский государственный медицинский университет

E-mail: kolotova125@gmail.com

Ключевые слова: галохромные красители, индикаторный перевязочный материал, бриллиантовый желтый.

Мониторинг раны с его помощью галохромного перевязочного материала, используемого в качестве покрытия, позволяет судить об уровне кислотности в ране и делать соответствующие выводы о необходимости применения противомикробных препаратов, необходимости смены повязки, и возможности инфицирования исходно чистой раны, не снимая повязку. Галохромные перевязочные материалы были получены нами ранее путем обработки исходных перевязочных материалов на целлюлозной основе рядом галохромных дисазокрасителей – производных 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты по технологии прямого крашения. Однако использование для обработки индивидуальных известных галохромных стильбеновых диазокрасителей пока не позволяет получить перевязочный материал, характеризующийся цветовым переходом в сине-зеленом диапазоне цветового пространства при значениях кислотности 7,6-7,8 единиц pH.

Данная проблема решена нами путем применения нескольких галохромных красителей и подбора оптимальных условий крашения.

В качестве галохромных красителей были использованы: 6,6'-(этен-1,2-диил)бис(3-((4-аминонафталин-1-ил)диазенил)бензолсульфокислота) (C.I. 24860, CAS 5463-64-9), и 6,6'-(этен-1,2-диил)бис(3-((4-гидроксифенил)диазенил)бензолсульфокислота) («Бриллиантовый желтый», C.I. 24890, CAS 3051-11-4), коммерчески доступные в каталоге фирмы «Sigma-Aldrich».

Установлено, что окрашенный указанными красителями медицинский бинт из нетканого материала (ТУ 9393-015-44881728-2012) изменяет цвет с серо-зеленого на красный в диапазоне 7,0-9,0 единиц pH.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-25-00021, https://rscf.ru/project/23-25-00021/.

УДК 637.621+620.172/.178.2

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ НИТЕЙ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННОГО ТЕКСТИЛЯ (E-TEXTILES)

Москалюк О.А.[1, 2], Копотилова А.А.[1], Цобкалло Е.С.[1]

[1] Санкт-Петербургский Государственный университет промышленных технологий и дизайна

[2] Балтийский Федеральный университет им. И. Канта

E-mail: 2001kalina@mail.ru

Ключевые слова: металлизированные нити, полипропилен, полиэтилентерефталат, механические свойства, прочность, жесткость, истирание.

Электронный текстиль (e-textiles) – вид текстиля, содержащий электронику (включая небольшие компьютеры), и в котором применены цифровые технологии. Многие виды высокотехнологичной, умной одежды, а также технологии, которые применяются при её производстве, содержат электронный текстиль. Электронный текстиль следует отличать от приборов, относящихся к классу носимых компьютеров, встраиваемых в компоненты одежды, так как упор делается именно на бесстыковое встраивание электронных компонентов, таких как микрокомпьютеры, датчики или включатели в ткани. Такого рода технологии объединяются под общим термином Файбертроника (англ. fiber — волокна и electorincs — электроника). Данная наука занимается изучением применения возможностей электроники при производстве тканей.

В данной работе исследовались физико-механические свойства полипропиленовых (ПП) и полиэтилентерефталатовых (ПЭТФ) нитей с медным покрытием в различных напряженно-деформированных состояниях. Нанесение медного покрытия на нити методом магнетронного распыления проводилось в экспериментальной модульной напылительной установке PlasmaModular производства ООО «ПИ ВИ ЭС», расположенной в ресурсном центре ООО «ФЕРРИ ВАТТ», г. Казань. Образцы нитей размещались в вакуумной камере установки на диэлектрической оснастке. Обработка включала в себя очистку в плазме тлеющего разряда в течение 4 мин при давлении в рабочей камере 10 Па, в качестве плазмообразующего газа подавалась смесь аргона и воздуха в соотношении 70/30. Затем в едином вакуумном цикле наносилось медное покрытие.

Механические испытания при одноосном растяжении нитей проводились на основе ГОСТ 6611.2-73 с использованием универсальной испытательной машины Instron. В результате испытаний были получены зависимости нагрузка-удлинение $P(\Delta l)$. Испытания при самоистирании в петле проводились по внутренней методике лаборатории Механики ориентированных полимеров СПбГУПТД с использованием установки ИШН-10. Так же для оценки устойчивости покрытий к истиранию были проведены исследования поверхности нитей до и после истирания с использованием Микроколор-2000, модель 250B-LAB. В настоящей работе проводилась статистическая обработка результатов проведенных измерений, предполагая, что распределение определяемых величин подчиняется закону нормального распределения Гаусса.

Полученные диаграммы растяжения характерны для синтетических ориентированных нитей. Металлизация ПП нитей приводит к снижению прочности на 40% ($\sigma_р$ = 330 МПа), жесткость нитей и удлинение при разрыве остаются практически на исходном уровне (Eo = 2,8 ГПа, ε_p = 35%). Снижение прочности нитей может быть связано с особенностями технологического процесса по формированию на поверхности полифиламентной нити металлического покрытия, с повышением дефектности поверхностного слоя. Металлизация ПЭТФ нитей приводит к снижению на 30% прочности и 20% модуля жесткости и находится на уровне σ_p = 315 МПа и Eo = 3 ГПа. Удлинение при разрыве не меняется и составляет ε_p = 35%.

Устойчивость к истиранию является одним из важных эксплуатационных параметров нитей с покрытием. В качестве модельного эксперимента было проведено 100 возвратно-поступательных движений (циклов) при самоистирании в петле. Далее с помощью оптического микроскопа была исследована поверхности полифиламентных ПП и ПЭТФ нитей. В исходных элементарных нитях (до истирания) было отмечено равномерное нанесение медного покрытия. После испытаний на истирание в петле медное покрытие с ПП нити отделяется слоем, при этом нити пушатся. С ПЭТФ нити покрытие отделяется фрагментами. При этом в обоих случаях наблюдается слабая адгезия металлизированного покрытия к нитям. Для эффективной работы металлизированных нитей рекомендуется подбирать условия, подвергающие нити воздействию не более 50 истирающих циклов.

Таким образом, металлизация синтетических полифиламентных нитей приводит к снижению их прочности, при этом уровень механических характеристик ПП и ПЭТФ металлизированных нитей соответствует требованиям к текстильным нитям, применяемым при изготовлении тканей на их основе для электронного текстиля.

УДК 544.6.018

БИПОЛЯРНЫЕ ИОНООБМЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ

Коржова М.А.[1,2], **Лоза С.А.**[1], **Романюк Н.А.**[1], **Коржов А.Н.**[1]
[1]*Кубанский государственный университет*
[2]*Кубанский государственный технологический университет*
E-mail: bimemtech@gmail.ru

Ключевые слова: биполярные полимерные ионообменные мембраны (БПМ), электродиализ, баро-электромембранные процессы, ZLD-технологии.

Электромембранные процессы и технологии очистки водных растворов широко применяются в различных областях от получения питьевой воды до очистки и утилизации промышленных сточных вод предприятий: химической, металлургической, теплоэнергетики, водоподготовки и других.

Традиционно ионообменные биполярные мембраны (БПМ) получают методом прессованием, вальцеванием, экструзией или поливом. Метод горячего прессования является одним из самых распространённых для изготовления БПМ из монополярных и термопластичных катионообменной и анионообменной мембран. В этом методе для изготовления БПМ совмещают катионо- и анионообменные слои друг с другом, далее с помощью пресса или волков, сжимают подогретые до необходимой температуры исходные слои биполярной мембран. Достоинством этого метода является возможность использования в качестве исходных промышленных катионо- и анионообменных мембран. В России в настоящее время производится только один вид БПМ – мембрана МБ-2 методом горячего прессования на ООО «Инновационное предприятие Щекиноазот». Данная мембрана обладает неудовлетворительными электрохимическими характеристиками, что сужает сферу ее применения.

Объектом исследования являются безреагентные электромембранные процессы коррекции pH растворов и процессы рекуперации кислот и щелочей из растворов солей электродиализом с биполярными мембранами. Разработка научных основ технологии получения биполярных мембран из относительно дешевых гетерогенных монополярных мембран позволит получить конкурентоспособные на мировом рынке биполярные мембраны, характеристики которых обеспечат их широкое применение в электрохимических процессах.

Целью научно-исследовательской работы является разработка технологии изготовления и исследование электрохимических характеристик БПМ в процессах переработки и кондиционирования промышленных стоков и природных вод.

БПМ была изготовлена методом горячего прессования гетерогенных мембран – катионообменной Ralex CMH и анионообменной Ralex AMH. Перед прессованием на поверхность катионообменной мембраны наносился слой мелко размолотого катализатора диссоциации воды, содержащего фосфорнокислотные группы. Фосфорнокислотные группы, которые находятся в биполярной области мембраны, являются катализаторами для реакции диссоциации молекул воды и это приводит к снижению рабочего напряжения на биполярной мембране. Для получения биполярных мембран полупромышленного масштаба был модернизирован лабораторный пресс П-474. Модернизация позволила получать БПМ укрупненного размера. Полученные биполярные мембраны имеет низкое перенапряжение к реакции диссоциации воды и хорошие физико-механические свойства. Разработана технология получения биполярных мембран с каталитическими добавками реакции диссоциации воды, имеющих размер, позволяющий создавать опытно-промышленные электродиализаторы С использованием полученных БПМ разработаны и испытаны два опытно-промышленных электромембранных комплекса, позволяющих проводить рекуперацию серной кислоты и натриевой щелочи, и перерабатывать кислые промышленные стоки. Разработанная технология переработки кислых ванадийсодержащих растворов может быть использована для создания бессточного производства пентаксида ванадия.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке: проект Минобрнауки РФ № FZEN-2023-0006. «Новые материалы и методологические подходы диагностики для задач физики, химии и механики»» ФГБОУ ВО КубГУ.

УДК 539.2 538.975

СРАВНИТЕЛЬНОЕ XPS И NEXAFS ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА [NI(SALEN)] И ЕГО ПОЛИМЕРА

Корусенко П.М.[1], Петрова О.В.[1,2], Верещагин А.А.[1], Левин О.В.[1], Некипелов С.В.[2], Сивков Д.В.[1,2] Сивков В.Н.[2], Виноградов А.С.[1]

[1]Санкт-Петербургский государственный университет
[2]ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
E-mail: p.korusenko@spbu.ru

Ключевые слова: [Ni(Salen)] комплекс (NiO2N2C16H14), полимер poly-[Ni(Salen)], X-ray photoemission (XPS), X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy, электронная структура.

В данной работе проведено сравнительное исследование атомно-электронного строения мономерного комплекса [Ni(Salen)] и его полимера poly-[Ni(Salen)], в различном зарядовом состоянии (восстановленном и сильно окисленном) с применением методов рентгеновской спектроскопии (XPS и NEXAFS).

Молекулярный комплекс [Ni(Salen)] был синтезирован в виде порошка по стандартной методике путем добавления $Ni(Ac)_2$ к лиганду (свободному от металла салену H_2(Salen)) в этаноле. Полученный порошок был очищен перекристаллизацией из этанола с последующей сушкой в условиях вакуума при 80 °C. Полимерные пленки poly-[Ni(Salen)] были приготовлены в трехэлектродной ячейке на платиновом плоском электроде путем электрополимеризации из 0,001 М раствора мономера в электролите 0,1 М $LiBF_4/CH_3CN$ с использованием потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT30. В качестве электрода сравнения был использован безводный электрод MF-2062 (Bioanalytical systems), заполненный 0.1 М раствором Et_4NBF_4/CH_3CN, содержащим 0.001 моль/л $AgNO_3$, а противоэлектродом являлась Pt-проволока. Для получения полимеров в разных зарядовых состояниях после нескольких циклов полимеризации при достижении заданного потенциала производилась остановка синтеза (значение потенциала -0.2 В соответствовало восстановленному состоянию полимера, +0.9В – полностью окисленному). Толщина приготовленных полимерных пленок составляла ~50 нм.

Регистрация XPS спектров (обзорных и остовных уровней) была выполнена с применением лабораторного фотоэлектронного спектрометра ESCAlab 250Xi в научном парке СПбГУ. NEXAFS спектры были измерены с высоким энергетическим разрешением, используя измерительную станцию RGL-PES Российско-Германского канала вывода и монохроматизации синхротронного излучения (электронный накопитель BESSY II), а также станцию НАНОФЭС Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения "КИСИ-Курчатов". В ходе проведенных исследований были зарегистрированы Ni2p -, O1s-, N1s- и C1s- NEXAFS и XPS спектры для мономера [Ni(Salen)], аналогичные спектры полимера poly-[Ni(Salen)] в различном зарядовом состоянии, а также F1s- и B1s-спектры противоионов BF_4^-, абсорбированных полимером из электролита.

Анализ полученных экспериментальных спектров выполнен в рамках фрагментарного подхода, рассматривающего комплекс [Ni(Salen)] состоящим из координационного центра NiO_2N_2 и саленового лиганда, образованного фенольными группами, сцепленными этилендиаминовым фрагментом. Установлено, что этилендиаминовые группы мономеров практически не участвуют в процессе полимеризации, тогда как для фенольных групп наблюдается деформация π-системы. При сравнении $Ni2p_{3/2}$ NEXAFS спектров мономера и полимера обнаружено появление дополнительной полосы в низкоэнергетической области спектров при энергии поглощаемых квантов 853.1 эВ. Интересно, что интенсивность этой полосы выше в спектре окисленного полимера по сравнению с восстановленным, т.е. зависит от количества противоионов BF_4^-, абсорбируемых полимерным слоем из электролита при электрохимической полимеризации мономерных комплексов. Вероятно, эти анионы располагаются между фенольными группами в мономерах и поэтому оказывают влияние на межатомные расстояния и эффективные заряды атомов в NiO_2N_2 координационном центре. Таким образом, появление низкоэнергетического абсорбционного резонанса при энергии квантов 853.1 эВ в спектрах полимеров является, по-видимому, результатом взаимодействия катиона Ni с противоионами BF_4^-, в результате которого формируется дополнительное свободное электронное состояние с Ni3d-вкладом. Обнаружено, что в процессе полимеризации рост числа противоионов происходит на поверхности полимера. При переходе из окисленного в восстановленное состояние часть анионов сохраняется в порах и глобулах полимера. На основании результатов сравнительного анализа измеренных NEXAFS и XPS спектров предполагается, что доминирующим механизмом полимеризации комплексов [Ni(Salen)] является сцепление соседних молекул мономера за счет химического связывания фенольных групп соседних молекул.

Благодарность
Исследование выполнено в рамках гранта РНФ №21-72-10029.

УДК 621

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТАЛОСТНОЙ ПРОЧНОСТИ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ДВУХФАЗНОЙ СХЕМОЙ АРМИРОВАНИЯ

Косенко Е.А.

Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет

E-mail:KosenkoKate@mail.ru

Ключевые слова: жидкая фаза, изгиб, растяжение, углепластик, эпоксидная матрица, циклическое нагружение.

Усталостная прочность полимерных композиционных материалов (ПКМ) под действием циклических знакопеременных нагрузок во многом определяется свойствами материала матрицы. В отличие от статического кратковременного нагружения, когда разрушение ПКМ происходит при достижении растущими напряжениями его статического предела прочности, при длительном циклическом нагружении приложенные напряжения постоянны и разрушение ПКМ происходит, когда рост дефектов в матрице снизит реализацию прочности волокон до уровня приложенных напряжений. Таким образом, обеспечение усталостной прочности ПКМ в условиях циклического нагружения зависит от релаксационных характеристик матрицы и ее устойчивости к накоплению рассеянных повреждений, влияющих на запаздывающее разрушение и предшествующих росту магистральных трещин.

Результаты исследований показали, что использование дополнительного армирующего материала, представляющего собой мономер или эластомер, не вступающего в химическое взаимодействие со связующим и представляющего в структуре композита самостоятельную жидкую фазу, позволяет создавать уникальные ПКМ, длительно работоспособные в условиях знакопеременных нагрузок.

Повысить усталостную прочность ПКМ при циклическом растяжении и изгибе позволяет использование в качестве материала жидкой фазы диметакрилаттриэтиленгликоля и силиконового герметика.

При циклическом растяжении с усилием, равным 70% от абсолютного разрывного усилия, использование диметакрилаттриэтиленгликоля в качестве материала жидкой фазы эпоксидной матрицы углепластиков приводит к увеличению остаточной прочности на 8% после 100 и 500 циклов и незначительному снижению этого показателя (на 1,5%) после 1000 циклов по сравнению с прочностью до циклического нагружения. Использование в качестве материала жидкой фазы силиконового герметика позволяет увеличить остаточную прочность углепластиков на 13% после 100 и 500 циклов и на 12% после 1000 циклов. Повышение остаточной прочности позволяет косвенно судить о более высоких релаксационных характеристиках данных типов ПКМ и отсутствию процесса накопления повреждений в процессе циклического нагружения, что в итоге позволяет получить ПКМ с более высокими показателями остаточной прочности по сравнению с ПКМ без материалов жидкой фазы. Так, диметакрилаттриэтиленгликоль в составе матрицы углепластиков позволяет повысить прочность при растяжении после 100 и 1000 циклов нагружения на 10%, а после 500 циклов – на 13% по сравнению с прочностью углепластиков без материала жидкой фазы. У углепластиков с силиконовым герметиком в составе матрицы прочность при растяжении после 100, 500 и 1000 циклов нагружения на 7%, 10% и 14% соответственно выше, чем прочность углепластиков без материала жидкой фазы.

При циклическом изгибе, с амплитудой равной 70% от максимального прогиба, использование в качестве материала жидкой фазы диметакрилаттриэтиленгликоля позволяет повысить прочность на 19% до циклического нагружения и на 44% после 10^5 циклов нагружения по сравнению с углепластиками без материала жидкой фазы. Углепластики с силиконовым герметиком в составе матрицы по сравнению с углепластиками без материала жидкой фазы до циклического нагружения обладают меньшей прочностью при изгибе (на ~12%), однако после 10^5 циклов нагружения их прочность на ~22% выше прочности углепластиков без материала жидкой фазы. Потеря прочности углепластиков с диметакрилаттриэтиленгликолем и силиконовым герметиком после циклического изгибного нагружения составила 0,75% и 0,5% соответственно, в то время как потеря прочности углепластиков без материала жидкой фазы составила 31%, что указывает на высокие релаксационные характеристики углепластиков с данными материалами жидкой фазы.

Препятствием накоплению повреждений в углепластиках с диметакрилаттриэтиленгликолем и силиконовым герметиком, при циклическом нагружении является увеличение пластичности эпоксидной матрицы, снижение трения между волокнами и увеличение работы разрушения, что в совокупности обеспечивает возможность реализации высокой прочности углеродных волокон армирующего материала в условиях приложенных напряжений.

Благодарность

Материал подготовлен в рамках научных исследований по проекту № FSFM-2020-0011 (2019-1342), экспериментальные исследования проведены с использованием оборудования центра коллективного пользования МАДИ.

УДК 547.995.15

ЧАСТИЦЫ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ, СШИТЫЕ ДИАЛЬДЕГИДКАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

Костандян Е.С., Блинкова А.А., Дятлов В.А.

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

E-mail: eva.kostandyan@yandex.ru

Ключевые слова: частицы гиалуроновой кислоты, микрофазовое разделение, сшитая гиалуроновая кислота, 1,4-бутандиол диглицидиловый эфир, диальдегидкарбоксиметилцеллюлоза, ИК-спектроскопия.

Гиалуроновая кислота находит широкое применение в медицинских приложениях. Ее используют для контролируемого или направленного высвобождения физиологически активных веществ. Гели на ее основе широко используют в качестве филлеров для подкожного введения в пластической хирургии при коррекции объема мягких тканей. Она также может выступать составной частью микрочастиц или микрокапсул, которые используют для целевой доставки лекарств. Многие из возможных путей применения гиалуроновой кислоты находятся на стадии разработок и требуют дополнительного изучения. В отличие от синтетических полимеров медицинского назначения гиалуроновая кислота, как и многие другие полисахариды биологического происхождения является биодеградируемым полимером. Это огромное достоинство, облегчающее выведение продуктов ее деградации из организма. Однако скорость биодеградации и стабильность препаратов на ее основе требуется тщательно контролировать, что можно осуществить химической модификацией основной полисахаридной цепи. Второй задачей является функциолизация полисахарида, с целью последующего ковалентного связывания физиологически-активных веществ с гиалуроновой кислотой в качестве носителя.

Каждая дисахаридная единица гиалуроновой кислоты имеет несколько функциональных групп, пригодных для химической модификации: четыре гидроксильные группы, одна карбоксильная и одна ацетамидная группы. Для сшивания частиц полимера-носителя, с целью повышения их стабильности, часто используют низкомолекулярные соединения с двумя функциональными группами. Такие соединения способны приводить к образованию поперечных сшивок между цепями молекул гиалуроновой кислоты.

Одним из наиболее распространенных сшивающих агентов для гиалуроновой кислоты является 1,4-бутандиол диглицидиловый эфир (БДДЕ), который в сильнощелочных условиях способен взаимодействовать с гиалуроновой кислотой с образованием прочных ковалентных связей. В щелочных условиях эпоксидные группы БДДЕ реагируют преимущественно с гидроксильной группой первичного спирта от остатка N-ацетилглюкозамина. БДДЕ обладает собственной биологической токсичностью и потенциальной канцерогенностью, что недопустимо при создании веществ медицинского назначения. С этой целью нами был предложен способ сшивания гиалуроновой кислоты диальдегидкарбоксиметилцеллюлозой.

Диальдегидкарбоксиметилцеллюлоза (ДАКМЦ) является производным карбоксиметилцеллюлозы, которое может быть получено в результате окисления исходной карбоксиметилцеллюлозы периодной кислотой или ее солями. ДАКМЦ является инертным и биоразлагаемым материалом, который может быть потенциально использован в качестве сшивающего агента для гиалуроновой кислоты.

В качестве дисперсионной среды в работе использовали раствор декстрана с концентрацией 0,05 г/мл. Чтобы обеспечить необходимое микрофазовое разделение при добавлении гиалуроновой кислоты к раствору декстрана, использовали 25-ти кратный избыток декстрана. Далее в реакционную среду добавляли ДАКМЦ. Методом динамического рассеяния света был установлен размер образующихся частиц. Сшитые ДАКМЦ частицы гиалуроновой кислоты имеют размер 136 нм и характеризуются узким распределением по размерам.

Чтобы установить какие связи образуются при сшивании гиалуроновой кислоты диальдегидкарбокисметилцеллюлозой был использован метод ИК-спектроскопии. Сравнение ИК-спектров исходной и сшитой гиалуроновой кислоты не позволяет идентифицировать связи, образованные при поперечной сшивке. Это может быть связано с тем, что нет заметных различий в химической структуре между несшитой и сшитой гиалуроновой кислотой. При сравнении же ИК-спектра сшитых частиц с исходным спектром ДАКМЦ, видно уменьшение интенсивности полос поглощения, соответствующих колебаниям карбонильной и альдегидной групп, при 1734 и 2852 $см^{-1}$. Что свидетельствует об исчерпывании этих групп в процессе сшивания.

УДК 544.032.76; 544.142.4

НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕР-РАСТВОРИТЕЛЬ: ВОЗМОЖНОСТЬ ИЗМЕНЕНИЯ КОНФОРМАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ В ЭЛЕМЕНТАРНОМ ЗВЕНЕ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Костина Ю.В.[1], Легков С.А.[1], Михалицын Л.А.[1], Богданова Ю.Г.[2]

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

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

E-mail: julia@ips.ac.ru

Ключевые слова: нековалентные взаимодействия, остаточный растворитель, структурно-молекулярная пластификация полимеров, квантово-химическое моделирование, ИК-спектроскопия, смачивание.

Рассмотрены вопросы влияния нековалентных взаимодействий в системах «полимер–низкомолекулярное вещество». Экспериментальными (ИК-спектроскопия) и теоретическими (квантово-химические расчеты) методами колебательной спектроскопии показана роль водородных связей, дипольдипольного и π-π-взаимодействий в аспекте возможности «тонкого» регулирования свойств полимерных материалов, в том числе покрытий и пленок, без изменения химической структуры полимера.

В развитие теоретических представлений о пластификации и структурообразовании в аморфных полимерах предложено понятие структурно-молекулярной пластификации, имеющей общие признаки со структурной пластификацией и молекулярной – двумя типами пластификации, традиционно считающимися противоположными по термодинамике, механизму и эффектам проявления. Показан механизм структурно-молекулярной пластификации: низкоэнергетические нековалентные взаимодействия «полимер с полярными связями – низкомолекулярное вещество» инициируют изменение ориентации функциональных групп в повторяющемся звене, создавая новый конформационный порядок в макромолекуле, что определяет морфологию поверхностного слоя пленок. При определенных условиях это конформационное упорядочение сохраняется в пленке полимера длительное время даже после десорбции низкомолекулярного вещества. Если низкомолекулярное вещество – растворитель, то нековалентные взаимодействия (в том числе водородные связи) образуются в растворе полимера, и при формировании пленок из таких растворов остаточный растворитель (5–10 масс. %), нековалентно связанный с полимерной матрицей, может оставаться в пленке длительное время и играть роль низкомолекулярной добавки – в том числе структурного антипластификатора, увеличивая кинетическую жесткость макромолекулы, что приводит к росту температуры стеклования и модуля упругости такой пленки.

Продемонстрировано влияние структурно-молекулярной пластификации на физико-химические свойства пленок полимеров разных классов при: синтезе полимеров; формировании пленок из растворов; обработке пленок в парах растворителя или нерастворителя.

Для полиэфиримидов и сополимеров стирола и *н*-бутилакрилата показаны «граничные условия» применения структурно-молекулярной пластификации для значимого изменения функциональных свойств (селективность газоразделения, адгезионные свойства) их пленок, сформированных растворным методом. Найдены корреляции между структурными параметрами, полученными из данных ИК-НПВО-спектроскопии, и энергетическими характеристиками поверхности, полученными методом смачивания.

Для полимеров на основе замещенных циклооктенов ведется поиск условий и границ применения структурно-молекулярной пластификации для контроля гидрофильно-гидрофобного баланса.

УДК 66.022.387

ТРУДНОВОСПЛАМЕНЯЕМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННОЙ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ

Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Горбунова И.Ю.

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

E-mail: kostromina.n.v@muctr.ru

Ключевые слова: ненасыщенная полиэфирная смола, антипирены, огнестойкость, модификация.

Существенным фактором, сдерживающим внедрение полимерных композиционных материалов, является их пожарная опасность, обусловленная горючестью связующего, дымовыделением при воздействии пламени, токсичностью продуктов горения и пиролиза.

Для создания полимерных композиционных материалов строительного назначения в качестве связующего использовали предускоренную ортофталевую ненасыщенную полиэфирную смолу (с введенным ускорителем), в качестве катализатора – пероксид метилэтилкетона. Для создания высоконаполненных материалов применяли кварцевый наполнитель различной дисперсности. Для получения трудновоспламеняемых составов на основе полиэфирных смол вместе с одной из фракций кварца (заменяя ее часть) вводили твердые сыпучие неорганические антипирены. Известно, что введение антипиренов приводит, как правило, к снижению физико-механических свойств композитов. Поэтому важной задачей при создании композитов с пониженной пожарной опасностью является сохранение на высоком уровне их эксплуатационных характеристик.

Одним из возможных путей повышения огнестойкости полимерных композитов – введение в полимерную матрицу слоистых природных неорганических структур, которые встречаются в глинах. Но сами глины имеют гидрофильную природу, в связи с чем не совмещаются с полимерной матрицей. Несовместимость этих неорганических и органических компонентов – основная проблема, которую приходится преодолевать при создании таких материалов. Эта проблема может быть решена путем модификации глины органическим веществом. На кафедре технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева разработана технология модификации слоистой силикатной глины.

Для исследований в работе использовали минеральное сырьё с содержанием глинистых минералов (монтмориллонита и папыгорскита) в различных пробах 20-54 %, их размеры – менее 200-300 нм. Исходное минеральное сырьё кроме глинистых минералов в значительной мере содержало кластический материал: кварц, альбит, кальцит, доломит, пирит. Его суммарное количество – от 33 % до 54 %. Технология обогащения глин (удаление кластического материала) предусматривала диспергирование глин в воде и удаление кластического материала, модификацию поверхностно-активными веществами для придания им органофильности с последующей сушкой глины перед её введением в полимер.

Суспензию (6 мас. %) предварительно очищенных и переведенных в натриевую форму путём обработки различными количествами жидкого стекла глинистых минералов готовили диспергированием в дистиллированной воде при нагревании до 50 °С и интенсивном перемешивании в течение 6-8 ч.

Модификатор (четвертичную аммониевую соль) добавляли в суспензию глины при перемешивании в течение 4 ч при температуре 30 °С. Количество модификатора рассчитывали, чтобы оно равнялось ёмкости катионного обмена данного образца глинистых минералов. Образовавшийся осадок отфильтровывали через тонкопористый фильтр на водоструйном насосе, дважды промывали дистиллированной водой и далее сушили.

Разработан мастербатч – негорючий компаунд, представляющий собой композиционный материал на основе полиэфирной смолы и модифицированных природных алюмосиликатов; оптимизирована технология модификации слоистых алюмосиликатов и их совмещения со связующим. Распределение слоистого наполнителя в полимерной матрице позволило сократить количество традиционного антипирена в составе композиционного материала и повысить физико-механические свойства композиций. Методом прессования, с использованием разработанного мастербатча, были получены плиты. Механизм горения при этом радикально изменятся: вместо самоподдержания горения, композит самозатухает в открытом пламени. При этом образуется коксовый остаток без дымообразования и всполохов образцов. В открытом пламени композит не растекается, что значительно снижает его пожарную опасность. Испытания на полигоне показали группу воспламеняемости материла В1 (ГОСТ 30402-96).

Наряду с алюмосиликатами, многие другие наноструктурированные наполнители, такие как нанотрубки от Hyperion или Nanocyl, углеродные нановолокна от Electrovac или POSS от Hybrid Plastics, демонстрируют улучшение свойств и повышение огнестойкости полимерных композитов при правильном диспергировании на наноразмерном уровне в полимерной матрице. Но здесь основным сдерживающим фактором является высокая стоимость самих наполнителей. Предлагаемый антипирен – безгалогенный, на базе российского сырья.

УДК 678.4-1:678.7-1

О СПОСОБАХ РЕГУЛИРОВАНИЯ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ В ЭЛАСТОМЕРНЫХ СИСТЕМАХ.

Котова С.В., Люсова Л.Р.
МИРЭА - Российский технологический университет
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
E-mail:s.v.kotova@mail.ru

Ключевые слова: адгезия, клей, полимер, каучук, эластомер, модификатор, прочность связи.

С появлением новых материалов и необходимостью их соединения посредством склеивания, а также повышением требований к качеству получаемых изделий, определение «универсальный клей» следует рассматривать, в большей степени, как инструмент маркетинга, нежели реальное свойство. Для каждого субстрата и условий эксплуатации клеевого соединения необходимо подбирать наиболее подходящую полимерную основу и модифицирующие добавки. Несмотря на современное разнообразие клеящих материалов, количество задач, стоящих перед разработчиками адгезивов, не сокращается. Во многом, это обусловлено отсутствием обобщённых научных подходов к их созданию.

В 60-е годы прошлого века Басиным В.Е. была сформулирована теория, согласно которой адгезионную прочность в клеевом соединении можно рассматривать как сумму адгезионной и деформационной составляющей. Данный подход был успешно продемонстрирован на примере различных полимеров и клеев на их основе. Следует отметить, что он также работает в эластомерных системах и является хорошим инструментом при выборе способа модификации клея на основе того или иного эластомера.

Клеи на основе полихлоропрена более всего подходят под определение «универсальных», поскольку сочетают в себе как прекрасные адгезионные свойства, так и высокую прочность клеевой пленки, то есть, деформационную составляющую адгезионной прочности.

Учитывая, что полихлоропрен перешел в категорию импортного сырья, представляет интерес рассмотреть подходы к рецептуростроению клеевых композиций на основе эластомеров, пригодных для изготовления адгезионных композиций и выпускаемых на отечественных предприятиях – бутадиен-нитрильных каучуков и бутадиен-стирольных термоэластопластов (ТЭП). Бутадиен-нитрильные каучуки обладают хорошими адгезионными свойствами, но не способны кристаллизоваться, поэтому для повышения деформационной составляющей в состав клея вводят компоненты, которые повышают модуль клеевой пленки, например, термопласты с функциональными группами. Для бутадиен-стирольных термоэластопластов реализуется иной подход. Как полимерная основа адгезионных композиций данный полимер обеспечивает высокие физико-механические свойства клеевой пленки, но обладает низкой адгезией к различным субстратам. Поэтому для модификации клеевых композиций на основе бутадиен-стирольных термоэластопластов используют различные смолы, повышающие адгезионную составляющую прочности клеевого соединения. Селективная совместимость фаз ТЭП со смолами и модификаторами позволяет получать самые разнообразные адгезионные композиции, не уступающие импортным аналогам.

На кафедре Химии и технологии переработки эластомеров имени Кошелева Ф.Ф. РТУ МИРЭА научное направление по исследованию и разработке эластомерных клеев сформировалось и стало традиционным с 1943 г. Сотрудниками кафедры созданы промышленные клеи на основе полихлоропрена, хлоркаучуков, винил-пиридиновых и бутадиен-нитрильных каучуков, бутадиен-стирольных термоэластопластов.

В данной работе представлены результаты работ по рецептуростроению клеев на основе бутадиен-нитрильных каучуков и бутадиен-стирольных термоэластопластов. Показана эффективность применения в эластомерных клеях комплексных соединений – хелатов металлов и фенолоформальдегидных смол, которые не только улучшают адгезионные рассматриваемых, но и способствуют повышению термостойкости клеевых соединений. Также показано влияние растворителей на свойства адгезионных композиций и обоснованы принципы их подбора для адгезионных систем на основе бутадиен-нитрильных каучуков и бутадиен-стирольных термоэластопластов.

УДК 691.175.5/.8

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАМОРАЖИВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПВДФ МЕМБРАН

Краева И.С., Фомин С.В., Широкова Е.С.
Вятский государственный университет
E-mail: stud127067@vyatsu.ru

Ключевые слова: поливинилиденфторид, диметилсульфоксид, метод «замораживания», зародышеобразование, рост кристаллов.

В настоящее время пористые полимерные мембраны в основном производятся методами фазового разделения или инверсией фаз: фазовым разделением, индуцированным не-растворителем и термически индуцированным фазовым разделением. Однако в обоих случаях имеются сложности с контролем формируемых мембранных структур, что обусловлено большим количеством факторов, оказывающих на них влияние. В связи с этим получение мембран со стабильной и прецизионной морфологией пор представляет актуальность.

Перспективным является метод «замораживания», в котором формирование мембраны осуществляется из раствора, а зародышеобразование и кристаллизация растворителя в бинарной системе полимер-растворитель используются для образования пористой структуры; удаление кристаллов растворителя осуществляется последующим вымыванием не-растворителем.

При таком способе получения мембраны управление морфологией пор осуществляется варьированием скоростей процессов зародышеобразования и роста кристаллов растворителя, которые в свою очередь определяются температурой процесса и концентрацией раствора полимера.

В качестве объектов исследования рассматривали поливинилиденфторид (ПВДФ) марки Ф-2М-Е (ООО «ГалоПолимер», Россия) в виде белого порошка (показатель текучести расплава 3,0-8,0 г/10 мин); диметилсульфоксид (ДМСО) (АО «Вектон», Россия) квалификации «химически чистый» (ХЧ), который представляет собой растворитель 4 класса опасности.

Мембраны изготавливали из 25 масс.%. раствора ПВДФ в ДМСО методом «замораживания». Для формирования пористой структуры использовался растворитель с низкой температурой плавления – ДМСО (температура плавления 18,55 °С). Формирование пор происходило в процессе роста и образования кристаллов растворителя при охлаждении. Для оценки влияние температуры замораживания на структуру и свойства получаемых мембран, изменяли температуру замораживания от -5 до -25°С.После формирования пористой мембраны растворитель удалялся в ванне с дистиллированной водой. Для полученных мембран оценивались пористость и производительность мембран по воде. Изменение структуры и морфологии мембран оценивалось с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

В процессе изучения полученных мембран было установлено, что температура замерзания раствора оказывает влияние на свойства получаемых мембран: пористость изменяется незначительно, а производительность мембран по воде изменяется по кривой с максимумом. Причиной наблюдаемых зависимостей является различная структура мембран, формируемая при различных температурах замораживания.

При температуре замораживания минус 5 °на изображениях СЭМ наблюдаются сферолитные структуры. С понижением температуры замораживания происходит переход от сферолитных структур ПВДФ к формированию системы связанных пор (переходные структуры для исследуемой системы можно наблюдать при температуре минус 10 °С и частично при минус 15 °С). В мембранах, изготовленных в диапазоне от -5 до -10 °С, отсутствует разделительный слой, отличающийся по пористости. При температуре замораживания минус 15 °С отчетливо видно, что в процессе замораживания сформировалась система связанных пор. При этом можно выделить разделительный слой (слой, контактирующий со стеклянной подложкой и металлической пластиной), имеющий более мелкие поры, которые увеличиваются по мере удаления от разделительного слоя. В дальнейшем по мере снижения температуры замерзания система взаимосвязанных пор сохраняется, при этом размер пор в разделительном слое уменьшается. Отмеченное изменение структуры отразилось на важнейшем эксплуатационном показателе мембран – проницаемости по воде, которая с понижением температуры замораживания изменяется по кривой с экстремумом. Максимум приходится на температуру -15 °С.

Таким образом, показано, что морфологию и водопроницаемость мембраны можно эффективно регулировать, контролируя скорость охлаждения раствора ПВДФ в процессе замораживания.

УДК 678.664:537.874

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА В ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ РАДИОЧАСТОТНОГО ДИАПАЗОНА

Кревсун В.В., Денисенко А.В., Бондалетов В.Г.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: vkrevsun@gmail.com

Ключевые слова: полимерные композиты, электромагнитное излучение, полиуретан, углеродное волокно.

Широкое распространение электронных устройств привело к возникновению нового вида загрязнения, известного как электромагнитные помехи. Поэтому особое внимание уделяется выбору материалов для изготовления деталей профессиональной и бытовой техники, элементов оборудования в сфере телекоммуникаций, радиосвязи, сотовой связи и т.д., способных обеспечить электромагнитную совместимость оборудования. К таким материалам относятся металлы, обладающие высокой отражательной способностью по отношению к электромагнитному излучению. Однако они характеризуются рядом недостатков: большим удельным весом, склонностью к коррозии, низкой технологичностью и высокой стоимостью изготовления конструкций сложной формы. Этим обусловлена тенденция замены металлических элементов оборудования на элементы, выполненные из полимерных композиционных материалов.

Для изготовления электро- и теплопроводящих элементов электронных устройств выглядит перспективным использование полимерных композитов, содержащих углеродные наполнители. С учетом проблемы наличия электромагнитных помех особый интерес представляет исследование поведения данных материалов при действии на них излучения радиочастотного диапазона.

Цель работы заключалась в получении композиционных материалов на основе полиуретана и углеродного волокна и исследовании их поведения в электромагнитном поле частотой 30–8000 МГц.

Экспериментальная часть. Для получения композиционных материалов использовали полиуретановый двухкомпонентный заливочный компаунд марки Силагерм 6050П и рубленое углеродное волокно со средней длиной волокон 10 мкм. В компонент А (полиол) полиуретанового заливочного компаунда постепенно добавляли углеродное волокно при перемешивании с помощью трехлопастной мешалки с частотой вращения 1500 об/мин. Полученную смесь подвергали вакуумной дегазации с последующей ультразвуковой обработкой при малой интенсивности ультразвуковых колебаний. Затем добавляли компонент Б (изоцианат). Композицию перемешивали в течение 2 мин (1500 об/мин) и также подвергали вакуумной дегазации (2 мин) и ультразвуковой обработке (1,5 мин), после чего заливали в форму для получения пластин. Процесс отверждения происходил при температуре 20–25 °С.

Полученные полимерные композиционные материалы подвергали испытаниям на растяжение в соответствии с ГОСТ 270-75. Для оценки поведения композитов в электромагнитном поле радиочастотного диапазона с помощью двухпортового векторного анализатора цепей ARINST VNA-DL определяли S-параметры образцов материалов в диапазоне частот 30 – 8000 МГц.

Согласно полученным результатам, с увеличением содержания углеродного волокна от 0 до 15 % прочность материала возрастает от 6,3 до 7,7 МПа. Дальнейшее введение наполнителя приводит к снижению прочности при растяжении. При содержании углеродного волокна 30 % прочность материала составила 7,0 МПа. Относительное удлинение при разрыве монотонно снижается с увеличением ввода наполнителя (485,7 % для чистого полиуретана; 207,8 % при содержании углеродного волокна 30 %).Установлено, что полученные композиты обладают способностью к отражению электромагнитного излучения. Данный эффект наиболее выражен в диапазоне частот 5 – 8 ГГц и усиливается с увеличением содержания в материале углеродного волокна. В случае композита со степенью наполнения 30 % при толщине слоя 1,3 мм в диапазоне частот 5 – 8 ГГц происходило снижение мощности проходящего через него электромагнитного сигнала в 2 – 20 раз в зависимости от частоты. При увеличении толщины слоя материала до 2,7 мм мощность сигнала снижалась в 2 – 150 раз.

Выводы. Полимерные композиционные материалы на основе полиуретана и углеродного волокна проявляют способность к отражению электромагнитного излучения радиочастотного диапазона, усиливающуюся с увеличением содержания наполнителя и толщины слоя материала. Таким образом, изготовленные из данных материалов элементы электронного оборудования могут вносить вклад в его защиту от электромагнитных помех.

УДК 547.022.764.4

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ СТЕАРИЛМЕТАКРИЛАТА С ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТОМ ПО МЕХАНИЗМУ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ПЕРЕНОСОМ АТОМА В ПРИСУТСТВИИ ИНИЦИАТОРОВ РАЗЛИЧНОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ

Криуличев И.П., Павловская М.В., Гришин И.Д., Гришин Д.Ф

Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского

E-mail: ivann19.11.1998@gmail.com

Ключевые слова: дизельное топливо, присадки, контролируемая радикальная полимеризация, депрессорные свойства

В настоящее время ведущие нефтехимические предприятия России проводят активные исследования в области разработки присадок, позволяющих довести эксплуатационные свойства, в том числе низкотемпературные характеристики гидроочищенного дизельного топлива (ДТ), до значений, лимитируемых современными стандартами качества. Приоритетным способом регулирования низкотемпературных свойств ДТ является использование специальных добавок, таких как депрессорные присадки на основе сополимеров высших алкилметакрилатов.

С использованием метода контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома [2] нами синтезированы сополимеры стеарилметакрилата (СМА) с глицидилметакрилатом (ГМА) с заданными молекулярно-массовыми характеристиками. В качестве каталитической системы использовали бромид меди (I) с инициаторами различной функциональности: этил-2-бромоизобутират, этиленгликоль-бис-(2-бромоизобутират) и глицерин-трис-(2-бромоизобутират), а также лиганды различной дентантности: трис-(2-пиридилметил)амин и трис-[2-(диметиламино)этил]амин.

Выбор мономеров обусловлен возможностью использования сополимеров на их основе в качестве присадок к дизельному топливу. Алифатическая часть звена стеарилметакрилата имеет сродство к парафинам ДТ, что подтверждается изучением ИК-спектров используемого топлива. Глицидилметакрилат содержит в своем составе звене полярный эпоскидный цикл, что также может способствовать улучшению депрессорных свойств топлива.

Нами оценено влияние строения инициатора и лигандов на кинетику сополимеризации и молекулярно-массовые характеристики синтезированных сополимеров. Показано, что достижение глубоких конверсий и высоких значение молекулярной массы происходит значительно быстрее для сополимеров, синтезируемых в присутствии полифункциональных инициаторов, которые позволяют более эффективно проводить синтезы необходимых продуктов.

Исследовано влияние сополимеров СМА-ГМА, синтезированных с использованием различных каталитических систем, на низкотемпературные характеристики ДТ. Установлено, что полимерные присадки стеарилметакрилата с глицидилметакрилатом с молекулярной массой ~ 25кДа улучшают депрессорные свойства топлива.

Показано, что синтезированные сополимеры помимо улучшения депрессорных свойств, повышают термоокислительную стабильность и смазывающую способность топлив, что является важным конкурентным преимуществом по сравнению с известными аналогами. В этой связи они представляют несомненный интерес в плане практического использования в качестве комплексных присадок к дизельному топливу.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №23-23-00087).

УДК 54.03, 591.169.02, 620.172.2

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ГИРОИДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ НА ПОРИСТОСТЬ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СКАФФОЛДОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ 3D-ПЕЧАТИ

Крупнин А.Е.[1], Никуленкова О.В.[1,2], Шкуренко А.А.[2], Алексанян М.М.[3], Седуш Н.Г.[1]

[1] НИЦ «Курчатовский институт»

[2] МГТУ им. Н.Э. Баумана

[3] ФГБНУ РНЦХ им. акад. Б.В. Петровского

E-mail: artkrupnin@gmail.com

Ключевые слова: пористые скаффолды, трижды периодические минимальные поверхности (ТПМП), гироид, регенеративная медицина, 3D-печать, механические характеристики, полилактид (ПЛА).

Скаффолды представляют собой трехмерные каркасы, являющиеся скелетом для будущих клеток. Помимо требований нетоксичности, предъявляемых к биосовместимым биоразлагаемым скаффолдам, они должны обладать пористостью, достаточной для диффузии питательных веществ и удаления продуктов жизнедеятельности, и сопоставимыми с нативной костной тканью механическими свойствами. Установлено, что оптимальная клеточная интеграция имеет место при значениях диаметра пор в диапазоне от 200 до 1600 микрон. При этом пористость нативной губчатой костной ткани изменяется в диапазоне от 50 до 90%. Механические свойства нативной губчатой костной ткани при одноосном сжатии изменяются от 3.5 МПа до 1200 МПа (модуль Юнга) и от 0.22 МПа до 10.44 МПа (предел текучести/прочности). Широкое распространение получили конструкции каркасов на основе гироидной поверхности, которые могут быть изготовлены с применением 3D-печати. В данной работе экспериментально исследовано влияние параметров гироидной поверхности на пористость и механические свойства биоразлагаемых биосовместимых скаффолдов из полилактида при одноосном сжатии. Трехмерные модели скаффолдов со значениями пористости в диапазоне от 50% до 83% построены в программном комплексе Wolfram Mathematica с последующим экспортом в формате stl для подготовки к 3D-печати. В качестве материала использован коммерческий полилактид eSun PLA+. Механические испытания проводились на машине INSTRON 5965 при температуре 37°C в соответствии со стандартом ASTM D695-15. Показано, что изменение геометрических параметров моделей позволяет настраивать механические свойства изделий в широком диапазоне в соответствии со свойствами нативной губчатой костной ткани. В работе обсуждаются перспективы применения гироидных скаффолдов для восстановления дефектов костных тканей.

УДК 54.03, 620.173.22, 004.942

РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРИСТЫХ ЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Никуленкова О.В.[1], Крупнин А.Е.[1], Загоскин Ю.Д.[1], Малахов С.Н.[1], Кузнецов Н.М.[1], Чвалун С.Н.[1,2]

[1]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

[2]Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

E-mail: nikulenkovaov@yandex.ru

Ключевые слова: диацетат целлюлозы, контактная задача, метод конечных элементов, полимерные материалы, оптимизация.

Пористые полимерные микрочастицы являются универсальным наполнителем для различных систем – от изделий биомедицинского назначения до стимул-чувствительных материалов. Вклад наполнителя в свойства композиционного материала имеет решающее значение, в связи с чем задача определения механических характеристик отдельных частиц является особенно актуальной.

В данной работе исследовано механическое поведение пористых частиц диацетата целлюлозы, полученных криолиофилизационным высушиванием, в испытаниях на сжатие между параллельными пластинами. По результатам визуализации методом растровой электронной микроскопии определено, что исследуемые частицы ДАЦ обладают сферической формой и ячеистой структурой со взаимопроникающими открытыми порами, диаметр частиц варьируется в диапазоне от 1 до 2 мм.

Для определения механических характеристик материала частиц в программном комплексе «ANSYS Workbench» была решена задача обратного проектирования. При решении осесимметричной нелинейной задачи упругопластического деформирования материал сплошной шарообразной частицы предполагали изотропным с билинейной диаграммой деформирования, а пластины абсолютно жесткими. Для численного моделирования сжатия частицы между параллельными пластинами были использованы следующие граничные условия: нижняя пластина закреплена по всем степеням свободы, а к верхней подвижной пластине прикладывается вертикальное перемещение. При построении сетки конечных элементов использован восьмиузловой конечный элемент PLANE183. При моделировании контакта без трения использован расширенный метод Лагранжа. Задача обратного проектирования была решена итерационно при помощи встроенного в ANSYS Workbench модуля оптимизации. Были получены следующие механические характеристики: модуль упругости первого рода, коэффициент Пуассона, предел текучести и касательный модуль упругости. Построена билинейная диаграмма деформирования, позволяющая адекватно описывать поведение материала не только на участке линейной упругости, но и в зоне пластических деформаций. По результатам расчетов проведена верификация полученных механических характеристик на частицах большего диаметра.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 22-73-10081). Авторы выражают благодарность ресурсным центрам «Оптика» и «Полимер» НИЦ «Курчатовский институт» за возможность проведения исследований. Авторы признательны С.В. Крашенинникову (НИЦ «Курчатовский институт») за проведение механических испытаний.

УДК 66.095.26-921

СРАВНИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ 5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ В КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ОПЦ-АГЕНТОВ РАЗНЫХ КЛАССОВ

Крыгина Д.М.[1], Сивцов Е.В.[1,2], Гостев А.И.[2], Байгильдин В.А.[3]

[1]*Институт высокомолекулярных соединений РАН*

[2]*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)*

[3]*Санкт-Петербургский государственный университет*

E-mail: krygina.dm@gmail.com

Ключевые слова: контролируемая радикальная полимеризация, обратимая передача цепи, NH-незамещенный 5-винилтетразол, 2-метил-5-винилтетразол, тритиокарбонаты.

Полимеры на основе 5-винилтетразолов нетоксичны и биосовместимы, обладают адъювантными, противопролиферационными, радиопротекторными свойствами и перспективны для применения в биомедицине. В зависимости от структуры молекулярная масса небиодеградируемых полимеров, вводимых в организм парентерально должна находиться в пределах 20-50 кДа (Đ=1.1-1.2) во избежание быстрой почечной экскреции или накопления во внутренних органах. Синтезировать композиционно однородные полимеры с заданной молекулярной массой возможно с применением техники контролируемой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (RAFT/ОПЦ полимеризация). В работе была изучена радикальная полимеризация 2-метил-5-винилтетразола (2МВТ) и NH-незамещенного 5-винилтетразола (5ВТ) в присутствии агентов ОПЦ трех классов: тритиокарбонатов дибензилтритиокарбоната (БТК), 2-(((додецилтио)карбонилтиоил)тио)-2-метилпропаноата (ДМП), 4-циано-4-(((додецилтио)карбонотиоил)тио)пентановой кислоты (ЦДК), ксантата S-бензил O-этил карбонодитиоата (БЭК) и дитиобензоата 4-циано-4-(фенилкарбонотиоилтио) пентановой кислоты (ЦПК).

Предельная конверсия 2МВТ в присутствии тритиокарбонатов БТК, ДМП и ЦПК составила 78,79 и 77% соответственно, в присутствии ксантата БЭК 69%, в присутствии дитиобензоата ЦПК 61%. В случае с 5ВТ предельная конверсия мономера немного выше и составляет около 90% для всех ОПЦ агентов кроме БТК (81%) и ЦПК (75%). Молекулярно-массовые характеристики поли(2МВТ) синтезированного в присутствии тритиокарбонатов свидетельствуют о хорошем контроле полимеризации: кривые, полученные методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) унимодальны, наблюдается линейный рост молекулярной массы и уменьшение коэффициента полидисперсности с конверсией мономера. В полимеризации 5ВТ БТК менее активен, тем не менее присутствуют признаки контролируемого процесса. Определена количественная характеристика эффективности тритиокарбонатов как ОПЦ-агентов – константа передачи цепи (C_{tr}), исходя из значений которой, наиболее эффективным ОПЦ-агентом в полимеризации 2МВТ является ЦДК Ксантат БЭК плохо контролирует полимеризацию 2МВТ: при конверсии мономера 20% молекулярная масса уже достигает 29 кДа и с ходом полимеризации почти не меняется, тенденция к сужению молекулярно-массового распределения отсутствует. На ГПХ хроматограммах поли(2МВТ), полученного в присутствии ЦПК, не было обнаружено ни высокомолекулярных ни даже олигомерных продуктов. Этот факт может быть связан с распространённым явлением – замедлением полимеризации на дитиобензотатах.

Исходя из экспериментальных данных о полимеризации 2МВТ можно прогнозировать, что наилучший контроль при полимеризации 5ВТ скорее всего будет наблюдаться в присутствии тритиокарбонатов. Таким образом, 5-винилтетразолы по своей активности в ОПЦ полимеризации могут быть классифицированы как «более активные мономеры». Растущий радикал со звеньями более активного мономера менее активен в радикальном присоединении и характеризуется более низкими константами роста цепи и передачи на ОПЦ-агент. В этом случае, предполагается, что для хорошего контроля молекулярных масс лучше всего подойдут более активные ОПЦ-агенты – тритиокарбонаты и ароматические дитиокарбаматы.

УДК 677.027.254.13: 620.30

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕДЬ-СЕРЕБРО ДЛЯ ПРИДАНИЯ АНТИМИКРОБНЫХ СВОЙСТВ

Кудрявцева Е.В., Буринская А.А.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

E-mail: ekaterina.kudr@bk.ru

Ключевые слова: наночастицы, медь, серебро, полимерные материалы, бактерицидность, фунгицидность, вирулицидность.

Волокно- и пленкообразующие полимерные материалы являются субстратом для роста и размножения бактерий, грибов и вирусов при соответствующей влажности и температуре. В больницах и госпиталях загрязненные текстильные материалы могут быть источником заражения опасными микробами как для пациентов, так и для медперсонала. Согласно многочисленным исследованиям наилучший антимикробный эффект оказывают наночастицы металлов и их оксидов, которые уже находят свое применение в обработке текстильных изделий и др. в виде готовых дисперсий. Однако это не дает прочного закрепления и устойчивости к физико-химическим воздействиям.

Нами предложен способ модификации волокно- и пленкообразующих полимерных материалов бикомпонентными наночастицами медь-серебро (Cu-Ag) для придания бактерицидных, фунгицидных и вирулицидных свойств с сохранением этих свойств в процессе эксплуатации. Синтез наночастиц происходит непосредственно в структуре и на поверхности субстрата in situ из растворов соответствующих солей за счет разности окислительных потенциалов (E_0) пар Ag^+/Ag^0 и Cu^{2+}/Cu^0, а также взаимодействия с функциональными группами текстильного материала, которые имеют восстановительный характер.

Модификации подвергали следующие полимерные материалы: хлопчатобумажные, льняные, конопляные, вискозные, шерстяные, шелковые, полиамидные, полиэфирные текстильные материалы, полиамидная и целлофановая пленки. Полученные материалы приобретают окраску от золотисто-желтой до темно-коричневой, что позволяет исключить операцию крашения, тем самым снизить негативное воздействие на окружающую среду. Методом биотестирования доказано, что модифицированные субстраты не являются токсичными.

Размеры образовавшихся наночастиц варьируются в диапазоне от 40 до 100 нм (рис. 1), наблюдаются и более мелкие частицы. Спектры отражения модифицированных полимерных материалов показали минимум при длине волны в диапазоне 410–430 нм, характерной для поверхностного плазмонного резонанса нульвалентного серебра, что свидетельствует в пользу образования наночастиц с оболочкой из серебра. Фурье-инфракрасная и Рамановская спектроскопия показали наличие химических связей синтезированных наночастиц с функциональными группами субстратов.

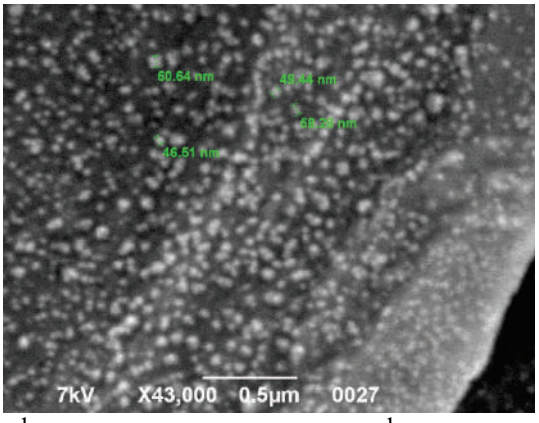


Рисунок 1. Микрофотография конопляного волокна, модифицированного наночастицами Cu-Ag

Подтверждены устойчивость к микробиологическому разрушению, воздействию плесневых грибов P. chrysogenum, высокое бактерицидное действие модифицированных полимерных материалов в отношении штаммов, вызывающих нозокомиальные инфекции: E. coli, S. aureus, A. baumannii, P. aeruginosa, K. pneumoniae, E. Faecalis. После 25 стирок модифицированных тканей в соответствии с ГОСТ бактерицидная активность сохранилась. Установлена вирулицидная активность модифицированных материалов против гриппа A/Puerto Rico/8/34 (H1N1) и Коксаки B3. Выявлен синергетический эффект антибактериального и противогрибкового действия бикомпонентных наночастиц Cu-Ag.

Проведена апробация разработанного способа модификации полимерных субстратов совместно с ООО «Проммонтажсервис НТ», ООО «БТК Текстиль», получены экспериментальные образцы модифицированных бикомпонентными наночастицами Cu-Ag полимерных материалов.

УДК 541.64.

СИНТЕЗ НОВЫХ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ ОЛИГОИМИДОВ С КОНЦЕВЫМИ ПРОПАРГИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Боченков В.С., Колесников Т.И., Рыжков А.И., Шамсутдинова Р.Н., Кузнецов А.А.

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

E-mail: kuznetsov@ispm.ru

Ключевые слова: полиимиды, термоотверждаемые олигомеры с пропаргиловыми группами

С использованием разработанной ранее в ИСПМ РАН эффективной методики одностадийной каталитической полициклоконденсации в активной среде синтезирована представительная серия новых термореактивных диимидов и олигоимидов различного строения с концевыми пропаргильными группами, термоотверждающихся без выделения летучих. Для введения концевых пропаргильных групп использовали 4-(пропаргилокси)анилин (АПР), предварительно полученный конденсаций ВОС-замещенного 4-аминофенола с тозилпропаргиловым эфиром. «Димеры» строения (АПР-диангидрид-АПР) с концевыми пропаргильными группами получали конденсацией ароматических диангидридов тетракарбоновых кислот с АПР в соотношении 1:2-моль. Для получения «олигомеров» строения (АПР-ДА-ДАм-ДА-АПР) использовали диамин (Дам), диангидрид (ДА) и АПР в соотношении 1:2:2. В качестве диангидридной компоненты использовали метил-резорциновый диангидрид, оксидифталевый диангидрид, диангидрид 2,2-бис{(3,4-дикарбоксифенокси)фенил]пропана и диангидриды фторсодержащих тетракарбоновых кислот. В качестве диамина использовали 4(4-аминофеноксифенил)пропан. Во всех случаях процесс синтеза диимидов и олигоимидов протекает при 140-160°С в течение 2-х часов. Структуры всех синтезированных диимидов и олигоимидов подтверждены методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектрах конечных продуктов имеются полосы поглощения, характерные для колебаний ≡С—Н и С≡С связей в области 3280 и 2120 $см^{-1}$, соответственно. Образование имидных циклов доказано появлением типичных полос поглощения С=О групп имидного цикла в области 1778 и 1724 $см^{-1}$, а также полос 1360 и 745 $см^{-1}$, характерных для колебаний С—N связи имидного цикла. Образцы «димеров» растворимы в ацетоне, хлороформе, ТГФ, и, следовательно, могут быть переработаны растворными методами. Некоторые диимиды и олигомеры обладают термопластичностью и способны превращаться в низковязкие расплавы (динамическая вязкость от 10 Па*с) с широким температурным «технологическим окном» в области ниже 280°С. Предполагаемый механизм отверждения связан с промежуточным образованием хроменового цикла, что подтверждается появлением характерной полосы поглощения валентных колебаний С=С в области 1619 $см^{-1}$ и колебаний О—CH_2 группы во фрагменте циклического эфира 887 $см^{-1}$. Для модельного олигоимида строения (АПР-фторсодержащий дингидрид-АПР) изучена кинетика процесса сшивки по данным ДСК, записанных при разных скоростях нагрева с последующей обработкой по методу Озавы и Фридмана. В изотермическом режиме полная сшивка олигомеров и димеров заканчивается за 1 час при 300° С. Термическая и термоокислительная стабильность сшитых полимеров была исследована методом ТГА. Значения 10%-ной потери массы диимидов на воздухе превышают 500°С. После отверждения у всех полимеров отсутствует растворимость в органических растворителях, таких как хлороформ, ДМФА, ДМСО, N-МП. Синтезированные олигомеры могут быть использованы в качестве высокотемпературных связующих.

Благодарность

Работа поддержана грантом РНФ 22-23-01173.

УДК 66.018

МНОГОСЛОЙНЫЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТЕПЛОЗАЩИТЫ И ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ

Кузнецов А.Ю., Лукичева Н.С., Тальвинский С.О., Лысенко А.А., Асташкина О.В.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

E-mail:aky3@yandex.ru

Ключевые слова: теплоизоляция, теплозащитные материалы, углеродные материалы, углерод-углеродные композиционные материалы.

Многие современные технологии связаны с получением или обработкой материалов при высоких или сверхвысоких температурах в диапазоне от 1000 до 3000 °С. Для проведения таких процессов используются специальные высокотемпературные печи, работающие или в среде инертных газов или в вакууме. Теплоизоляция является одним из важных элементов таких печей.

В качестве теплоизоляции могут быть использованы тугоплавкие металлы и сплавы на их основе, а также тугоплавкие неорганические соединения, однако, они имеют ряд недостатков - высокую плотность (что значительно утяжеляет конструкции печей) и/или высокий коэффициент термического расширения, что приводит к образованию трещин и постепенному разрушению данных материалов при циклах нагрева и охлаждения.

Кроме того, в качестве теплозащитных элементов используются углеродные материалы (графит, углеродные волокнистые материалы, углерод-углеродные композитные материалы (УУКМ), углеродные пены). Их преимуществом является низкий коэффициент линейного термического расширения, постоянство прочностных характеристик во всем диапазоне температур эксплуатации, высокая максимальная температура процессов ($T_{сублим}$=3000–3500 ºС).

Часто углеродная теплозащита используется в виде текстильных материалов, которые не имеют жестких структурных элементов или в виде композиционных материалов - углерод-углеродных, углерод-полимерных и газонаполненных. Как правило УУКМ в качестве наполнителей содержат углеграфитовые волокнистые полотна. В качестве матриц для жестких и полужестких композитов выступают углеродные (карбонизованные или графитированные) смолы. Именно такие УУКМ способны работать при температурах до 3000 °С в инертной среде.

Исходя из вышесказанного целью данной работы было получение слоистого углерод-углеродного композиционного материала для использования его в качестве высокотемпературной теплоизоляции.

Для получения теплоизоляционного УУКМ использовали следующую схему: на первом этапе был получен премикс путем смешения фенолоформальдегидной смолы с компонентами с заданной концентрацией по отношению к смоле. На втором этапе премикс вносился между двумя слоями нетканого углеродного материала и подвергался термической обработке при 180°С, при которой происходит плавление смолы, образование газовой фазы и сшивка связующего. Полученный таким образом газонаполненный полимерный композиционный материал подвергался карбонизации для получения вспененного УУКМ при конечной температуре термообработки 900 °С в среде азота.

Использование в качестве наполнителя фенолоформальдегидной смолы технического углерода (ТУ) привело к увеличению вязкости смолы, что позволило достичь более однородной и равномерной структуры вспененного слоя. Увеличение концентрации технического углерода (0-20 %) позволило увеличить общую пористость образцов с 67 % до 76 %.

Кроме того, введение технического углерода в количестве 10–12 % от массы смолы позволяет увеличить выход углеродного остатка после карбонизации на 14–15 % (с 48 до 63 %). Дальнейшее увеличение концентрации технического углерода в образце, оказывает незначительное влияния на выход углеродного остатка, увеличивая его до значения 66 % при концентрации наполнителя в исходном премиксе 20 % от массы смолы. Также отмечено, что введение технического углерода позволяет снизить объемную усадку пеноуглеродного слоя образцов.

Исследование тепло-физических свойств образцов показало, что все полученные образцы обладают низкой теплопроводностью, а введение технического углерода в структуру образцов, закономерно приведшее к увеличению их плотности повышает коэффициент теплопроводности (с 0,068 Вт/м·К у образца, полученного без введения технического углерода, до 0,083 Вт/м·К у образца с 20 % содержанием ТУ).

УДК 547.896.1/.8

ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОАТОМА БОКОВЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ДЫРОЧНО-ТРАНСПОРТНЫХ СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРАХ НА КПД ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ

Кузнецов И.Е.[1], Живчикова А.Н.[2], Теплякова М.М.[2], Гапанович М.В.[1], Сидельцев М.Е.[1], Аккуратов А.В.[1]

[1] ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН

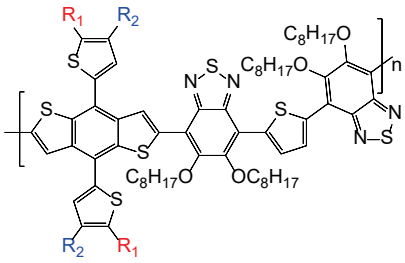
[2]Сколковский институт науки и технологий

E-mail: kusnetsovilja@gmail.com

Ключевые слова: сопряженные полимеры, органические полупроводники, органические солнечные батареи, фотостабильность.

Сопряженные полимеры находят широкое применение в различных типах устройств органической и гибридной электроники. Для увеличения КПД гибридных перовскитных солнечных батарей (ГПСБ) широко используются буферные слои, которые размещают между электродами и фотоактивным слоем. В качестве буферных слоев выступают пленки чистых материалов p-типа (у анода) и n-типа (у катода). Использование зарядово-транспортных слоев позволяет осуществлять селективный транспорт носителей зарядов к соответствующим электродам и минимизировать их рекомбинацию. Полимеры на основе бензодитиофена являются одними из перспективных кандидатов для использования в качестве дырочно-транспортных материалов в ГПСБ. Жесткая структура молекулы бензодитиофена способствует получению полимеров с планарной основной цепью, расширенной степенью π-сопряжения и высокими зарядово-транспортными характеристиками.

В нашей работе была получена группа сопряженных полимеров на основе бензодитиофена с использованием н-децильных, 2-этилгексильных и метоксильных, а также триизопропилсилильных заместителей в составе тиенильных фрагментов бензодитиофена (рисунок 1). Были исследованы оптоэлектронные свойства полимеров и проведена оценка их потенциала в качестве зарядово-транспортных материалов в ГПСБ. Показано, что варьирование типа заместителей не оказывает влияния на оптоэлектронные и термические свойства новых материалов, и незначительно влияет на их зарядово-транспортные свойства. Несмотря на это, эффективности ГПСБ на основе полимера с триизопропилсилильными заместителями существенно выше по сравнению с другими устройствами. Исследование морфологии пленок методами атомно-силовой микроскопии и краевого угла смачивания позволило установить, что полимеры P1 и P2, содержащие н-децильные, 2-этилгексильные и метоксильные заместители, имеют меньшее сродство к пленкам полярного перовскита и деламинируются. В то же время, полимер P3, содержащий триизопропилсилильные заместители, ведет себя более стабильно на поверхности фотоактивного слоя. Таким образом полимер P3, обладающий лучшими пленкообразующими свойствами и лучшей адгезией к поверхности перовскита в совокупности с более высокими зарядов-транспортными характеристиками, обеспечивает максимальную эффективность ГПСБ - 17,4%.



P1: R_1 = R_2 = н-децил;
P2: R_1 = 2-этилгексил, R_2 = метокси;
P3: R_1 = триизопропилсилил, R_2 =H

Рисунок 1. Структуры сопряженных полимеров, полученных в этой работе

Благодарность

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования и выполнена в рамках госзадания №122111700041-8.

УДК 544.773.42, 544.77.022, 53.097

ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ ПОЛИСАХАРИДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СУСПЕНЗИЙ В ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНЕ

Кузнецов Н.М.[1], Ковалева В.В.[1], Загоскин Ю.Д.[1], Вдовиченко А.Ю.[1, 2], Чвалун С.Н.[1, 2]

[1] Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

[2] Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН

E-mail: kyz993@yandex.ru

Ключевые слова: стимул-чувствительные материалы, электрореологические жидкости, дисперсные системы, полисахариды, хитин, хитозан, целлюлоза.

Стимул-чувствительные материалы, способные к обратимому изменению своих физико-химических свойств или морфологии в ответ на внешнее воздействие, все больше находят применение при создании различных «умных» систем, таких как защитные покрытия, сенсоры, датчики, мягкие роботы и др. Представителем таких материалов в области дисперсных систем являются электрореологические жидкости – суспензии, изменяющие своё поведение с вязкого на вязкоупругое под действием электрического поля за счет поляризации частиц дисперсной фазы с образованием протяженной структуры. Формирование перколяционной сетки из частиц дисперсной фазы приводит к появлению и росту значений предела текучести. Движущей силой эффекта является разница в электрофизических характеристиках (диэлектрической проницаемости и проводимости) наполнителя и дисперсионной среды при сохранении низкого значения проводимости суспензии. Поэтому в качестве дисперсионных сред используют различные диэлектрические жидкости, часто как синтетические (силиконовое, минеральное и др.), так и природные (оливковое, кукурузное и др.) масла. Анализ исследований в области электрореологии последних лет демонстрирует тенденцию к созданию новых, низкоконцентрированных жидкостей, проявляющих контрастное изменение реологического поведения и обладающих высокими значениями предела текучести в электрическом поле при минимальном содержании наполнителя.

Природные полисахариды целлюлоза и хитин являются самыми распространенными биополимерами на планете. Целлюлоза является основным компонентом клеточной стенки растений, а хитин – основной структурный компонент грибов и панцирей ракообразных. В природе эти полимеры встречаются в основном в качестве компонента композиционных материалов, белковых матриксов, в форме фибриллярных структур, обладающих высокой кристалличностью. Индивидуальное полимерное волокно состоит из чередующихся кристаллических и аморфных областей, последние могут быть разрушены химическими методами, а частицы целлюлозы и хитина выделены в виде высокоанизометричных наночастиц.

В представленном исследовании рассмотрено электрореологическое поведение суспензий целлюлозы и хитина (а также растворимой формы – хитозана) в полидиметилсилоксане низкой молекулярной массы в диапазоне напряженностей электрического поля до 7 кВ/мм. Показана ключевая роль надмолекулярной архитектуры частиц при создании низкоконцентрированных электрореологических жидкостей. Разработаны новые высокопористые наполнители, обладающие высокой седиментационной устойчивостью в суспензии. Жидкости обладают рекордными значениями предела текучести под действием электрического поля при концентрации наполнителя всего 1 масс.% – согласно литературным данным аналогичные реологические характеристики наблюдаются у суспензий с содержанием наполнителя на порядок больше. Проанализирован механизм электрореологического эффекта: температурные зависимости диэлектрических спектров позволили выявить вклад проводимости наряду с поляризацией. В докладе обсуждаются перспективы создания экологически безопасных электрореологических жидкостей, соответствующих принципам зеленой химии.

Благодарность

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РНФ, грант 22-73-10081.

УДК 544.77.023.5:544.774.4:620.187.3:535.34:535.36

ОСОБЕННОСТИ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦ В ДИСПЕРСИЯХ

Кузнецова Е.В.[1], Седуш Н.Г.[1,2], Пучкова Ю.А.[1], Пучков А.А.[1], Бакиров А.В.[1,2], Ястремский Е.В.[3], Чвадун С.Н.[1,2]

[1]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
[2]Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
[3]Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН
E-mail:kuznetsova.kate992@gmail.com

Ключевые слова: наночастицы, полимерные мицеллы, дисперсия, методы исследования, рассеяние света, электронная микроскопия, рентгеновское рассеяние.

В настоящее время наночастицы на основе биосовместимых полимеров активно исследуют в качестве систем адресной доставки различных биологически активных веществ, в том числе лекарственных агентов. Наночастицы обладают уникальными свойствами, которые определяются их размером, формой, поверхностным зарядом и пр. Известно, что размер частиц оказывает существенное влияние на их биосовместимость, биораспределение, способность проникать через клеточные мембраны и пр.

На сегодняшний день наиболее распространенными и относительно простыми методами определения размера наночастиц являются просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и динамическое рассеяние света (ДРС). Данная работа посвящена обсуждению достоинств и недостатков приведенных выше методов исследования на примере полимерных наночастиц типа «ядро-корона», а именно частиц на основе поли(D,L-лактида-*со*-гликолида) и поли(лактида)-*б*-поли(этиленгликоля). Показано, что использование двух методов (ПЭМ и ДРС) может быть недостаточно для корректного определения размера полимерных наночастиц. Продемонстрированы возможности малоуглового рентгеновского рассеяния для изучения структуры и свойств подобных наночастиц, а также многоуглового ДРС для исследования водных дисперсий частиц, характеризующихся не мономодальным распределением по размерам.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания НИЦ «Курчатовский институт».

УДК 533.1, 536.75

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ СТРУКТУР СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ СРЕДЕ

Кузнецова И.В., Растегаев Е.К., Гильмутдинов И.М., Гильмутдинов И.И., Сабирзянов А.Н.

Казанский национальный исследовательский технологический университет

e-mail: kuznetsovairinatot@gmail.com

Ключевые слова: сверхкритический флюид, полимер, сорбция, полиэтилен.

В настоящее время пористые полимерные материалы широко применяются в различных областях науки и техники. Наряду с традиционными технологиями существуют сверхкритические способы получе-ния пористых материалов. В последнее время растет интерес к исследованию поведения полимеров именно в сверхкритических (СК) средах, и особенно в сверхкритической двуокиси углерода (СК-CO_2).

Для проведения исследований была разработана установка и методика проведения процесса набухания образцов полистирола. Получение пористых полимерных структур выполняется методом сверхкритической флюидной сорбции на экспериментальной установке. По этой технологии полимер выдерживается в среде сверхкритического флюида в течении 30–360 мин при температуре 40–180 ^{0}C и давлении 10–40 МПа. После чего давление сбрасывается в течении 5–120 мин и температура ячейки доводится до комнатной, далее происходит выдержка системы 30–240 мин. Полимер извлекается из ячейки и приводятся измерения. Проведены эксперименты по изменению объема и увеличению пористости сверхвысокомолекулярного полиэтилена ПЭ-1000. Нами были получены графики зависимости среднего размера пор от расстояния среза, которые представлены на рисунках 1 и 2.

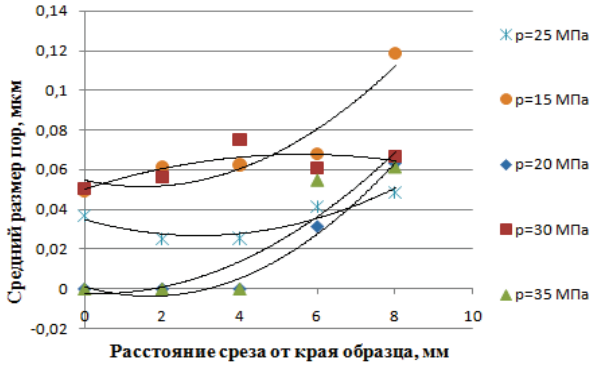


Рисунок 1. Зависимости среднего размера пор от расстояния среза при $T_{выд,}$ =130 ^{0}C,$t_{выд}$=180 мин, $T_{выд}^*$=70 ^{0}C, $t_{сб.д}$=30 мин, $t_{выд.сб}$=120 мин

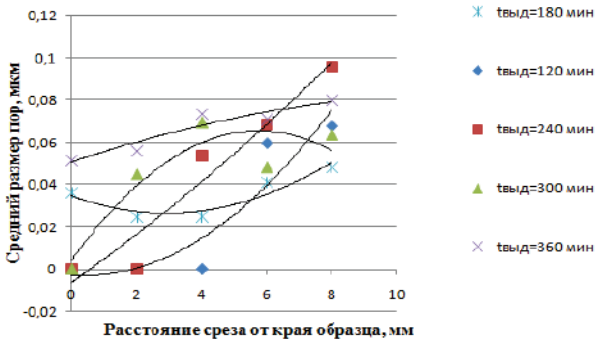


Рисунок 2. Зависимость среднего размера пор от расстояния среза при $T_{выд,}$ =130 ^{0}C,p=25 МПа, $T_{выд}^*$=70 ^{0}C, $t_{сб.д}$=30 мин, $t_{выд.сб}$=120 мин

Необходимо отметить, что опытные образцы подвергались различному давлению (10–35 МПа) и времени выдержки процесса (120–360 мин). Каждая зависимость характерна различному образцу. Экспериментально определили подходящие условия для формирования пористой структуры в сверхкритическом диоксиде углерода: температура обработки – 130 ^{0}C, давление – 350 бар, время обработки – 360 мин, время сброса давления – от 30 до 60 мин. Выполненная работа и ее результаты подтверждают предположения относительно перспективности использования сверхкритических флюидов в процессах получения пористости полимерных материалов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00 с использованием аналитического оборудования центра коллективного пользования «Наноматериалы и нанотехнологи» ФГБОУ ВО «КНИТУ». Тема исследования «Сверхкритические флюидные технологии в переработке полимеров».

УДК 544.777

ВОДНЫЕ ДИСПЕРСИИ АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПОЛИГРАФИИ

Кузьмина С.Н., Анисимова С.В.
ООО «Компания Хома»
E-mail: Kuzmina-s@homa.ru

Ключевые слова: дисперсии высококарбоксилированных акриловых полимеров, эмульсионная полимеризация, технология «ядро-оболочка».

Печатные составы — это основной полиграфический материал, предназначенный для получения изображений на запечатываемой поверхности, который обладает определенными свойствами. В настоящее время в качестве основы печатных составов широко применяются полимерные водные дисперсии высококарбоксилированных акриловых полимеров (ВАП). Основные достоинства подобных продуктов определяются не только отсутствием запаха и выделения летучих органических веществ при использовании, но и образованием декоративных печатных покрытий с регулируемым уровнем блеска, стойкостью против химического и физического воздействия, высокой адгезией формирующихся пленок к различным поверхностям. Неоспоримым преимуществом ВАП как связующих является и выполнение функции компонента, определяющего и регулирующего реологические свойства материалов, наносимых с применением различного оборудования.

В настоящих исследованиях синтезированы два вида связующих:

1. Водные дисперсии ВАП на основе (мет)акриловой кислоты и ее эфиров с разной длиной алкильного остатка в сложноэфирной группе. Дисперсии были получены по стандартной технологии эмульсионной полимеризации в присутствии поверхностно-активных веществ с содержанием массовой доли нелетучих веществ от 40,0 до 44,0 %, pH в диапазоне 3,0-5,0 ед., размером частиц 100-120 нм, имеющие ньютоновский характер течения (кинематическая вязкость $\eta=(3-5)*10\text{-}6$ м^2/сек). В составах полиграфических материалов дисперсии ВАП переводятся в водорастворимую нейтрализованную до pH 8,0-9,0 форму с понижением концентрации полимера до 18-20%. При этом нейтрализующими агентами могут являться водные растворы аммиака или моноэтаноламина. При проведении исследований в качестве контролируемого свойства системы была выбрана вязкость дисперсий, так как, с одной стороны, изменение этого косвенного показателя дисперсий позволяет получить наиболее полное представление о характере протекания структурных образований в системе при изменении pH, а с другой - именно вязкость является одним из основных важных технологических параметров при их промышленном производстве и использовании. Связующие такого типа выпускаются для применения в полиграфических составах, которые используются на таких впитывающих основаниях как картон, бумага, древесностружечные плиты. В процессе работе синтезирована линейка сополимеров различного состава, имеющих температуру стеклования от 0 до +70 ºС.

2. Водные дисперсии ВАП, полученные последовательной сополимеризацией (так называемой технологией «core-shell» («ядро-оболочка»). Использование таких высококарбоксилированных стирол-акриловых сополимеров в виде нейтрализованных водных растворов придает не только набор специфических свойств готовой дисперсии, но и способствует стабилизации образовавшихся полимерных частиц за счет лиофильных карбоксильных групп. Такие дисперсии представляют собой жидкости с содержанием массовой доли нелетучих веществ от 40,0 до 45,0 %, pH в диапазоне 7,5-9,0, размером частиц от 60 до 100 нм. Применение в печатных составах таких ВАП позволяет осуществлять печать по таким основаниям как полиэтилен, полипропилен, изделия из поливинилхлорида, полиэтилентерефталата, стекла и металлизированных пленок. В работе синтезирован ряд сополимеров различного состава с температурой стеклования от +5 до +90 ºС и изучены их свойства.

В результате испытаний полученных в работе полимерных продуктов в полиграфических материалах показан ряд их преимуществ по сравнению с классическими материалами. На производственных линиях ООО «Компании Хома» проведен выпуск опытных партий ВАП объемом до 10 т и передан на промышленные испытания заказчикам.

Благодарность
Авторы благодарят сотрудников, принимающих участие в работе: Спиридонову Е.В., Коробову Н.А.

УДК 537.868

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА И ПОЛИМЕРА АСА ДЛЯ FDM 3D ПЕЧАТИ В МИКРОВОЛНОВОМ ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ

Кулешов Г.Е., Дорожкин К.В., Бадьин А.В., Вертопрахов И.А.

Национальный исследовательский Томский государственный университет

E-mail: grigrey03@gmail.com

Ключевые слова: композиты, 3D печать, диэлектрическая проницаемость, АСА, микроволновый диапазон.

В последнее время особое распространение получила аддитивная технология изготовление сложных структур и элементов конструкций практически любой геометрии. Использование аддитивных технологий с композитными полимерами на основе радиоматериалов позволяет значительно ускорить и удешевить производство элементов электронных устройств, а также создавать композитные конструкции и устройства для эффективно взаимодействия и преобразования электромагнитного излучения. При этом уникальное сочетание свойств сегнетокерамики (температурные свойства, относительно малый вес, высокая диэлектрическая проницаемость, механическая прочность) представляет большой интерес при разработке новых полимерных композиционных материалов. Они могут применяться для изготовления диэлектрических линз, резонаторов и микроволновых сенсоров. Поэтому, целью данной работы является разработка и исследование композиционных материалов на основе сегнетоэлектрика и полимера для 3D печати в микроволновом диапазоне частот.

В качестве полимерной основы для композиционного материала был выбран пластик для 3D печати акрилонитрилстиролакрилат (АСА). В качестве сегнетоэлектрического наполнителя был выбран титанат бария $BaTiO_3$. При изготовлении композиционного филамента АСА растворялся в диметилкетоне и смешивался с наполнителем, проводилась ультразвуковая обработка полученной смеси. Далее при помощи экструдера филамента из полученной смеси были изготовлены нити композиционного полимера. Проведено исследование пористости полученного филамента в зависимости от числа циклов экструдирования. Оптимальное число циклов экструдирования для уменьшения пористости филамента составило не менее 9 раз. Были получены образцы композитного филамент из полимера ASA с содержанием 30 мас.% наполнителя $BaTiO_3$. Они использовались для печати экспериментальных образцов на 3D принтере. Результаты механических испытаний для композита показали снижение предела прочности на 10-15%.

Исследование диэлектрических свойств проходило на трех измерительных установках. На векторном анализаторе цепей Р4М-18 «Микран» в диапазоне 0,1 до 18 ГГц, на спектрометре СТД-21 в диапазонах частот 110–258 ГГц и на импульсном спектрометре Teravil T-Spec 1000 от 110 ГГц до 600 ГГц.

Измерен электромагнитный отклик от образцов и рассчитана комплексная диэлектрическая проницаемость (КДП) в широком диапазоне частот. Действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости составляет 3,5 отн.ед. на частоте 0,1 ГГц, 3 отн.ед. на 110 ГГц и 2,7 отн.ед. на 600 ГГц. Мнимая же часть КДП растет с 0,03 отн.ед. в СВЧ диапазоне до 0,4 отн.ед. к 600 ГГц. Коэффициент прохождения излучения через образец толщиной 4 мм снижается до менее чем 1% на частотах выше 300 ГГц. При этом поглощение достигает величины порядка 90%, а 10% излучения отражается.

Таким образом, на частотах до 100 ГГц исследуемый композит можно использовать для печати высокодобротных резонаторов, сенсоров и диэлектрических линз. На частотах выше 300 ГГц полученные материалы можно применять в качестве экранирующих структур с низким уровнем отражения и высоки коэффициентом поглощения.

Благодарность

Научное исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 22.29.20248, https://rscf.ru/project/22.29.20248/ и средств Администрации Томской области.

УДК 541.64:539.2

КОМПОЗИТНЫЕ ВОЛОКНА ИЗ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Куличихин В.Г., Скворцов И.Ю., Варфоломеева Л.А., Виноградов М.И., Голубев Я.В.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН

E-mail: klch@ips.ac.ru

Ключевые слова: полиакрилонитрил, целлюлоза, прядильные растворы, диметилсульфоксид, N-метилморфолин-N-оксид, фибриллизация, углеродные и углерод-карбидокремниевые волокна.

Наряду с традиционными, «объемными» композиционными материалами, существует и достаточно оригинальное направление: получение бикомпонентных или композитных волокон, как правило, формуемых из расплава. Однако существуют достаточно важные полимеры, которые не плавятся и поэтому могут быть переработаны только через растворы. Прежде всего, к ним относятся целлюлоза и полиакрилонитрил (ПАН), волокна из которых востребованы как в текстильной промышленности, так и в качестве прекурсоров углеродных и углерод-карбидокремниевых волокон. Именно об этих базовых полимерах, их растворах и волокнах будет идти речь в данном сообщении.

В случае ПАН достаточно популярным является их совмещение с кремнийорганическими соединениями (КОС), придающими волокнам ПАН гидрофильность при сохранении газопроницаемости, а в некоторых случаях удивительные свойства прекурсоров углеродных волокон, содержащих частицы карбида кремния. Но в отличие от традиционных путей введения КОС путем пропитки уже углеродных волокон соединениями кремния в данном случае они вводились в волокна на стадии прядильных растворов. Впервые из совместных растворов полиакрилонитрила (ПАН) с тетраэтоксисиланом (ТЭОС) в ДМСО получены композитные волокна, в ходе получения которых протекает реакция гидролитической поликонденсации и происходит трансформация подвижных жидких капель ТЭОС в твердые частицы SiO_2 нанометровых размеров. Именно такой переход позволяет изменением условий формования реализовать градиентное распределение кремнийорганического компонента по сечению волокна. Предварительно, исследовано влияние ТЭОС на морфологию растворов ПАН в диметилсульфоксиде (ДМСО), построены фазовые диаграммы систем ТЭОС - ДМСО и ТЭОС - раствор ПАН в ДМСО и определены области существования совместных растворов и устойчивых эмульсий, а также показано влияние ТЭОС на реологическое поведение смесей и процесс их взаимодействия с осадителями.

Для выбранных совместных растворов было проведено формование волокон механотропным и мокрым способами. В первом случае фронт диффузии направлен от центра струи к периферии, во втором – доминантной является диффузия осадителя внутрь струи. В результате, подвижные капли ТЭОС, трансформирующиеся в готовом волокне в SiO_2, концентрируются либо на периферии, либо в центре волокна. Такое градиентное распределение КОС приводит к получению при термолизе углерод-карбидокремниевых волокон с градиентным распределением частиц карбида кремния.

Другим вариантом композитных волокон является совмещение в одном волокне шерстеподобного ПАН и хлопкоподобной целлюлозы, для которых общим растворителем является N-метилморфолин-N-оксид (NMMO). Детальное исследование морфологии и структуры совместных прядильных систем (эмульсий) и полученных из них волокон во всем диапазоне составов позволило понять причины их фибрилляции, которая, в определенном смысле, может рассматриваться как армирование одним полимером другого. Фибрилляция происходит в результате специфического взаимодействия полимерных компонентов: гидроксильные группы целлюлозы формируют Н-связи с метилакрилатными, карбоксилатными и образованными в результате взаимодействия с NMMO амидными группами ПАН, формируя ассоциаты с повышенной продольной прочностью и с ослабленной в поперечном направлении (за счет гидрофобного отталкивания нитрильных групп или неполярных фрагментов, связанных с ними молекул NMMO).

Поскольку волокна из обоих полимеров являются прекурсорами углеродных волокон, дополнительное внимание было уделено поведению ПАН в присутствии NMMO при температурах порядка 120 ^{0}C. Было обнаружено, что в этих условиях протекает частичная циклизация нитрильных групп, аналогичная таковой в волокнах ПАН на стадии обязательной термоокислительной стабилизации. Это позволило провести термолиз смесевых волокон в единых условиях, присущих карбонизации целлюлозы, т.е. целиком в инертной атмосфере. Сочетание в одном композитном углеродном волокне двух прекурсоров позволяет говорить о создании нового вида углеродных волокон.

Благодарность

Авторы благодарят Российский научный фонд за частичную финансовую поддержку выполненных исследований (грант №17-79-30108).

УДК 667.6

РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЫ ДЛЯ I-LINE ФОТОРЕЗИСТОВ

Курбатов В.Г.[1,2], Пугачёва Т.А.[1], Кузнецова Н.А.[3], Мухаметшин С.В.[3], Малков Г.В.[1], Бадамшина Э.Р.[1]

[1]ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН
[2]Ярославский государственный технический университет
[3]НИОПИК
E-mail: kurbatovvg@list.ru

Ключевые слова: фенол-формальдегидные олигомеры, полимерная основа, фоторезисты, молекулярная масса, проявитель.

Фоторезисты (ФР) являются важным продуктом для производства интегральных микросхем, а также в других областях промышленности для создания изображений на различных подложках. ФР классифицируются по длине волны экспонирующего света и типу изображения (позитивное или негативное). Несмотря на развитие фотолитографических процессов и появление продуктов с рабочей длиной волны 248 и 193 нм, материалы с рабочей длиной волны 365 нм, являются одними из наиболее крупно тоннажных и востребованных в микроэлектронике. Чаще всего в качестве полимерной основы фоторезистов для рабочей длины волны 365 нм использовались крезол-формальдегидные олигомеры сырье для которых, на сегодняшний день не производится на территории РФ. Ввиду этого актуальной задачей является разработка полимерной основы для ФР с рабочей длиной волны 365 нм из доступного сырья.

Целью данной работы является разработка полимерной основы для ФР с рабочей длиной волны 365 нм.

В качестве объектов исследования использовались: фенол, *п-трет*бутилфенол (ПТБФ), дифенилолпропан (ДФП), формалин, в качестве источника формальдегида. В качестве катализаторов были использованы соляная кислота, ионообменная смола КУ-2-8чс.

При переходе от соляной кислоты на ионообменную смолу, в качестве катализатора, для олигомеров содержащие ПТБФ, происходит снижение среднемассовой молекулярной массы (M_w) с 7900 до 1860. Для образцов, содержащих ДФП в составе олигомера, при изменении катализатора также происходит снижение молекулярной массы олигомера, но оно существенно меньше с 5100 до 3100 (примерно в 1,5 раза). Увеличение ионообменной смолы при синтезе в 3 раза приводит к снижению (M_w) с 5200 до 2600.

Важным показателем также является температура размягчения олигомеров. Это необходимо, для того чтобы при повышении температуры при постэкспоненционной сушке сформированные линии элементов не «расплывались» на подложке. Для синтезированных олигомеров была определена температура размягчения с помощью плавильного столика БОЭТИУСА. Согласно полученным данным для синтезированных образцов наблюдается температура размягчения области ~125^{o}C, что увеличивает риск «расплытия» линий ФР и искажению картинки. Наибольшей температурой размягчения обладают олигомеры полученные при соотношении фенол : ДФП = 50 : 50 (по массе) и фенол : ДФП = 75 : 25 (по массе). Следует отметить, что температура размягчения для данных олигомеров практически не отличаются, тогда как молекулярные массы различаются. Для олигомера полученного при соотношении фенол : ДФП = 50 : 50 (по массе) – M_w = 8210, а при соотношении фенол : ДФП = 75 : 25 (по массе) – M_w = 5220. Исходя из полученных данных, не только молекулярная масса является основным фактором, определяющим величину температуры размягчения.

Одним из важных показателей является устойчивость пленки ФР к проявителю. В работе были оценены внешний вид раствора и пленки, полученной на основе фенолформальдегидных олигомеров (ФФО), а также их устойчивость в 2 проявителях – 0,6% КОН и растворе тетраметиламмоний гидроксида (концентрация 2,38% масс.).

В качестве эталона для сравнения по устойчивости в проявителе использовался образец ФР СК-08 (АО «НИОПИК»). Наиболее близкими по устойчивости к эталону являются пленки сополимеров на основе фенола и ПТБФ с соотношением между компонентами фенол : ПТБФ равным 75:25 (по массе) и 70:30 (по массе). Образец с соотношением фенол : ПТБФ равным 75:25 (по массе) был наиболее близком и по стойкости в 0,6% растворе КОН. Однако, данный образец содержал остаточную соляную кислоту и был признан непригодным для дальнейшего использования. Для большинства образцов стойкость к проявителю была слишком большой, что также нежелательно, т.к. требует увеличения времени на стадию проявления. Причем увеличение содержания ПТБФ с 25 до 30 % приводит к резкому увеличению стойкости к проявителю.

Благодарность
Работа выполнена по теме № 0074-2019-0014 Государственного задания (№ гос. регистрации АААА-А19-119101590029-0).

УДК 616-093/-098

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ СТЕРИЛИЗАЦИИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ 3D ПЕЧАТИ

Курданова Ж.И., Шахмурзова К.Т., Байказиев А.Э., Жанситов А.А., Хаширов А.А., Мусов И.В., Шорова Д.Х., Хараева З.Ф., Хаширова С.Ю.

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

E-mail: kurdanova09@mail.ru

Ключевые слова: полиэфирэфиркетон, стерилизация, имплантат, 3D печать.

В настоящее время полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) благодаря своей биосовместимости рентгенопрозрачности и биологической стабильности, а также возможности создания персонализированных имплантатов сложной конструкции методами 3D печати является альтернативной заменой титановым материалам. При этом из-за особенности морфологии напечатанных изделий возникают особые требования к условиям их стерилизации. В связи с этим большой интерес представляет изучение легкодоступных и в то же время эффективных методов стерилизации 3D изделий из ПЭЭК, к которым относятся термические способы стерилизации – обработка насыщенным водяным паром под давлением (автоклавирование) и горячим воздухом (сухожаровая стерилизация). В качестве объекта исследований был использован ПЭЭК, синтезированный в Центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий КБГУ, из которого был изготовлен филамент и напечатаны образцы (диски диаметром 10 мм и толщиной 2 мм) методом послойного нанесения расплавленной нити (FDM).

Кроме того, для улучшения биосовместимости имплантатов из суперконструкционных полимеров применяют следующие методы: модификация поверхности имплантата путем химической или физической обработки, покрытие поверхности биоактивными материалами или создание композиционных материалов с биоактивными наполнителями. С целью исследования влияния способов модификации на стерилизуемость ПЭЭК поверхность напечатанных образцов была модифицирована различными физико-химическими методами: обработка концентрированной серной кислотой, напыление оксидом титана, обработка сульфированным ПЭЭК и обработка холодной плазмой.

Стерилизацию образцов ПЭЭК проводили двумя способами: автоклавирование (температура 120 °С, давление 1,1 атм. время 45 мин); сухожаровая обработка (температура 180 ˚С, время 6 мин).

Контроль стерильности образцов проводили в бактериологической лаборатории кафедры микробиологии, вирусологии и иммунологии КБГУ путем прямого посева (погружения) изделий целиком в питательные среды. При контроле стерильности проводили посев на тиогликолевую среду и среду Сабуро. Посевы в тиогликолевую среду выдерживали в термостате при температуре 32 °С, посевы в среду Сабуро при температуре 20 - 22 °С, все посевы инкубировали в течение 7 суток с ежесуточным высевом на плотные среды. При отсутствии роста микроорганизмов во всех пробирках делали заключение о стерильности изделий.

Как показали проведенные исследования, образцы, проавтоклавированные вышеуказанным способом дали рост на 2-3 сутки, в то время как образцы, обработанные сухожаровым способом, оказались стерильными весь срок наблюдения. Это наблюдение закономерно для всех напечатанных образцов ПЭЭК независимо от способа модификации поверхности.

Таким образом можно сделать вывод о том, что метод сухожаровой обработки является эффективным методом для стерилизации ПЭЭК.

Благодарность

Работа выполнена в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

УДК 691.175.3

ТЕРМОУСТОЙЧЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫМИ БИНАРНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ КОБАЛЬТА

Кутырева М.П.[1], Россова А.А., Муравьева Д.В., Герасимов А.В.

[1] Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: mkutyreva@mail.ru

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, сверхразветвленные полиэфиры, наночастицы, борид кобальта, оксид кобальта.

Полимерные композиционные материалы с улучшенными теплофизическим свойствами являются практически значимыми в различных областях науки и техники. Одним из подходов повышению термостойкости полимеров является их допирование неорганическими наноразмерными соединениями. Наночастицы бинарных соединений кобальта, обладающие высокой прочностью, термической устойчивостью являются перспективными допантами для этих целей. Внедрение наноразмерных соединений кобальта в композитные составы на основе дендритоподобных (сверхразветвленных) полимеров, обладающих рядом преимуществ по сравнению с линейными полимерами, в том числе значимым числом функциональных групп в сочетании с 3D архитектурой позволит получить перспективные материалы для высокотехнологичных отраслей промышленности.

Разработана технология допирования сверхразветвленного 3D полиэфира, содержащего периферические гидроксильные группы (G4-OH) и фрагменты моноэфира малеиновой кислоты (G4estMA), наноразмерными оксидами и боридами кобальта. Допирование осуществлялось методом химического восстановления соли $CoCl_2 \times 6H_2O$ в среде сверхразветвленного полимера при 50 ^{0}C в водно-изопропанольном растворе при постоянном мольном соотношении Co(II) – функциональные группы полимера (1:1). Борогидрид натрия являлся одновременно и восстановителем, и источником бора. Мольное соотношение ионы Co(II) – тетрагидроборат натрия варьировалось и составляло 1:1 и 1:10.

Эксперимент показал, во всех случаях происходило образование порошковых магнитоактивных композитов - NPs -1-4. Синтезированные нанокомпозиты охарактеризованы методами ИК-Фурье, УФ-Вид спектроскопии, РФА, ТГ-ДСК, устойчивость их дисперсий в воде оценена методом Nanoparticle Tracking Analysis (NTA). В композитных составах NPs-1 (G4-OH) и NPs-2 (G4estMA), синтезированных при мольном соотношении ионы Co(II) – тетрагидроборат натрия варьировалось 1:1 (в качестве допанта присутствуют наноразмерные частицы кобальта типа ядро (Co^0)-оболочка(Co_3O_4). В композитных составах NPs-3 (G4-OH) и NPs-4 (G4estMA), синтезированных при мольном соотношении ионы Co(II) – тетрагидроборат натрия варьировалось 1:10 допантом является наноразмерный борид кобальта Co_xB.

Данные ТГ-ДСК представлены в таблице 1 и указывают на легирующие действия оксидной и боридной фаз в составе композитного материала, которое в бОльшей степени проявляется для полимера G4estMA, синтезированного при мольном соотношении ионы Co(II) – тетрагидроборат натрия варьировалось 1:10. Аномальный экзотермический пик при 444 ^{0}C для в термограммах данного образца без изменения массы, соответствует кристаллизации аморфного борида кобальта с образованием кристаллических боридов кобальта и металлического кобальта. Именно для данного образца потеря массы минимальна, что может указывать на значимые количества наноборида в его составе.

Таблица 1. Данные ТГ-ДСК анализа композитных составов NPs -1-4 на основе сверхразветвленных полиэфиров G4-OH (NPs -1,3) и G4estMA (NPs – 2,4)

Образец	$T_{дестр.}$, ºC	Потеря массы, %
G4-OH	132,4	97,46%
G4estMA	135,4	80,96
NPs -1	258,5	17,42%
NPs - 2	339,0	21,79 %
NPs - 3	217,7	3,39 %
NPs - 4	359,5	10,5%

Таким образом, продемонстрирован подход к созданию термоустойчивых композитов на основе свехразветвленных полимеров 3D архитектуры.

УДК 666.651

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПТФЭ С РАЗЛИЧНЫМ ПРОЦЕНТНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ДИОКСИДА ТИТАНА

Кучер Я.А., Кудрявцева Д.А., Комлев А.Е., Алтынников А.Г., Платонов Р.А.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

E-mail: bara122@mail.ru

Ключевые слова: политетрафторэтилен, диэлектрическая проницаемость, композитный материал, диэлектрик, керамический наполнитель.

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) находит широкое применение в промышленности благодаря своим механическим свойствам и электрофизическим параметрам. Отсутствие явно выраженной частотной и температурной зависимости диэлектрической постоянной и тангенса угла диэлектрических потерь, а также высокая термостойкость, гидрофобность и химическая инертность стали причиной использования ПТФЭ в качестве матрицы композитных материалов. Для увеличения диэлектрической проницаемости композита в ПТФЭ-матрицу вводят различные простые оксиды. Одной из самых распространенных добавок является диоксид титана, диэлектрическая постоянного которого – 80, что позволяет создавать ряд композитных материалов с различной диэлектрической проницаемостью в зависимости от процентного содержания наполнителя в ПТФЭ-матрице.

В работе рассматривается ряд моделей, описывающих зависимость диэлектрической проницаемости композита от процентного содержания добавки. Ряд математических моделей основан на аналитическом описании диэлектрической постоянной композитного материала с использованием элементов теории эффективной среды. В частности, к ним можно отнести модели Джаясундере и Максвелла Гарнетта. Помимо этого, в работе рассматривается модель эквивалентных емкостей. Оценка адекватности упомянутых подходов осуществлялась путем сравнения результатов моделирования и измеренных значений диэлектрической постоянной композитного материала на основе ПТФЭ-матрицы с различным процентным содержанием керамической добавки диоксида титана. В работе рассматривается случай с относительно малой концентрацией (520%) керамической добавки в композитном материале.

Сравнение результатов моделирования величины диэлектрической проницаемости композитного материала ПТФЭ/TiO2 от процентного содержания наполнителя и экспериментальных данных показало, что применение модели эквивалентных емкостей наиболее корректно, по сравнению с моделями, основанными на теории эффективной среды. Для рассматриваемого композита, размеры частиц наполнителя, которого близки к размеру частиц ПТФЭ-матрицы, выбор формы включений в виде сферы является наиболее предпочтительным.

Исследование выполнено в рамках государственного задания № 075-01438-22-07 от 28 октября 2022 года (FSEE-2022-0019).

УДК 691.175.5/.8

ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН КАК БИОСОВМЕСТИМЫЙ СПЕЙСЕР В КОНЪЮГАТЕ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} С ФОЛИЕВОЙ КИСЛОТОЙ

Кучина В.А.[1], Черноножкина В.О.[1], Титова А.В.[1,2], Борисенкова А.А.[1,2]

[1]Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
[2]Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт»
E-mail: borisenkova_aa@pnpi.nrcki.ru

Ключевые слова: поливинилпирролидон, фуллерен, фолиевая кислота, адресная доставка.

Использование полимеров в медицине на сегодняшний день варьируется от традиционных применений, таких как изготовление медицинских изделий (катетеры, шприцы, экстракорпоральные устройства, контактирующие с кровью), до матриц для доставки лекарств, инкапсуляции клеток и основы составов для регенерации тканей. Биосовместимые полимеры целесообразно использовать в качестве биосовместимого спейсера, связывающего лекарственный препарат с вектором для целевой доставки. Кроме того, использование высокомолекулярных соединений в основе систем адресной доставки лекарств способно предотвратить нежелательные явления, характерные для низкомолекулярных препаратов, такие как короткий период полувыведения и быстрый почечный клиренс, которые в совокупности с другими факторами, такими как связывание с белками, липофильность и ионизируемость, могут привести к необходимости частого введения лекарственных препаратов для достижения терапевтического эффекта.

Целью нашей работы являлось создание прототипов систем адресной доставки радионуклидов к опухолевым тканям. В качестве носителя лекарственного препарата нами был выбран фуллерен C_{60}, структура которого позволяет инкапсулировать радиоактивный изотоп, тем самым ограничивая его нежелательное взаимодействие со средой организма. В качестве вектора для целевой доставки была выбрана фолиевая кислота (ФК), экспрессия рецепторов к которой повышена у некоторых типов опухолевых клеток. Кроме того, известно, что сродство к фолатным рецепторам ФК, ковалентно связанной через аминогруппу с наночастицами, практически не изменяется. Поскольку ФК и C_{60} имеют низкую растворимость в воде (1,6 μг/мл и $1{,}3 \cdot 10^{-8}$ μг/мл, соответственно), необходимо использовать гидрофильный полимер для улучшения их биодоступности. В качестве полимерного биосовместимого спейсера мы использовали поливинилпирролидон (ПВП) К25 (М~30 кДа).

Конъгат ФК-ПВП-C_{60} синтезировали путем взаимодействия при температуре растворов фуллерена C_{60}, ПВП и ФК в N,N-диметилформамиде. Полученный конъюгат выделяли из реакционного раствора вакуумным испарением, сушили до удаления следов растворителя. По данным элементного анализа, конъюгат содержал 8,9% ФК и 2,8% C_{60}. Содержание ФК подтверждали УФ-спектрометрией – спектр конъюгата, растворенного в воде, содержит полосы поглощения при 346 и 280 нм, характерные для ФК. В ИК-спектре проявлялись полосы, характерные для ПВП: при 1651 $см^{-1}$ (валентные колебания C=O), при 1424 $см^{-1}$ (колебания CH2), при 1018 и 1291 $см^{-1}$ (растяжение CN), при 3434 $см^{-1}$ (валентные колебания OH) и при 2955 $см^{-1}$ (асимметричные валентные колебания CH). Мы наблюдали снижение интенсивности полосы колебания связи C=O и ее сдвиг на 10 $см^{-1}$ на ИК-спектре конъюгата по сравнению с чистым ПВП – из этого следует что связывание фуллерена и ФК с ПВП в конъюгат может происходить этим путем.

Размер и стабильность наночастиц в составе лекарственных средств являются важными характеристиками, определяющими свойства препаратов *in vivo*. Кроме того, от размера связывающихся с мембраной клетки агентов зависит активация расположенных на ее поверхности рецепторов. По данным динамического светорассеяния, при температуре 25°C конъюгат в концентрациях 100 и 50 μг/мл в водном растворе образует агрегаты со средним размером порядка 100 нм. При повышении температуры до 37°C при концентраци 100 μг/мл отмечалось появление небольшого количества агрегатов со средним диаметром около 160 нм, в то время как размер основных кластеров уменьшался до 60 нм. При концентрациях конъюгата 1 и 10 μг/мл средний размер частиц немного возрастал, что можно связать с включением молекул воды в более рыхлые коллоидные структуры, в то время как при большей концентрации конъюгата более сильно проявляется стабилизирующее свойство ПВП, предотвращающее агрегацию фуллеренов и ФК за счет сил отталкивания, возникающих из-за взаимодействующих друг с другом гидрофобных углеродных цепей. Таким образом, полученные конъюгаты ФК-ПВП-C_{60} образовывают в воде достаточно стабильные в изученном диапазоне концентраций агрегаты со средними размерами порядка 100 нм, наиболее благоприятными для введения *in vivo*. Согласно современным представлениям, частицы такого размера менее склонны к неспецифическому поглощению клетками и находятся в кровотоке длительное время. Таким образом, ПВП можно успешно использовать для придания биосовместимости фуллерену C_{60} и улучшения биодоступности ФК.

УДК 54-4

СОЗДАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НЕЙРОМОРФНЫХ СЕТЕЙ МИКРООСЦИЛЛЯТОРОВ, РАБОТАЮЩИХ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ БЕЛОУСОВА-ЖАБОТИНСКОГО

Лагунова О.В., Проскуркин И.С., Мальфанов И.Л.
Балтийский федеральный университет им. И. Канта
E-mail: OVLagunova1@kantiana.ru

Ключевые слова: реакция Белоусова-Жаботинского, нелинейная химия, сети микроосцилляторов, автоколебательные гели, комплексы рутения, полимеры.

В последние годы сети связанных химических осцилляторов привлекают все большее внимание специалистов из разных стран и областей науки. Из микроосцилляторов (МО) или возбудимых микроячеек конструируют различные логические элементы, а более сложные сети МО позволяют даже обрабатывать информацию подобно электронным устройствам. Иногда такие сети МО называют “химическим компьютером”. Большинство МО, упоминаемых в литературе, созданы на основе колебательной реакции Белоусова-Жаботинского (БЖ). БЖ МО, как правило, представляют собой микрообъемы, содержащие иммобилизованный металлокомплексный катализатор БЖ реакции. При погружении в БЖ смесь без катализатора такие МО могут диффузионно взаимодействовать между собой, при этом связь может быть как активирующей, так и ингибирующей, что напоминает работу нейрональных сетей. Существует немало материалов для создания МО, однако для конструирования нейроморфных сетей на их основе мы сосредоточили свое внимание на полимерных гелях, способных впитывать и удерживать большой объем БЖ раствора, а также изменять линейные размеры при протекании БЖ реакции.

Нами были получены и исследованы шарики силикагеля диаметром 40-250 мкм, с иммобилизованным трис(2,2'-бипиридил)рутения(II)хлоридом ($Ru(bpy)_3Cl_2$), демонстрирующие устойчивые колебания БЖ реакции. Также выявлено преимущество силикагеля, как материала для создания БЖ микроосцилляторов перед широко используемой ионообменной смолой (Dowex 50WX2). Способность гранул ионообменной смолы удерживать молекулы катализатора значительно снижается с уменьшением pH, в то время как для гранул силикагеля эта величина в меньшей степени зависит от pH.

Также был получен акриламидный гель с иммобилизованным фоточувствительным катализатором $Ru(bpy)_2(5\text{-acphen})^{2+}$, что позволяет его использовать для создания нейроморфного химического чипа при фотополимеризации на стеклянной пластине.

Был создан новый автоколебательный гель на основе изопропилакриламида, содержащий ковалентно-связанный катализатор $Ru(bpy)_2(5\text{-acphen})^{2+}$. При погружении в БЖ раствор гель демонстрирует периодические хемомеханические изменения линейных размеров.

В перспективе созданные новые материалы могут быть использованы в качестве необходимых компонентов нейроморфной сети, которая является основой для построения химического компьютера.

Благодарность
Данное исследование было поддержано из средств программы стратегического академического лидерства "Приоритет 2030" БФУ им. И.Канта.

УДК 678

3Д ПЕЧАТЬ ДЕТАЛИ СТЕКЛОНАПОЛНЕННЫМ ПОЛИПРОПИЛЕНОМ

Ларионов И.С.[1,2], Балькаев Д.А.[1], Амирова Л.М.[2]

[1] Казанский (Приволжский) федеральный университет

[2] Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева

E-mail: larionov_igor1999@mail.ru

Ключевые слова: 3Д печать, полипропилен, стекловолокно, адгезия.

В настоящее время активно развиваются методы быстрого прототипирования, благодаря которым теперь стало возможным строить физические модели быстрее и с более сложной геометрией. Также, этот тип методов продвигается от печати макетов и моделей прототипов к печати конечных продуктов ограниченными сериями. Среди различных методов быстрого прототипирования, FDM печать является широко распространённым, доступным и относительно простым методом трехмерной печати, позволяющим печатать различные по конфигурации изделия термопластичными полимерами. Одним из применяемых для 3Д печати материалов является полипропилен, не получивший широкого применения из-за высокой усадки, которую трудно контролировать, и плохой адгезии к большинству известных материалов, что приводит к плохому прилипанию к поверхности стола и сдвигу изделия во время печати. Однако, при решении данных проблем откроется возможность печати материалом с высокой химической стойкостью, низкой плотностью, неплохими механическими характеристиками и низкой стоимостью. Для улучшения механических свойств полипропилена и снижения усадки в него часто добавляют рубленные стекловолокна, также обладающие низкой стоимостью. Таким образом, создается дешевый химически устойчивый материал с низкой плотностью и хорошими физико-механическими свойствами.

Решить проблему плохой адгезии полипропилена к поверхности стола можно добавлением промежуточного слоя из материала, к которому филамент будет иметь хорошую адгезию. Как известно, таким материалом является сам полипропилен, поэтому при печати им активно используются различные полипропиленовые пластины и пленки. Однако, если сделать полипропиленовую прослойку конструкционной частью детали, то можно получить дополнительную выгоду, обеспечив прочное соединение между печатаемой деталью и платформой, избавившись от некоторых технологических операций и получив точное позиционирование детали на подложке.

Плохая адгезия полипропилена распространяется и на стекловолокно, из-за чего механические свойства материала хуже, чем могли бы быть при хорошей адгезии этих двух компонентов друг к другу. Для решения этой проблемы был протестирован ряд составов с различным сочетанием сополимера полипропилена и малеинового ангидрида (PP-MAH). Определение влияния составов на физико-механические свойства материала проводилось путём испытаний образцов на растяжение.

Филамент для печати изготавливался на двухшнековом и одношнековом экструдерах компании Scientific. В качестве исходных материалов использовались гомополимер полипропилена БАЛЕН 01030 и рубленные стекловолокна длиной 5 мм. Массовое содержание волокон в филаменте составило 40%. В качестве полимерной подложки использовался полипропиленовый препрег, наполненный однонаправленным стекловолокном. Печать происходила на принтере Desiner XL Pro Series 2.

В результате работы была напечатана деталь на полипропиленовом листе, который впоследствии стал частью данной детали. Был проведен расчет прочности детали в NX Nastran с испытанием физико-механических характеристик материала, а также была дана оценка возможности применения данной технологии печати в промышленности.

УДК 547-314 + 54.057

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-Е-КАПРОЛАКТОНА И МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА МЕТОДОМ IN SITU ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Ушакова С.А., Латыпов А.Д., Ботвин В.В., Березина Е.М., Князев А.С.
Национальный исследовательский Томский государственный университет
E-mail: latypovad32@mail.ru

Ключевые слова: гидроксиапатит, гидроксикарбоновые кислоты, модификация, in situ полимеризация, композиционные материалы.

Гидроксиапатит (ГА) – главный неорганический компонент костей, на долю которого приходится 50 – 60 % от массы всей костной ткани. Благодаря своим регенерирующим свойствам ГА зачастую применяется в ортопедии в качестве неорганического наполнителя композитных имплантатов. Модификация ГА гидроксикарбоновыми кислотами, с одной стороны, способствует улучшению некоторых свойств ГА (например, противовоспалительной активности), с другой стороны, изменению его реакционной способности. В частности, это касается получения композиционных материалов на основе поли-ε-капролактона (ПКЛ) и ГА методом *in situ* полимеризации. Как показывают исследования, такой способ является наиболее перспективным, так как полученные композиционные материалы имеют более однородный состав по сравнению с другими методами получения композитов. Однако при синтезе композиционных материалов большая часть ГА не связывается с ПКЛ, поэтому открытым остается вопрос об усилении химической связанности ГА и полимерной матрицы. Данную научную проблему можно решить, увеличив реакционную способность ГА за счет модификации его поверхности. Одним из таких способов является химическая модификация различными гидроксикарбоновыми кислотами, содержащих реакционноспособные функциональные группы. Это позволит не только увеличить функциональность поверхности ГА, но и улучшить биосовместимость композиционных материалов.

Работа посвящена получению модифицированного яблочной, винной и лимонной кислотами ГА и композиционных материалов на их основе методом *in situ* полимеризации ε-капролактона. Синтез немодифицированного и модифицированного ГА проводили жидкофазным методом. Полученную суспензию фильтровали, сушили и анализировали методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового и термического анализа. Методом ИК-спектроскопии показано, что при модификации гидроксиапатита гидроксикарбоновыми кислотами происходит их взаимодействие с поверхностью, которое приводит к появлению характеристических полос поглощения, относящихся к ассиметричным и симметричным валентным колебаниям 1545-1664 и 1340-1430 $см^{-1}$ карбоксилат аниона, что подтверждает связывание кислоты-модификатора с поверхностью ГА. При этом в случае ГА, модифицированного яблочной кислотой, наблюдается наименьшая интенсивность этих полос, что указывает на меньшее содержание малат-аниона на поверхности ГА. Полученные закономерности хорошо согласуются с результатами термического анализа. Модификация ГА сопровождается незначительным изменением фазового состава и частичным растворением-перекристаллизацией. На СЭМ микрофотографиях наблюдается переход анизотропных игольчатых частиц немодифицированного ГА при модификации в изотропные сферические частицы. Модификация поверхности ГА также сопровождается изменением величины ζ-потенциала и смачиваемости, на величины которых влияет функциональность гидроксикарбоновых кислот.

Полученные немодифицированный и модифицированные ГА использовали для синтеза композиционных материалов методом *in situ* полимеризации с раскрытием цикла ε-капролактона. В качестве катализатора использовали октоат олова, а сокатализатором выступали функциональные группы немодифицированного и модифицированных ГА. Зарегистрированные ИК спектры композитов наряду с характеристическими полосами поглощения ГА и ПКЛ содержат полосы поглощения, относящиеся к карбоксилат-аниону, что свидетельствует о протекании *in situ* полимеризации ε-капролактона на поверхности ГА с участием его гидроксильных групп. Установленные молекулярно-массовые характеристики композиционных материалов позволяют определить характер взаимодействий мономер-катализатор-сокатализатор, протекающих при синтезе композитов методом *in situ* полимеризации. Отмечено, что увеличение количества гидроксильных групп способствует уменьшению молекулярной массы ПКЛ вследствие увеличения вероятности протекания реакций передачи цепи и переэтерификации. При этом полученные величины среднемассовых молекулярных масс композитов на основе немодифицированного ГА и ГА, модифицированного яблочной кислотой, равные 109000 и 78000, позволяют их рассматривать как перспективные материалы для регенеративной медицины.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030), грант № 2.4.6.23 ПП.

УДК 544.03

ОЦЕНКА МОДИФИЦИРОВАННОГО МАГНЕТИТОМ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА КАК КОМПОНЕНТА ЭКРАНИРУЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Лебедева Е.А.[1], Астафьева С.А.[1], Корнилицина Е.В.[1], Трухинов Д.К.[1], Истомина Т.С.[1], Князев Н.С.[2], Малкин А.И.[2], Чечеткин В.А.[2], Коротков А.Н.[2]

[1]Институт технической химии УрО РАН

[2]Уральский федеральный университет

E-mail: itch.elena@mail.ru

Ключевые слова: модификация поверхности, углеродные волокна, магнетит, эффективность экранирования.

В настоящее время повседневная жизнь людей неразрывно связана с широким использованием коммуникационных технологий, таких как компьютеры и мобильные телефоны. Техника и электронные устройства являются источниками электромагнитного излучения, которое оказывает неблагоприятное воздействие на работу сложных устройств, безопасность связи и здоровье людей. Необходимо отметить, что с развитием науки и техники электронные устройства все больше миниатюризируются. Поэтому являются актуальными разработки эффективных тонких и сверхтонких экранирующих полимерных композитов. Ультратонкие материалы, экранирующие электромагнитные помехи, имеют большой потенциал применения в медицинской защите, биоматериалах, датчиках, конденсаторах, электродных материалах, при взаимодействии человека с компьютером и т.д.

В последние годы были разработаны различные материалы для защиты от электромагнитных помех. Углеродные материалы (такие как графен, углеродные нанотрубки и углеродные волокна) широко используются в составе полимерных композитов, экранирующих электромагнитные помехи, из-за их хорошей проводимости. При разработке экранирующих композитов на эффективность их экранирования влияют многие факторы, включая объемную долю, структуру, форму и размер проводящего наполнителя, структуру композитов, тип полимерной матрицы, вязкость, метод подготовки материала и т.д. Все больше работ в области эффективных экранирующих материалов посвящено синергизму проводящих и магнитных наполнителей и различному их совместному использованию. Одним из таких подходов является модификация поверхности проводящих углеродных материалов металлами или оксидами металлов. В таких случаях механизм потерь в материале трансформируется с отражения на поглощение. Кроме того, неоднородная структура материала также приводит к усилению поглощения.

Целью нашей работы было получение модифицированного магнетитом углеродного волокна и оценка экранирующих свойств полученного полимерного композиционного материала на его основе.

Модифицирование углеродного волокна частицами магнетита проводили следующим образом: углеродные волокна длиной 3-5 мм погружали в стакан с ранее полученной водной суспензией магнетита. Данную систему диспергировали с помощью ультразвукового диспергатора Sonopuls HD 3200 (Bandelin, Германия) или в ультразвуковой ванне ODA-MH13 (ОДА Сервис, Китай) при комнатной температуре. Качество осаждения магнетита на углеродных волокнах в процессе ультразвуковой обработки в зависимости от времени воздействия было изучено с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Ультразвуковой диспергатор при меньшем в два раза времени воздействия дает визуально большее количество покрытия, при этом необходимо отметить, что в данном случае покрытие имеет скорее локальный характер. Образцы, прошедшие модификацию в ультразвуковой ванне более равномерно покрыты магнетитом.

По результатам визуальной оценки фотографий СЭМ и данных термогравиметрического анализа были выбраны модифицированные магнетитом волокна, обработанные в течение 1,5 ч ультразвуком, для получения образцов полимерного композита. Количество магнетита по данным термогравиметрического анализа составило7,69 %. Проведены испытания образцов с содержанием 1 и 3 % модифицированного углеродного волокна на эффективность электромагнитного экранирования. Установлено, что при толщине 1 мм эффективность экранирования образцов в диапазоне 8-12 ГГц составила при наполнении 1 % модифицированного углеродного волокна 20-22 дБ, при 3% - 33-35дБ.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Пермского края в рамках научного проекта № С-26/702. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

УДК 691

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Липчанский М.И.
Юматекс
E-mail: m.lipchanskiy@umatex.ru

Ключевые слова: композиционные материалы, строительство, усиление конструкций, шпунт, понтон, строительная химия, защитные покрытия, промышленные полы.

АО «Юматекс» является управляющей организацией Композитного дивизиона Госкорпорации «Росатом» «Перспективные материалы и технологии». Имея большую научную базу, а также собственные производственные мощности, наша компания обеспечивает российский рынок обширной линейкой композитных и полимерных материалов российского производства.

АО «Юматекс» - единственный производитель углеродного волокна в России, располагающий масштабными производственными мощностями по всей цепочке создания композитов. Материалы на основе углеродного волокна успешно применяются в качестве системы внешнего армирования строительных конструкций при ремонте и реконструкции зданий и сооружений. Обладая высокой прочностью и малым весом, система внешнего армирования зарекомендовала себя в качестве эффективного метода усиления. Технические специалисты АО «Юматекс» оказывают поддержку проектов, выполняют все необходимые расчеты и чертежи в соответствии с СП 164.1325800.2014 «Усиление железобетонных конструкций композитными материалами». На сегодняшний день система внешнего армирования железобетонных конструкций широко применяется на объектах строительства и реконструкции зданий и сооружений.

Полимерный композитный шпунт представляет собой изделие различного сечения, длины и расцветки, получаемое путем пултрузии. Пултрузия – это непрерывный технологический процесс получения профилей путём протяжки через нагретую формообразующую фильеру гибридных материалов, пропитанных термореактивной смолой. Мы используем армирующие наполнители (стекловолокно, базальтоволокно и углеволокно) и связующую их полимерную матрицу на основе синтетических смол (полиуретаны, эпоксиды, полиэфиры, фенолформальдегиды и т.д.). Изготовление композитной продукции методом инжекционной пултрузии высокого давления является наиболее высокотехнологичным и, в то же время, эффективным.

Полимерный композитный шпунт представляет собой изделие конструкционного назначения с поперечным сечением различной геометрической формы, с замковым соединением для восприятия боковых нагрузок от находящегося за ним грунта. Обладая практически абсолютной коррозионной стойкостью, композитный шпунт в разы легче металлического.

Защитные полимерно-композитные напольные покрытия Umatex Floor производятся на основе полимерных смол и композитных наполнителей. Покрытия выдерживают различные виды нагрузок и воздействий при эксплуатации, например, статические, динамические, химические и другие воздействия. Линейка напольных покрытий Umatex Floor представлена широкой номенклатурой материалов и систем на минеральной, эпоксидной, полиуретановой и полиуретан-цементной основах. В зависимости от исходной задачи возможно подобрать покрытие, удовлетворяющее тем или иным требованиям.

Полимерные модульные понтоны многоразового использования представляют собой конструкции и сооружения из модульных полимерных сегментов на основе полиэтилена низкого давления, соединенных между собой монтажными штифтами, и связанного с ними жесткого основания из стальных, композитных или полимерных материалов. Сегменты собираются как в одной плоскости, так и в несколько ярусов. Собранный в несколько ярусов понтон обладает кратно увеличенной плавучестью, что позволяет использовать его для различного рода сооружений на воде, начиная от понтонных переправ и заканчивая плавучими технологическим площадками буровых установок.

Полимерные составы широкого строительного назначения производства АО «Юматекс» применяются для различных задач в строительной отрасли. Так, инъекционные составы на основе эпоксидных, полиуретановых или акрилатных смол применяются для конструкционного склеивания конструкций, ремонта и восстановления гидроизоляции, создания гидроизоляционных завес. Защитные и гидроизоляционные покрытия получили широкое распространение при строительстве и ремонте искусственных сооружений автомобильных дорог, очистных сооружений, подземной гидроизоляции конструкций, а также полимерных покрытий трибун, террас и др.

АО «Юматекс» помимо производства современных композиционных материалов занимается научной деятельностью в области разработки новых технологий и решений для различных направлений инженерной мысли, включая строительную отрасль.

УДК 677.4

СИНТЕЗ ПОЛИ-(N-ФЕНИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛА) И ПОЛУЧЕНИЕ НАНОВОЛОКОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Лобанова Н.А.[1], Нестеренко Л.В.[1], Разоренов Д.Ю.[2], Лобанов А.Н.[3]

[1] *МИРЭА – Российский технологический университет*

[2] *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова*

[3] *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*

E-mail: lavanda20002000@yandex.ru

Ключевые слова: нановолоконные материалы, полимерные волокна, нановолокна, электроспиннинг, синтез нановолокон.

Технологии в области создания нановолокон на основе полимеров в настоящее время развиваются по многим направлениям – это различные виды фильтрации, медицина, источники энергии, получение нановолокнистых 3D-объектов. Медицина использует нановолокна для остановки кровотечения и быстрого ранозаживления, тканевой инженерии, доставки лекарств. Нейродегенеративные заболевания ставят под угрозу качество жизни пожилых людей. Хотя диагностика возможна, эффективных методов лечения не существует. Необходимы решительные усилия для разработки новых терапевтических подходов, а именно в области глубокой стимуляции мозга. Проводящие полимеры являются идеальным примером для этих применений.

Работа посвящена синтезу поли-(N-фениленбензимидазолов), поли(бензодиимидазолов) и получению нановолоконных материалов на их основе. Актуальность работы связана с тем, что нановолокна, полученные из полимера, можно использовать для покрытия раневых повязок, бензимидазольное кольцо является важным фармакофором в современной разработке лекарств. Производные бензимидазола проявляют значительную активность в отношении нескольких вирусов, таких как ВИЧ, герпес (ВПГ-1), РНК, грипп и цитомегаловирус человека (HCMV). Бисбензимидазолы разрабатываются в качестве агентов, связывающих малые канавки ДНК с противоопухолевой активностью, и могут действовать как лиганды к переходным металлам для моделирования биологических систем.

Поли-(N-фениленбензимидазол) – новый тип PBI (полибензимидазол), синтезированный из BisBI-O (бисбензимидазол) и дигалогеновых мономеров, участвующих в нуклеофильном ароматическом замещении. Поли(N-фениленбензимидазол) можно применять в протонпроводящих мембранах топливных элементов, при этом заменяя традиционные PBI, синтезированные из различных тетрааминов и дикарбоновых кислот в полифосфорной кислоте или реагенте Итона. На рисунке 1 показана схема синтеза поли(N-фениленбензимидазола).

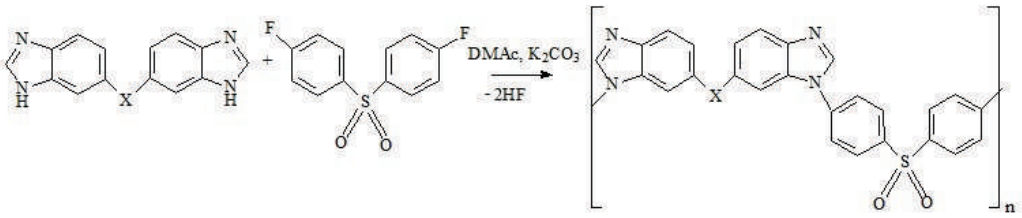


Рисунок 1. Схема синтеза поли-(N-фениленбензимидазола).

Электроспиннинг был продемонстрирован как простой метод получения наноразмерных полимерных волокон. Электроспиннингованные нановолокна нашли широкое применение в различных областях применения благодаря своим замечательным свойствам. Области применения: от катализа до защиты окружающей среды, сбора, преобразования, хранения энергии и биомедицины. Были исследованы каркасы на основе нановолокна для улучшения восстановления или регенерации различных типов тканей, включая нервы, кожу, сердце, кровеносные сосуды, опорно-двигательный аппарат и границы раздела тканей. Поли-(N-фениленбензимидазол) – полимер, подходящий для создания нановолокон. Таким образом, в работе изучены закономерности синтеза полимера и получения нановолокон и представлена разработка нановолокон из полимера, которые в дальнейшем могут применяться в медицине.

УДК 547.794.3

ПУТИ СИНТЕЗА ТИАЗОЛОТИАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ – ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ Р-ТИПА

Лолаева А.В.[1], Живчикова А.Н. [1,2], Аккуратов А.В.[1], Кузнецов И.Е.[1]

[1] ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН

[2] Сколковский институт науки и технологий

E-mail: alina.lolaewa@yandex.ru

Ключевые слова: сопряженные полимеры, тиазоло[5,4-d]тиазол, микроволновой синтез, полупроводники р-типа, органическая электроника.

Получен новый сопряженный полимер на основе тиазоло[5,4-d]тиазола посредством реакций кросс-сочетания Сузуки, Стилле, катализируемых палладием, и альтернативной реакцией конденсации с помощью микроволнового излучения из дикарбонильного прекурсора и дитиоксамида без использования катализатора (Рисунок 1). Показано, что синтез альтернативным способом является простым и эффективным подходом к созданию новых материалов с желаемыми оптоэлектронными и физико-химическими характеристиками. Метод, не катализируемый палладием, позволяет получить полимер, который в составе перовскитных солнечных батарей в качестве дырочно-транспортного материала обеспечивает характеристики, сопоставимые с полимерами, полученными классическими способами.

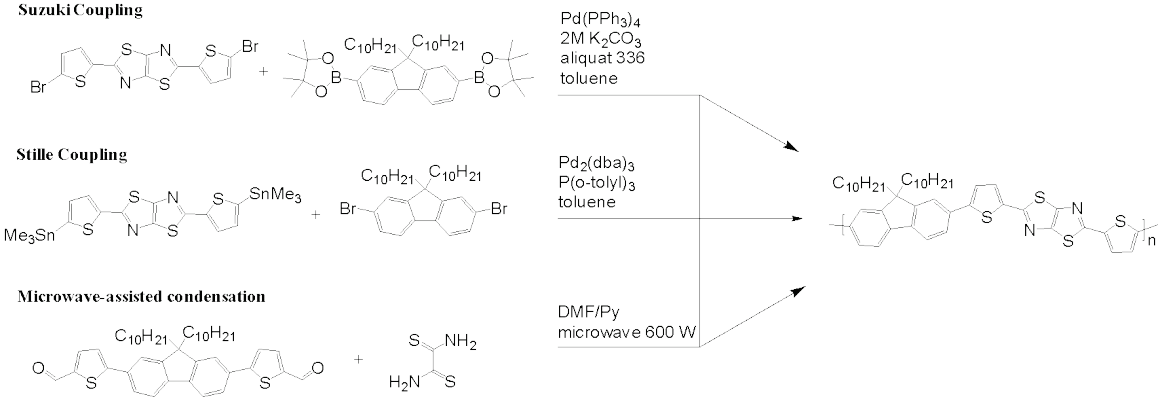


Рисунок 1. Пути синтеза сопряженного полимера на основе тиазоло[5,4-d]тиазола

Благодарность

Работа выполнена при поддержке фондом РНФ (грант № 22-73-00029).

УДК 541.64:539(2+199)

СТРУКТУРА НАНООРГАНИЗАЦИИ ТРОЙНОГО ФТОРСОПОЛИМЕРА

Лосев А.В., Соколова Л.В., Хрусталев А.Н.
МИРЭА - Российский технологический университет
E-mail: losevandrey95@mail.ru

Ключевые слова: наноорганизация, нанообразования, фторсополимер.

Во время синтеза высокомолекулярных соединений формируется их наноорганизация в той или иной степени в зависимости от условий его проведения и химического строения макромолекул, которая вмещает упорядоченно построенные образования и соединяющие их проходные цепи. Наноорганизация имеет термодинамическую природу и перестраивается с четкой температурной периодичностью вы температуры стеклования не зависимо от их химического строения.

В тройном фторсополимере (ВДФ/ГФП/ПФАВЭ), не способном к кристаллизации, обнаружены упорядоченные образования размером 2 нм со средними межплоскостными расстояниями 5.1 Å, о которых свидетельствует интенсивный рефлекс с максимумом при 2θ = 17° (рис. 1б). С проявлением фазового перехода при 170°С в нем сформировались два новых вида нанообразований с межплоскостными расстояниями 7.14 и 3.55 Å, содержание которых увеличивается с ростом продолжительности нагревания (рис 1б, кр. 2−4) а их размер изменяется неодинаково. Об этом свидетельствуют два новых рефлекса проявившихся на его дифрактограммах. Присутствие интенсивных рефлексов на дифрактограммах свидетельствует о том, что нанообразования характеризуются дальним порядком, имеют выраженную четкую фазовую границу. Термограммы ДСК фторсодержащих сополимеров содержат множественные эндо- и экзотермические эффекты, содержание которых зависит не только от строения их макромолекул, но и предыстории образцов.

Важно, что терполимер находился при 120°С в вязкотекучем состоянии согласно дилатометрической кривой. Установлено, что переход сополимера в вязкотекучее состояние обусловлен распадом лишь той части упорядоченных образований размером 2 нм, которые формируют единую сетку в объеме терполимера. На это указывает существенное уменьшение интенсивности рефлекса с максимумом при 2θ = 17о во время нагревания (рис. 1а), содержание нанообразований размером 2 нм уменьшилось. Средние межплоскостные расстояния в последних уменьшились до 4.97 Å, а средние межмолекулярные расстояния в терполимере до 2.20 Å, поскольку максимумы основного рефлекса и аморфного гало сместились до 2θ =17.81 и 40.95о соответственно. Это означает, что степень упорядоченности наноорганизации терполимера возросла благодаря увеличению содержания упорядоченных образований небольшого размера, которые вносят вклад в аморфное гало.

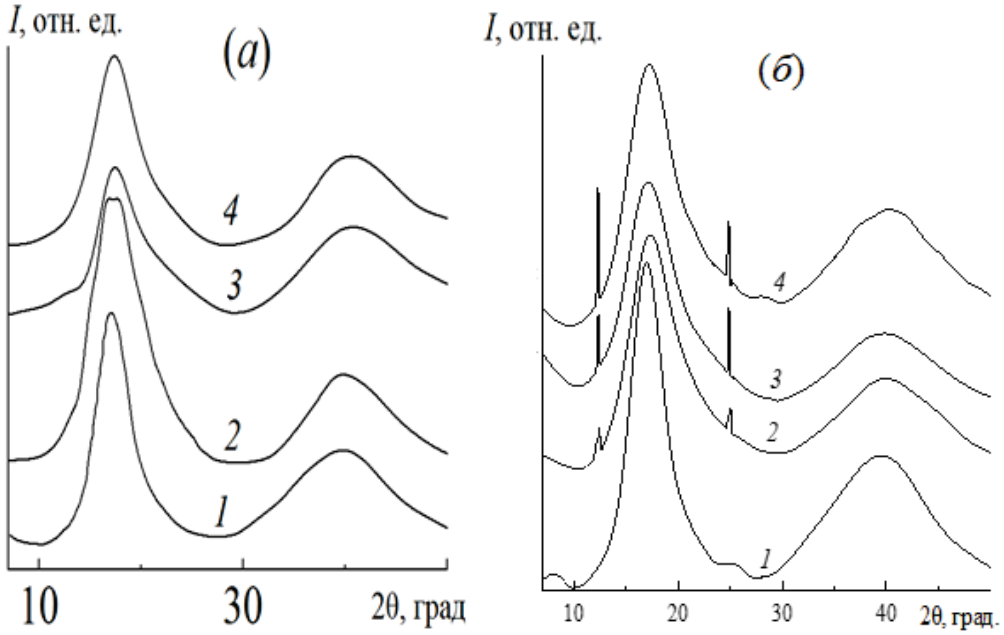


Рисунок 1. Дифрактограммы терполимера (1) после нагревания при 120 (а) и 170°С (б) в течение 20 (2), 45 (3) и 90 мин (4)

УДК 678.016

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА ДЛЯ АРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИТНОГО ШПУНТА

Лукачевская И.Г.[1], Лебедев М.П.[2], Кычкин А.К.[1]

[1] Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова

[2] Якутский научный центр СО РАН

E-mail: mirkin1611@gmail.com

Ключевые слова: базальтопластик, стеклопластик, композитный шпунт, климатическое старение, прочность.

В работе исследовано применение базальтового волокна в качестве армирующего материала для композитного шпунта. Проведен сравнительный анализ прочностных свойств базальтопластика (БП) и стеклопластика (СП). После 2 лет экспозиции на открытых стендах в г. Якутске, характеризуемом экстремально холодным климатом, коэффициенты сохраняемости механических свойств образцов увеличились (kR БП=1,11, kR СП = 1,22). После 4 лет экспонирования коэффициенты сохраняемости предела прочности при растяжении у пластиков одинаковые, значения коэффициента сохраняемости предела прочности при изгибе у образцов БП выше, чем у СП на 20%. После пребывания в среде воды с различным pH в течение 70 дней, прочностные характеристики образцов БП претерпели незначительные изменения в отличие от СП, где значение предела прочности при растяжении в речной воде снизилось на 5,1%, а в морской воде на 7,6%. Разработано базальтопластиковое шпунтовое ограждение, полученное методом инфузии, обладающее комплексом эксплуатационных свойств и отвечающее требованиям, удельные показатели которого превышают данные показатели аналогов из стали, стекловолокна и ПВХ.

УДК 541.135.4; 546.865.31

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПРОТОНПРОВОДЯЩИМ МЕЖФАЗНЫМ СЛОЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУРЬМЯНЫХ КИСЛОТ

Лупицкая Ю.А., Захарьевич Д.А., Ряшенцев Д.С., Филоненко Е.М., Ярошенко Ф.А.
Челябинский государственный университет
E-mail: lupitskaya@gmail.com

Ключевые слова: гетерогенные системы, полисурьмяная кислота, гидрофосфаты металлов, развитая межфазная граница, композиционные ионообменные мембраны, электрохимические устройства.

В настоящее время актуальным направлением исследований в области водородной энергетики является разработка низко- и среднетемпературных топливных элементов с целью их практического применения в качестве альтернативы традиционным источникам тока. В этой связи научный интерес представляет поиск новых функциональных материалов, обладающих ионообменными свойствами, селективностью к различным ионам и высокой протонной проводимостью при низких температурах.

Полисурьмяная кислота (ПСК) и соединения на ее основе представляют особый интерес как перспективные ионообменные материалы, которые могут найти практическое применение в качестве низко- и среднетемпературных композиционных ионообменных мембран. Однако, несмотря на большое количество поисковых исследований в области разработки низкотемпературных протонных проводников, за последнее двадцатилетие не было выявлено новых однофазных неорганических материалов, способных работать в составе электрохимических устройств в широких диапазонах внешних условий. В последнее время внимание исследователей привлекли композиционные материалы, одним из компонентов которых является протонный проводник, помещенный в матрицу, обеспечивающую стабильность его химического (фазового состава) и/или выступающую в роли донора различных дефектов. Первые же исследования показали не только перспективность такого подхода, но и поставили ряд вопросов, касающихся механизма увеличения проводимости и способов управления ею. В этой связи цель настоящей работы заключается в синтезе нового класса протонпроводящих материалов в виде композитов с высокопроводящим межфазным слоем (интерфейсом), содержащим повышенную концентрацию подвижных носителей заряда за счет поверхностной химической реакции между компонентами композита. Одним из известных способов получения таких соединений является метод соосаждения из растворов. В данной работе композиционные материалы (полисурьмяная кислота (ПСК) - дигидрофосфат щелочного металла (NaDP)) были получены путем осаждения растворимого гидрофосфата на поверхность нерастворимой твердой кислоты.

Анализ проведенных комплексных физико-химических исследований для широкого набора составов композита с участием гидрофосфатов щелочных металлов и производных полисурьмяной кислоты показал, что протонный транспорт в структуре ПСК (пространственная группа *Fd*-3*m*) состава $Sb_2O_5\ nH_2O$ и ее производных осуществляется по механизму Гроттуса и зависит от степени гидратации n. В частности, при (n = 2) наблюдается низкая протонная проводимость вследствие того, что транспорт протонов реализуется по длинной водородной связи между ионами кислорода сурьмяно-кислородного каркаса кристаллической решетки ПСК с высоким потенциальным барьером. С ростом n до 3 происходит заполнение полостей каркаса молекулами воды, которые принимают участие в переносе протона и обусловливают значения проводимости до 10^{-3} См/см при комнатной температуре. При больших значениях n (до 5 при 100% влажности и комнатной температуре) проводимость осуществляется по поверхности частиц ПСК и может достигать 0,1 См/см, механизм подобен механизму переноса протонов в гетерополикислотах.

Установлено, что в композиционных материалах на основе ПСК, полученных путем осаждения дигидрофосфатов натрия и калия на поверхность частиц ПСК, наблюдается максимум протонной проводимости при содержании фосфата 10-15 (об.%), значение которой при комнатной температуре для состава ПСК/NaDP с объемной долей фосфата 12% достигает 0,05 См/см.

Кроме того, в докладе приводится обсуждение способов получения таких композитов, условий образования поверхностного граничного слоя (интерфейса), обогащенного подвижными носителями заряда вследствие ионного обмена между компонентами композита и влияния примесных элементов, входящих в состав полисурьмяных кислот, на свойства композиционного материала.

Благодарности
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-23-00140).

УДК 691.175.5/.8

ЭЛЕКТРОАКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ АКТУАТОРЫ

Максимкин А.В.[1], Дайюб Т.[1], Ларионов Д.И.[1], Филиппова О.В.[1], Горина А.В.[1], Батракова И.А.[1]
[1] Первый МГМУ им. И.М. Сеченова
E-mail:Aleksey_maksimkin@mail.ru

Ключевые слова: полимерные актуаторы, электроактивные полимеры, эластомеры, полимерные гели.

Для создания мягких роботов, бионических протезов, мягких экзоскелетов, различных массажеров для реабилитационной медицины и др. необходимо использование новых типов актуаторов, способных имитировать движения биологических мышц, обладающих малым весом, отсутствием инерционности и бесшумностью работы. Для решения существующих задач наилучшим образом подходят полимерные бионические актуаторы, которые могут контролируемо менять свои геометрические размеры и совершать полезную работу под действием внешнего раздражителя. В зависимости от природы полимерной матрицы актуаторы могут реагировать на изменение температуры, света, электрического тока, электрического или электромагнитного полей и др. Бионические актуаторы на основе электроактивных полимеров способны генерировать довольно большие деформации, которые могут достигать 400%, обладают высокой скоростью срабатывания до 1000 Гц и высоким КПД. В работе приведены результаты исследований электроактивных полимерных актуаторов двух типов: актуаторы на основе диэлектрических акриловых эластомеров и полимерных гидрогелей с ионной проводимостью. Актуаторы на основе акриловых эластомеров работают за счет накопления на поверхности эластомерной пленки разноименно заряженных зарядов от источника постоянного тока, которые под действием силы Кулона создают электростатическое давление, которое деформирует эластомер. Ионно-полимерные актуаторы работают за счет миграции ионов в полимерной матрице под действием наведенной разности потенциалов. За счет миграции ионов происходит набухание полимерной матрицы в одном направлении и усадка в другом. В работе рассмотрены основные механизмы работы, способы получения, функциональные свойства и потенциальные области применения бионических актуаторов на основе электроактивных полимеров.

Благодарность
Работа выполнена в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (соглашение № 075-15-2023-377 от 20.02.2023).

УДК 677.494.6

КАРБОНИЗОВАННЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Малахов С.Н., Шепелев А.Д., Тенчурин Т.Х., Мамагулашвили В.Г., Крашенинников С.В., Чвалун С.Н.

Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт"
E-mail: s.malakhov@mail.ru

Ключевые слова: электроформование, нетканый материал, фенолформальдегидные смолы, углеродные волокна.

Нетканые материалы, получаемые методом электроформования, находят свое применение в различных сферах науки и техники – от фильтрации аэрозолей до получения тканеинженерных конструкций. Одно из направлений, в которых подобные материалы могут быть использованы – электроды для топливных элементов (в т.ч. биотопливных элементов). Материал для электрода должен обладать достаточной проводимостью, в связи с чем их традиционно делают из металлов или графита. В свою очередь, волокнистые электропроводящие материалы, получаемые методом электроформования, обладают рядом преимуществ – в первую очередь, высокой удельной поверхностью, которая может достигать 1500 $м^2$/г. При этом, требуемая электрическая проводимость подобных материалов может быть достигнута рядом способов: введением в непроводящую полимерную матрицу проводящих наполнителей (сажа, углеродные нанотрубки, частицы металлов и т.д.), использованием полимеров, обладающих собственной электропроводностью (политиофены, полианилин и др.), либо термической пост-обработкой (термоокислением, карбонизацией, графитацией) с получением углеродных высокопористых материалов. В качестве прекурсоров для получения углеродных волокон могут быть использованы гомо- и сополимеры на основе акрилонитрила, пеки, производные целлюлозы, а также ряд других материалов.

В данной работе получены и охарактеризованы нетканые микроволокнистые материалы-прекурсоры на основе фенолформальдегидных смол, которые подвергали термообработке при температурах до 1200°C для формирования углеродных волокон. Методом электронной микроскопии было установлено, что получаемые материалы-прекурсоры состоят из волокон в форме лент средней шириной 3,3 мкм и толщиной 0,8 мкм, их плотность упаковки составляет около 10%. В процессе термической обработки плотность упаковки волокон в материале возрастает, а их ширина – уменьшается, а. Так, после первичного термического окисления она составляет 2,2 мкм, а после дальнейшей карбонизации при 1200°C снижается до 1,3 мкм. Изменения состава и структуры материала на каждом этапе исследовали при помощи методов ИК- и КР-спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа. Обнаружено, что физико-механические характеристики материалов снижаются после термостабилизации, но возрастают после карбонизации. Характеристики конечных полученных углеродных материалов (электрическая проводимость, морфология, физико-механические характкристики) позволяют использовать их для создания электродов портативных биотопливных элементов.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение 075-15-2023-324) с использованием оборудования ресурсных центров НИЦ «Курчатовский институт».

УДК 539.231

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИАНИЛИНА И ТЕТРААНИЛИНА В МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЯХ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ

Малахова Ю.Н.[1,2], Бартенева В.М.[2], Ступников А.А.[1], Ягудаева Е.Ю.[3], Зубов В.П.[2,3]

[1]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

[2]МИРЭА – Российский технологический университет

[3]Институт биоорганической химии им. акад. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН

E-mail: j.malakhova@mail.ru

Ключевые слова: полианилин, тетраанилин, ленгмюровский слой, структурообразование.

Электропроводящие полианилин и его олигомерный структурно-химический аналог тетраанилин благодаря термической и химической стабильности, способности вступать в окислительно-восстановительные реакции и относительно высокой проводимости применяют при создании изделий и устройств органической электроники. Однако в процессе полимеризации анилина формируется островковая супрамолекулярная структура его олигомеров, приводящая к получению полианилина с чередующимися аморфной и кристаллической фазами, дефектными участками, соотношение которых варьируется от синтеза к синтезу, что значительно усложняет понимание механизмов электронной проводимости. Электропроводящие олигомеры лишены таких недостатков высокомолекулярных полимеров, как широкое молекулярно-массовое распределение, наличие межмолекулярных сшивок и побочных продуктов, частичная кристалличность, зависящих от условий синтеза и приводящих к ограниченной растворимости, сложности контроля морфологии и электрофизических характеристик тонкопленочных покрытий и композитов.

Одним из методов формирования тонкопленочных покрытий контролируемой толщины и структуры является перенос на твердые подложки предварительно сформированных на поверхности жидкости ленгмюровских слоев. Формирование ленгмюровского монослоя на поверхности раздела жидкость-воздух происходит после растекания низкоконцентрированного раствора нерастворимых амфифильных веществ и испарения органического растворителя. Структурообразование вещества в ленгмюровском монослое можно охарактеризовать при использовании методов измерения поверхностного давления, поверхностного потенциала, реологических исследований, спектроскопии в различных диапазонах, эллипсометрии, брюстеровской и флуоресцентной микроскопии, генерации второй гармоники и суммарной частоты, рентгеновской и нейтронной рефлектометрии, рентгеновского рассеяния в скользящих углах отражения. Рентгеновские методы исследования монослоев и тонких пленок при различных степенях сжатия позволяют сканировать структуру материала по толщине ленгмюровского слоя за счет комбинации отражения, поглощения и глубины проникновения рентгеновского пучка.

Исследование структурообразования электропроводящего полимера полианилина и его олигомерного структурно-химического аналога электропроводящего тетраанилина в формах эмеральдиновых основания и соли в ленгмюровских слоях было проведено комплексом методом измерения поверхностного давления, поверхностного потенциала, брюстеровской микроскопии, рентгеновской дифракции под скользящим углом с использованием источника синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов».

В результате исследования выявлено, что параметры коллапса ленгмюровских слоев как поли-, так и тетраанилина сильно зависят от протонирования соляной и камфорсульфоновой кислотами соответственно, обуславливающего кислотно-основный переход между формами эмеральдиновых основания и соли. Упругость и морфология ленгмюровских слоев поли- и тетраанилина позволяют предположить их формирование и деформацию в двумерном конденсированном состоянии независимо от формы эмеральдиновых оснований или солей. При одинаковом поверхностном давлении 15 мН·м$^{-1}$ эмеральдиновое основание полианилина формирует тонкий слой с частичным соответствием решетке ЭО-II в области низкоинтенсивного рефлекса и аморфным гало, тогда как тетраанилина – кристаллический, с четырьмя разделенными рефлексами в области высокоинтенсивного рефлекса решетки ЭО-II. Обратная картина наблюдается в результате исследования протонированных форм эмеральдиновых солей при поверхностном давлении 15 мН·м$^{-1}$: полианилин формирует кристаллическую тонкую пленку с рефлексами, соответствующими решетке ЭС-I, тогда как тетраанилин – аморфный ленгмюровский слой.

Благодарность

Результаты получены при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства (Соглашение №075-15-2023-324).

Работа частично выполнена на оборудовании РЦ ОГМ НИЦ «Курчатовский институт».

УДК 544.41:544.342-13

ЙОДОФОРСОДЕРЖАЩИЕ НИТИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

Малык Б.В.[1], **Хавпачев М.А.**[2]
[1]*МИРЭА - Российский технологический университет*
[2]*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН*
E-mail: bogdanamalyk@yandex.ru

Ключевые слова: крейзинг, полилактид, волокна, поливиниловый спирт, йод, йодофоры.

В настоящее время одним из самых перспективных биоразлагаемых полимеров является полилактид (ПЛ) – термопластичный, биосовместимый сложный полиэфир алифатического ряда, получаемый из ежегодно возобновляемых ресурсов (кукуруза, рис, сахарный тростник и др.). ПЛ находит широкое применение для разработки различных изделий биомедицинского назначения и упаковочных материалов. Однако полимеру присущи и некоторые недостатки, а именно, хрупкость (максимальные разрывные удлинения не превышают 30-35%) и длительный срок разложения (~2 года в зависимости от молекулярной массы, степени кристалличности и др. параметров). Таким образом, разработка подходов к созданию функциональных материалов на основе полилактида с контролируемыми сроками разложения является актуальной задачей. Наиболее перспективный подход к регулированию скорости разложения – введение в полимерную матрицу добавок, ускоряющих деструкцию.

В данной работе для получения волокон ПЛ с варьируемыми сроками разложения предложено применять йодофоры в качестве функциональных добавок. Йодофоры – это комплексы йода с различными синтетическими (поливиниловый спирт, поливинилпирролидон и др.) и природными (крахмал, хитозан и др.) полимерами. Они проявляют антибактериальную активность благодаря пролонгированному выделению из комплекса свободного йода, который вдобавок, как было обнаружено ранее, может ускорять разложение ПЛ.

Для формирования комплекса из биосовместимого поливинилового спирта (ПВС) и йода (антисептический препарат «Йодинол») в объеме волокон ПЛ (4032D “Nature Works”, молекулярная масса M_w 137 кДа, дисперсность 1.97) в работе использовали метод крейзинга. Крейзинг – процесс образования упорядоченных фибриллярно-пористых структур при ориентационной вытяжке полимерных материалов (пленок или волокон) в адсорбционно-активных жидких средах. Процесс проводили в два этапа. На первом этапе волокна ПЛ с крейзами (степень деформации 100%) выдерживали в 5%-ном водном растворе ПВС в течение 3 ч для введения полимерного компонента. В этих условиях в волокна проникает 7-10 мас.% ПВС. Затем, образцы в растянутом состоянии переносили в концентрированный этанольный раствор йода (с добавкой йодида калия) и дотягивали их в этом растворе до степени деформации 600-700% (рис. 1).

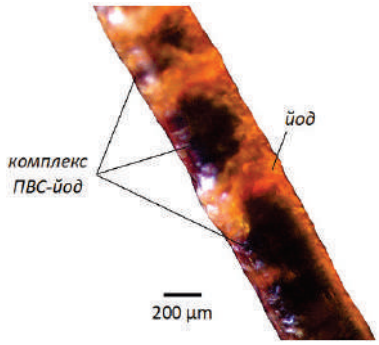


Рисунок 1. Оптическая микрофотография волокна ПЛ, содержащего комплекс ПВС-йод

Установлено, что формирование комплекса в объеме полиэфирных волокон происходит не мгновенно, а спустя 3-5 дней с момента получения.

Особенности гидролитической деструкции волокон ПЛ, содержащих йодофор, исследовали в натрий-фосфатном буфере PBS при 37°C (10 мМ Na_2HPO_4 + 0.15 М NaCl; pH 7.4). Обнаружено, что по мере выдерживания таких нитей в буфере происходит постепенное вымывание «несвязанного» йода с сохранением тёмных участков с комплексом к концу 4 недели гидролиза. Таким образом, ПВС, локализованный в матрице ПЛ, довольно прочно удерживает йод. Предполагается, что дальнейшее варьирование содержания ПВС в волокнах ПЛ позволит получать биоактивные нити с прогнозируемыми сроками разложения за счет изменения в них соотношения «свободный йод-связанный йод».

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, тема FFSM-2021-0006.

УДК 547-326

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ И БЛОКСОПОЛИМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ-ПОЛИТЕТРАМЕТИЛЕНОКСИДА

Мамхегов Р.М., Мурзаканова М.М., Байказиев А.Э., Курданова Ж.И., Шахмурзова К.Т., Балагова М.З., Хаширова С.Ю.

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

E-mail: mamheg@bk.ru

Ключевые слова: статистические сополимеры, блоксополимеры, этерификация, поликонденсация, синтез, полиэтилентерефталат, политетраметиленоксид.

В данной статье описывается синтез статистических и блоксополимеров полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с использованием политетраметиленоксида (ПТМО) с молекулярной массой 2000 двумя различными способами сополимеризации. Проведены исследования по синтезу сополимеров путем варьирования концентрации вводимого ПТМО от 10-80 масс. % и способа его введения. Показано, что при одинаковой степени конверсии исходных мономеров ПЭТФ при взаимодействии с разными концентрациями сомономера ПТМО получены отличающиеся по структуре сополимеры.

Исследование статистических сополимеров методом кислотно-основного титрования показало, что практически все полученные сополимеры ПЭТФ/ПТМО характеризуются высокими значениями по числу концевых карбоксильных групп. Видимо, введение ПТМО в реакционную среду на стадии этерификации приводит к хаотическому взаимодействию остатков карбоксильной и гидроксильной групп, что может сопровождаться протеканием различных нежелательных побочных реакций, замедляющих ход основного реакционного процесса.

Напротив, введение ПТМО на второй стадии процесса – в начале сополиконденсации благоприятно сказывается на значениях числа карбоксильных групп, т.е. блоксополимеры более упорядочены (организованы) в пространстве и количество свободных СООН групп в таких структурах не значительно. Можно отметить, что увеличение содержание ПТМО в сополимерах приводит к снижению приведенной вязкости. Данный эффект связан с тем, что, во-первых, молекулы ПТМО являются менее реакционноспособными, во-вторых, по мере увеличения содержания ПТМО наблюдается образованию более высокоорганизованной разделенной фазы, а жесткие цепи олигоэтилентерефталата проявляют тенденцию к кристаллизации в отдельной фазе вместо смешивания с сегментами ПТМО.

Методом турбидиметрического титрования было изучено молекулярно-массовое распределение сополимеров, что показало неоднородность полученных структур, характеризующиеся высокой полидисперсностью. Существование в этих сополимерах гетерофазной структуры, видно было и на кривых ДСК, синтезированные статистические сополимеры характеризуются двумя пиками плавления, что подтверждает неоднородность синтезированных сополимеров. С увеличением содержания ПТМО наблюдалось снижение температуры плавления.

Исследование механических свойств статистических сополимеров показали, что с увеличением содержания ПТМО происходит равномерное снижение жесткости и прочности. Увеличение числа гибких алифатических звеньев в полимерной цепи приводит к снижению модуля упругости. При введении 10 % ПТМО сохраняются довольно близкие к гомополимеру ПЭТФ упруго-прочностные свойства, однако при этом критически теряется пластичность, что выражается в снижении ударной вязкости без надреза и относительного удлинения при разрыве. Наиболее привлекательным сочетанием механических свойств обладает сополимер с содержанием 40 % ПТМО. Данный материал, являясь низкомодульным, имеет достаточно высокую прочность и характеризуется хорошими относительным удлинением при разрыве и ударной вязкостью. В отличие от других составов, для данного сополимера не наблюдается хрупкого разрушения при деформировании.

Исследование блок-сополимеров ПЭТФ/ПТМО показывает аналогичный характер изменения механических свойств, как и в случае статистических сополимеров: с увеличением содержания сомономера происходит снижение прочности и модуля упругости как при изгибе, так и при растяжении. Для блоксополимера с содержанием 10 % ПТМО наблюдается резкое снижение ударной вязкости и относительного удлинения, но в отличие от последнего, прочность сохраняется на более высоком уровне. Дальнейшее повышение содержания ПТМО до 30 % приводит к очень резкому снижению прочности, однако вновь материал показывает небольшое пластическое течение и хорошее относительное удлинение.

УДК 620.3

ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ НАНОМЕМБРАН ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Манахов А.М.[1], Рыбкин Я.А.[1], Альджурид Н.В.[2], Альгунами Ф.И.[2]

[1] ООО «Арамко Инновейшенз» (Московский исследовательский центр)

[2] Национальная нефтяная компания Саудовской Аравии (Сауди Арамко)

E-mail: anton.manakhov@aramcoinnovations.com

Ключевые слова: нановолокна, очистка воды, отходы, попутно-добываемая вода, СЭМ, нефть.

Устойчивое развитие современного общества ведет к увеличению потребления энергии, что увеличивает количество добываемой нефти. При этом с каждым годом стремительно возрастает значение всех экологических проблем. Сосредоточение внимания на возобновляемых источниках энергии имеет решающее значение по целому ряду причин, но также важно совершенствовать и максимально использовать технологии существующих производителей энергии. Нефтегазовая промышленность должна изменить свою практику, чтобы внедрить более устойчивые методы энергосбережения, повторного использования неочищенных сточных вод и химической переработки.

Пластовая вода является основным видом отходов в нефтегазовой отрасли, особенно для скважин, находящихся в эксплуатации длительное время. В процессе добычи производится все больше и больше попутно-добываемой воды. В зависимости от местоположения, глубины пласта, способов добычи нефти и возраста нефтедобывающих скважин это количество может достигать сотен тонн в сутки и более. Несмотря на то, что состав таких вод может значительно различаться в зависимости от страны, стандарты, регулирующие утилизацию попутно-добываемой воды, являются очень строгими. Региональная организация по защите морской среды (ROPME) опубликовала несколько региональных соглашений, регулирующих буровые работы в Персидском заливе. В соответствии с политикой ROPME в отношении загрязнения морской среды в результате разведки и разработки континентального шельфа, никакие отходы бурения не должны превышать 40 частей на миллион (частей на миллион), а сточные воды должны содержать менее 15 частей на миллион нефти.

Несмотря на то, что части генерируемой воды сложны, их обычно можно разделить на органическую и неорганическую части. Некоторые из этих веществ представляют собой растворенные и диспергированные масла, смазки, тяжелые металлы, радионуклиды, химикаты для обработки, твердые вещества пласта, соли, растворенные газы, отложения, воски, микробы и растворенный кислород. Ежедневно нефтегазовая промышленность производит большое количество воды, и значительная часть этой воды сбрасывается в окружающую среду. Забота об окружающей среде, политика устойчивого развития и подход с нулевым сбросом жидкости стимулировали исследования в области очистки пластовой воды.

Мембраны из нановолокнистого полистирола, использованные в этом исследовании, были изготовлены из отходов пенопласта (полистирольного мусора). Отходы полистирола собирались и растворялись в органических растворителях. Затем из раствора полистирола получали полимерные наномембраны с помощью процесса электроформования. Для создания нановолокнистых мембран одинакового размера морфологии, размеров пор, параметры, процесса электроформования тщательно регулировались и оптимизировались путем изменения концентрации полистирола, типа растворителяб скорости подачи раствора и электрического напряжения.

Разделение смеси вода/углеводород оценивали, используя соотношение вода/гексан 1:1. Для простоты воду подкрасили водорастворимым красителем. В качестве испытательного образца мембрана из нановолокнистого полистирола была помещена на сетку из нержавеющей стали. Смесь вода/гексан была успешно разделена, и в отделенном жидком гексане не было обнаружено воды. Вся окрашенная вода осталась на верхней стороне (внутри фильтра). В результате простой лабораторный тест продемонстрировал практичность этой стратегии.

УДК 621.763:620.93:546.26

ГАЗОДИФФУЗИОННЫЕ СЛОИ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОД-ФТОРОПЛАСТОВЫХ КОМПОЗИТОВ

Марценюк В.В., Вилачева Ю.Ю., Грозова Н.А., Пименова А.В., Лысенко А.А.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

E-mail: marcenykvv@suitd.ru

Ключевые слова: водородная энергетика, топливный элемент, газодиффузионный слой, фторопласт, композиционный материал, углерод-фторопластовый композит.

Водородная энергетика является альтернативным и надежным источником энергии в сравнении с традиционными (двигатели внутреннего сгорания, электродвигатели, солнечная и ядерная энергетика и т.д.). Однако, до сих пор существует множество препятствий, не позволяющих широко и повсеместно использовать водородные топливные элементы, главным из которых является их дороговизна. Высокая стоимость топливных элементов обусловлена стоимостью их составных компонентов, самыми важными из которых являются: протонообменная мембрана, платиновый каталитический слой и газодиффузионный слой. В сумме, эти три компонента, составляют более 80 % стоимости топливного элемента, а значит, разрабатывая энерго- и ресурсосберегающих технологии получения данных компонентов можно снизить конечную стоимость топливного элемента. В связи с этим, целью настоящей работы является получение газодиффузионных слоев для топливных элементов по упрощенной технологии в виде углерод-фторопластовых композиционных материалов.

Как известно, газодиффузионные слои в топливном элементе выполняют следующие функции: контролируют перенос реагентов к каталитическим слоям и отводят побочный продукт (вода) от них; обеспечивают проводимость электронов между слоями катализатора и потоками реагентов; осуществляют транспортировку воды для поддержания водного баланса (влажности); распределяют реагенты равномерно по слоям катализатора. Поэтому к газодиффузионным слоям предъявляют много требований: толщина 100-300 мкм; пористость более 60 %; хемостойкость и инертность материала; гидрофобность - краевой угол смачивания более 120^{O}; электрическое сопротивление менее 50 мОм·см. Всем этим требованиям удовлетворяют углеродные композиционные материалы, на основе которых газодиффузионные слои могут быть выполнены как в виде углерод-углеродных композитов, так и в виде углерод-полимерных композитов. Газодиффузионные слои в виде углерод-углеродных композитов получают путём пропитки углеродных основ (тканей или нетканых материалов) реактопластичным связующим с высоким выходом по углероду, с последующим прессованием и отверждением, карбонизацией и графитацией. Изготовление газодиффузионных слоев в виде углерод-полимерных композитов позволяет исключить стадии высокотемпературной термообработки (карбонизация и графитация), а в качестве полимерного связующего использовать фторполимеры, которые придают высокую гидрофобность углеродным волокнистым материалам, что тем самым снизит материалоёмкость технологии, и, как следствие, стоимость получаемых газодиффузионных слоев.

Технология газодиффузионных слоев в виде углерод-полимерных композитов заключается в следующем: углеродную основу (ткань, нетканый материал или бумагу) пропитывают раствором или суспензией фторопласта и прессуют, и получившийся препрег сушат на воздухе при 20 ^{o}C, а затем при 105 С. После сушки углерод-фторопластовый препрег подвергают термообработке. Для плавких фторполимеров при температуре, выше температуры плавления, а для условно плавких фторполимеров, наносимых из суспензий, при температурах 300^{o}C для удаления поверхностно-активных веществ, и при 370^{o}C для спекания частиц. После стадии термообработки получается готовый газодиффузионный слой, удовлетворяющий вышеназванным требованиям.

В настоящем исследовании были использованы углеродные волокнистые основы в виде тканей, нетканых материалов и бумаг. Углеродные ткани малого текса и нетканые материалы толщиной до 300 мкм использовали из углеродных волокон, изготовленных из гидратцеллюлозных волокон. Углеродные бумаги изготавливали методом аэродинамического формования из углеродных волокон, из различных волокон-прекурсоров: полиакрилонитрильного, гидратцеллюлозного и полиоксадиазольного, что, соответственно, влияет на конечные характеристики газодиффузионных слоев.

Изготовленные по описанной технологии газодиффузионные слои были испытаны в топливной ячейке в сравнении с импортным аналогом Freudenberg H23C3. Испытания показали, что разработанные газодиффузионные слои по вырабатываемой мощности топливной ячейкой уступают на 15%. Это связано с тем, что полное внутреннее электрическое сопротивление топливной ячейки с углерод-фторопластовым газодиффузионным слоем выше на 20%, что обусловлено контактным сопротивлением между газодиффузионным слоем и каталическим слоем.

УДК 544.25

ПОЛУЧЕНИЕ ВЕЗИКУЛ НА ОСНОВЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ И АМФИФИЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ

Марясевская А.В.[1,2], Баринов Н.А.[3], Клинов Д.В.[3], Морозова О.В.[3], Анохин Д.В.[1,2,3], Иванов Д.А.[1,2,3]

[1] *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН*

[2] *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»*

[3] *Научно-технологический университет «Сириус»*

E-mail: alina.maryasevskaya@yandex.ru

Ключевые слова: супрамолекулярные комплексы, самоорганизация, клинообразные лиганды, полимерные везикулы

Полимерные цепи и низкомолекулярные лиганды в случае их комплексования образуют гребнеобразные супрамолекулы, способные к самосборке на нанометровой шкале. Из-за несовместимости между полимером и неполярной частью лиганда эти комплексы образуют микрофазово-разделенную морфологию, и чаще всего получаются смектические структуры, в которых чередуются слои лигандов и полимеров.

Некоторые члены нашей группы ранее сообщали о получении нового класса клиновидных амфифильных сульфонатов, способных образовывать термотропные колончатые мезофазы в объеме. В этой работе мы объединили способность к самоорганизации клиновидных сульфокислот и комплексообразование лиганда и полиоснования для создания нового класса макромолекулярных материалов.

В данной работе были проведены исследования комплексообразования полимерных цепей низкомолекулярными амфифилами для получения наноструктурированных макромолекулярных материалов. Было исследовано два типа комплексов. Первый состоит из амфифильных лигандов с сульфокислотой в фокальной точке и блок-сополимера, второй тип образован из аминсодержащего амфифильного лиганда и нуклеиновых кислот. Был проведен анализ строения и свойств комплексов, получены везикулы на их основе и изучено проникновение везикул в клетки HeLa.

Исследования показали, что комплексообразование полиэлектролитов низкомолекулярными амфифилами может быть успешно применено для получения наноструктурированных макромолекулярных материалов. Исследованные комплексы демонстрируют формирование ламеллярных структур и везикул, которые имеют потенциал для проникновения в клетки. Кроме того, результаты свидетельствуют о связывании данных комплексов с клетками HeLa, что открывает перспективы их использования в биомедицинских приложениях.

Благодарность:
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-73-30005).

УДК 547.7, 661.5, 691.175.2

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ГЛИКОЛУРИЛА ДЛЯ ИНИЦИИРОВАНИЯ БИОРАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛИЭФИРОВ

Масталыгина Е.Е.[1, 2], Алексанова Е.А.[1], Абушахманова З.Р.[1, 2], Хайдаров Б.Б.[1, 3], Попов А.А.[1, 2]

[1]Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова

[2]Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

3Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

E-mail: elena.mastalygina@rea.ru

Ключевые слова: биологическое разложение, полимерный композит, полиэфиры, гликолурил, 2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион.

Условно биоразлагаемые алифатические и ароматические сложные полиэфиры гидросикарбоновых кислот приобретают всё большую популярность в областях разработки материалов в коротким жизненным циклов. Ввиду своей нетоксичности, биосовместимости и способности биорезорбироваться в живом организме, наиболее актуально их применение для различных изделий биомедицинского назначения и упаковочных материалов. Среди биоразлагаемых полиэфиров особое внимание привлекают полиэфиры, такие как поли(молочная кислота) (ПЛА), поли(ε-капролактон) (ПКЛ), поли(бутилен адипат терефталат). Тем не менее, использование изделий из этих полимеров имеет некоторые ограничения, поскольку полимеры характеризуются довольно продолжительными сроками деградации (до 5-10 лет для изделий из чистого поли(L-лактида) (L-ПЛА) и до 4 лет – для ПКЛ). Поэтому разработка подходов к созданию материалов на основе биоразлагаемых полиэфиров с прогнозируемыми сроками разложения является актуальной задачей.

В работе проводилось исследование перспектив использования 2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-диона (гликолурила) в качестве добавки к полиэфирам, стимулирующей биологическое обрастание и последующее разложение полимеров в условиях микробиологически инокулированной среды. Гликолурил является представителем азабициклоалканов и представляет собой мелкодисперсный порошок кремового цвета. Несмотря на присутствие в спектре видимого света желтого оттенка, было показано, что гликолурил обладает высокой способностью к отражению видимого света (светлота составляет 94-97) и высокой белизной (индекс белизны по WISO 72,8) (спектроколориметр, координатный метод CIE, Color i5 X-Rite Incorporated). Причём, установлено, что гликолурил может выступать в роли оптического отбеливателя для полимерных материалов, обладающего способностью поглощать ультрафиолетовую составляющую солнечного света и преобразовывать полученную энергию в видимый свет, преимущественно в голубой или фиолетовой части спектра.

По результатам комплекса исследований было показано, что гликолурил характеризуется размером частиц 10-30 мкм (лазерный дифрактометр, Bettersizer ST) и преимущественно сферической формой (оптический микроскоп, Olympus BX3M-PSLED). Таким образом, он более мелкодисперсный, чем нативный крахмал или микрокристаллическая целлюлоза. Частицы имеют развитую удельную поверхность, поэтому могут быть использованы в роли носителя функциональных добавок. Причем, наличие в структуре акцепторной (атомы O) и донорной (атомы N–H) групп определяет возможность формирования водородных связей как внутримолекулярных, так и с функциональными группами полиэфиров. Обнаружена высокая термостабильность гликолурила в воздушной среде к воздействию высоких температур (до 270°C) (термический синхронный анализ, Mettler Toledo TGA/DSC3+), что обуславливает возможность компаундирования гликолурила с большинством термопластичных полимеров, в том числе с ПЛА.

Наиболее активными биодеструкторами полимерных материалов являются микроскопические грибы. Установлена более высокая способность биоассимиляции плесневыми грибами водных сред с гликолурилом по сравнению с нативным крахмалом (эксперимент по ГОСТ 9.048-89). Прирост биомассы мицелия культуры прирост биомассы плесневой культуры *Trichoderma viride* на гликолуриле спустя 28 суток культивирования составил 0,4 мас.% в расчёте от исходной массы образца. Амилодекстрин (нативный крахмал) характеризовался приростом биомассы 0,2 мас.%, что в 1,5-2 раза ниже, чем у гликолурила.

Благодарность:

Масталыгина Е.Е. и Абушахманова З.Р. выражают благодарность финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (МК-3573.2022.1.3, «Создание биоразлагаемых полимерных материалов для медицинских трубок на основе полимолочной кислоты и адипиновых производных»). Исследования выполнены с использованием оборудования Центров коллективного пользования РЭУ им. Г.В. Плеханова и ИБХФ РАН.

УДК 678

ПЕЧАТЬ ПОЛИМЕРНЫМИ ГРАНУЛАМИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КРУПНОГАБАРИТНОЙ ОСНАСТКИ

Матвеев Е.В., Ташкинова В.А. Захарова Е.С.
ООО «Ф2 Инновации»
E-mail: matveev@fdm2.com

Ключевые слова: FGF, аддитивные технологии, 3D печать, полимерные гранулы, высокотемпературная оснастка.

В промышленность сегодня повсеместно используются классические технологии изготовления оснастки для выкладки ПКМ (полимерных композиционных материалов), например, угле- и стеклоткани. Использование аддитивных технологий, а именно печать композиционными полимерными гранулами (FGF – fused granulated fabrication) уменьшает экономические и временные издержки до 12 раз, увеличивая скорость производства.

Технология печати оснастки была апробирована на оборудовании производства российской компании ООО «Ф2 Инновации» F2 Gigantry со шнековым экструдером с производительностью до 10 кг/ч, четырехзонной температурой нагрева гранул до 500°С и возможностью печати крупногабаритных изделий габаритами (ШВГ) 3500*1500*1800 мм. В качестве материала печати были использованы полимерные композиции на основе полиамида, полиэфира и полиэтилена с добавлением рубленого стекло- и углеволокна. Напечатанные изделия были подвергнуты постобработке с помощью фрезерного станка с ЧПУ для придания поверхности нужной шероховатости (Ra 1,6) и попадания в допуски, необходимые для изготовления оснастки под ПКМ.

Было выполнено сравнение свойств и скорости создания ремонтопригодной высокотехнологичной оснастки и оптимизации производства при изготовлении оснастки из металла и МДФ и с помощью аддитивных технологий. В рамках работы был проведен подбор материалов и температурных режимов печати для каждого вида оснастки: ХТС литье, ручное формование композитов, вакуумное формование композитов, вакуумная инфузия, формование с подачей смолы, формование в автоклаве. Ранее в зарубежных исследованиях уже были проведены попытки определения ресурса напечатанной оснастки. Так, пресс-формы из стекловолокна-акрилонитрилбутадиенстирола (ABS) выдержали более 10 итераций формования, прежде чем в отделке поверхности произошли какие-либо заметные изменения.

Оснастка из полимерных композиционных гранул имеет ряд преимуществ перед металлической: скорость производства, коррозионная стойкость, низкий коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР $8*10^{-6}K^{-1}$ - $15*10^{-6}K^{-1}$ -), возможность топологической оптимизации конструкции оснастки в процессе моделирования, что влияет на весовые характеристики, а возможность использования технологии печати под углом 45° для получения более стабильной геометрии готового изделия.

Также был рассчитан коэффициент использованного материала (КИМ) по формуле Ким=Мд/Мз, где Мд – масса детали, Мз – масса заготовки. При создании оснастки из металла КИМ составляет от 0,3 до 0,6, в то время как КИМ деталей, напечатанных из гранул, почти в 2 раза выше: от 0,75 до 0,9 в зависимости от геометрии детали.

Основываясь на этих результатах, формы для выкладки ПКМ, полученные путем гранульной печати (FGF) являются лучшей альтернативой для кратковременного производства оснастки для прототипирования или изготовления композитов в небольших объемах, с меньшими затратами и более быстрым сроком выполнения, обработанным алюминиевым или фанерным формам.

УДК 547.785.51

ПОЛУЧЕНИЕ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ТИОЛ-ЕНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛА

Матвеев З.А.[1], Холхоев Б.Ч.[1], Бардакова К.Н.[2,3], Никишина А.Н.[1,4], Ефремов Ю.М.[3], Тимашев П.С.[2,3], Бурдуковский В.Ф.[1]

[1] Байкальский институт природопользования СО РАН
[2] Институт фотонных технологий, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
[3] Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова
[4] Бурятский государственный университет им. Доржи Банзарова
E-mail: matveevzahar98@gmail.com

Ключевые слова: полибензимидазолы, 3D-печать, аддитивные технологии, фотополимерные композиции, УФ-отверждаемая печать, тиол-еновая реакция.

Одним из наиболее активно развивающихся направлений в аддитивных технологиях является фотополимерная 3D-печать. Она представляет собой создание детали путем наслоения материала за счет отверждения фоточувствительной смолы с помощью УФ-излучения. Выгодно отличает фотополимерную печать на фоне других технологий 3D-печати следующий ряд преимуществ: высокая точность печати, хорошие механические свойства изделий и простота постобработки. На сегодняшний день состав большинства коммерческих фотополимерных композиций основан на соединениях, содержащих (мет)акрилатные группы. Существенной проблемой таких фотополимерных композиций является ингибирование их полимеризации кислородом воздуха. Он препятствует распространению углеродных радикалов, что значительно замедляет стадию роста цепи. Альтернативным решением могут служить фотополимерные композиции, в основе которых лежит тиол-еновая полимеризация. Подобные тиол-еновые композиции, в отличии от упомянутых (мет)акрилатных систем, нечувствительны к присутствию влаги и кислорода воздуха. Однако существенным ограничением их использования являются низкие механические и термические характеристики получаемых изделий. Решение указанных проблем может заключаться в использовании в составе фотополимерных композиций ароматических полибензимидазо-лов, которые характеризуются превосходными эксплуатационными характеристиками.

Учитывая все вышеизложенное, в данной работе было предложено использовать в качестве полифункционального енового компонента фоточувствительных композиций N-аллил-функционализированного поли(2,2'-(*n*-оксидифенилен)-5,5'-дибензимидазол)а (АОПБИ), который был получен на первом этапе последовательным воздействием на поли 2,2’-(*n*-оксидифенилен)-5,5’-дибензимидазол (ОПБИ) сначала NaH, а затем аллилбромидом. В ^{1}H ЯМР-спектре синтезированного АОПБИ присутствуют сигналы при ~ 4.95 (–N–CH_2–), ~ 5.20 и ~ 6.00 м.д. (–CH=CH_2), подтверждающие наличие аллильных групп, в то время как, резонанс NH-групп бензимидазольных циклов исходного ОПБИ отсутствует. Данный факт свидетельствует о достижении 100%-ной степени модификации бензими-дазольных циклов аллильными группами.

На следующем этапе работы на основе синтезированного АОПБИ получены тиол-еновые фоточувствительные композиции. В качестве тиольных компонентов использовались тетракис(3-меркаптопропионат)пентаэритрит, этиленгликоль димеркаптоацетат и 1,3-димеркаптобензол. Для уменьшения усадки и повышения прочностных характеристик были использованы дополнительные кросслинкеры, такие как 1,3,5-триэтилакрилат изоцианурат и диакрилат этоксилированного *бис*-фенола А с M_n = 512. В каждую фотополимерную композицию добавлялись компоненты необходимые для успешной 3D-печати: Irgacure 819 – фотоинициатор, обеспечивающий инициирование тиол-еновой полимериизации на длине волны DLP 3D-принтера (405 нм), и гидрохинон – ингибитор фотополимеризации, повышающий точность печати. В качестве растворителя использовался N-метил-2-пирролидон.

Продемонстрировано, что на основе всех полученных композиций возможно формирование трехмерных структур с высоким пространственным разрешением. Согласно данным ТГА полученные материалы демонстрируют высокую термостойкость, которая составляет более 350°C в зависимости от состава композиции. Прочность на разрыв отвержденных материалов варьируется от 80 до 165 МПа. По данному показателю тиол-еновые материалы сравнимы или в некоторых случаях превосходят исходный ОПБИ. По данным ДМА температура стеклования сшитых полимеров находится в интервале от 140°C до 220°C. Таким образом, тиол-еновые материалы на основе АОПБИ демонстрируют высокую механическую прочность и термостойкость, что даёт предпосылки их возможного использования в широком спектре высокотехнологичных приложений.

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

УДК 547.639.5+541.64

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ НА ОСНОВЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Махмутова Л.И.[1], Шурпик Д.Н.[1], Кижняев В.Н.[2], Стойков И.И.[1, 3]

[1] Казанский (Приволжский) федеральный университет

[2] Иркутский государственный университет

[3] Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности

E-mail:lays_9393@mail.ru

Ключевые слова: макроциклы, пиллар[n]арены, поливинилтетразолы.

На сегодняшний день одной из актуальных задач фармацевтической химии являются методы внедрения наносистем в лечение различных заболеваний путем инкапсуляции лекарственных средств в биосовместимые полимерные матрицы. Подобные методы позволяют варьировать фармакокинетические свойства лекарственного и обеспечивают контролируемое действие препарата на очаг заболевания по сравнению с действием самого препарата. Полимерная оболочка защищает лекарство от повреждений и преждевременной биотрансформации. Однако полимерные системы обладают развитой пространственной структурой и слабыми рецепторными свойствами, которые затрудняют их контролируемое взаимодействие с лекарственными средствами. Весьма привлекательным для получения подобных систем является использование тетразолсодержащих полимеров, которые обладают ярко выраженной противовоспалительной активностью, способствуют свертыванию крови, ускоряют заживление ран. Следует отметить, что полимерные композиции на основе поливинилтетразолов не образуют устойчивых наноразмерных агрегатов в водных растворах. Для решения данной проблемы нами было предложено использование полифункциональных макроциклических соединений- пиллар[n]арены.

В данной работе нами получен новый универсальный наноразмерный стимул-чувствительный полимер на основе деказамещенного пиллар[5]арена и тетразолсодержащего полимера. В качестве объекта исследования были выбраны два наиболее изученных тетразолсодержащих полимера: поли-5-винилтетразол (ПВТ) и поливинил (тетразол-5-ил) этиловый эфир (ПВТЭ), которые обладают относительно низкой токсичностью (от ЛД50 = 166 мг/кг для ПВТ до 1340 мг/кг для сополимера ПВТЭ). Впервые были синтезированы и охарактеризованы деказамещенные пиллар[5]арены, содержащие амидные, тозилатные, фталимидные и первичные и третичные аминогруппы. Проведен детальный анализ спектральных данных (УФ-, ИК-спектры и спектры ЯМР 1H, 13C, NOESY и HSQC). Изучены агрегационные свойства полученных соединений с водорастворимыми тетразолсодержащими полимерами комплексом физических методов (методом ДРС, СЭМ). Показана возможность формирования тройной системы пиллар[5]арен/флуоресцеин/полимер.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-73-10166.

УДК 539.232+620.193.75+620.178.16

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Машталяр Д.В., Надарая К.В., Имшинецкий И.М., Белов Е.А., Герасименко М.С., Пяткова М.А., Плешкова А.И., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В.

Институт химии Дальневосточного отделения РАН

E-mail: mashtalyar@ich.dvo.ru

Ключевые слова: композиционные покрытия, фторорганический материал, магниевые, алюминиевые и титановые сплавы, плазменное электролитическое оксидирование, коррозия, гидрофобность, износ.

Сплавы магния, алюминия и титана из всех металлических конструкционных материалов отличаются высокой прочностью наряду с низкой плотностью, пластичностью и легкостью в обработке. Именно поэтому они используются в авиационной, автомобильной и электронной промышленности.

В последние десятилетия активно развивается один из наиболее перспективных видов поверхностной обработки металлов и сплавов – метод плазменного электролитического оксидирования (ПЭО). Технология ПЭО позволяет формировать антикоррозионные, износо- и теплостойкие керамикоподобные покрытия. Получаемые методом ПЭО слои служат подходящей основой для создания композиционных покрытий (КП), включающих в свой состав фторорганические материалы.

Разработаны способы создания защитных композиционных покрытий с использованием ПЭО и последующего нанесения на полученный слой фторполимера из суспензий ультрадисперсного политетрафторэтилена, теломерных растворов тетрафторэтилена или расплава фторпарафинов. В результате проведенных исследований было установлено, что обработка фторорганическими материалами слоев, сформированных методом ПЭО, позволяет существенно увеличить антикоррозионные и антифрикционные свойства обрабатываемой поверхности изделия. Так для магниевых и алюминиевых сплавов наблюдается снижение токов коррозии на 6 и 4 порядка и износа покрытий на 4 и 2 порядка, соответственно. Установлено, что формирование КП на титане ВТ1-0 обеспечивает снижение плотности тока коррозии в 50 раз по сравнению с необработанной поверхностью. Формируемые поверхностные слои обладают антифрикционными свойствами. Это позволяет значительно снизить вероятность коррозионного и механического повреждения защитного покрытия в процессе эксплуатации, а, следовательно, повысить его надежность. Внедрение фторорганического материала в состав покрытий позволяет придать поверхности гидрофобные и супергидрофобные свойства. Разработанные композиционные покрытия являются перспективными материалами для различных областей промышленности, в том числе для самолетостроения и аэрокосмической техники.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00329.

УДК 546.711, 538.214

АДАПТИВНЫЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ТЕРМОПЛАСТОВ КАК МЕХАНИЗМ УЛУЧШЕНИЯ ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Машуков Н.И., Шогенова Д.Х.

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

E-mail: mnurali@mail.ru

Ключевые слова: ПЭВП, эколого-экономические свойства, полимерный композиционный материал ПКМ, наномодификатор, ультрадисперсная металлическая среда, адаптивные свойства.

Производство полиэтиленов высокой плотности ПЭВП является одним из наиболее ускоренно развивающихся отраслей экономики, в частности, химической промышленности в мире. Мировой рынок производства ПЭВП сохраняет тенденцию увеличения на 4,5% ежегодно на период до конца 2023 года.

Определяется это уникальными физико-химическими, конструкционными и технологическими свойствам ПЭВП и широкой сферой приложения материалов и изделий. Естественно, что при таких тенденциях развития отрасли все стадии эволюции полимера (ПЭВП): производство→переработка→эксплуатация матерала→утилизация, оказывает определяющее влияние на эколого-экономические состояние отрасли. На всех этапах схемы эволюции ПЭВП неизбежно происходят значительные квазиизменения эколого-экономических составляющих всей цепочки схемы эволюции. В связи с этим актуальность проблемы достижения сбалансированного оптимума при реализации всей эволюции полимерного композиционного материала ПКМ по-прежнему остается острой и глобальной. Нам представляется, что превентивный подход к решению поставленной проблемы, особенно для ПКМ специфического назначения, является более предпочтительным по сравнению с классическим подходом. С классической точки зрения в производство, переработку и эксплуатацию ПКМ закладываются высокозатратные меры утилизации всех видов отходов. В этом отношении разработка и внедрение нанокомпозиционных материалов НКПМ типа ПЭВП+ультрадисперсная среда УДС (например: Fe/FeO), эколого-экономически более рационально. Основным агрегатором, обеспечивающим адаптивные автостабилизирующие свойства, является активное взаимодействие и взаимовлияние УДС с матрицей ПЭВП по обратимой схеме: $Fe^{o} \leftrightarrow$ (FeO; Fe_3O_4; Fe_2O_3).

Экологический аспект: 1. внесение в окружающую среду меньше «плохих» веществ в виде ингредиентов; 2. в изучаемых НКПМ базовым агрегатором интеллектуальных адаптивных свойств является инертный наномодификатор УДС; 3. продукты конверсии УДС в матрице НКПМ в процессе эксплуатации и старения также образуют инертные продукты: (Fe; FeO) + $O_2 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$; 4. ресурс жизни НКПМ в~1,5 раза выше промышленных ПЭВП, соответственно, затраты на утилизацию отходов эквивалентно понижаются; 5. в НКПМ за счет структурно-диффузионных ограничений значительно повышается огнестойкость и уровень экологической безопасности. Экономический аспект: расчет экономической эффективности, выполненный по уравнению проф. Гладышева-Машукова $\tau = KL^2[Z]/D_o e13^{\lambda_{PM}}[O_2]_0 + \tau'$ на одном производстве в 50000 тн/год составляет 1,275 млрд р/год.

УДК 621.452.322.037-226.2:669.295:534.83

ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К КОМПОЗИЦИОННЫМ МАТЕРИАЛАМ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В АВИАЦИОННОМ ДВИГАТЕЛЕСТРОЕНИИ

Мезенцев М.А., Мыктыбеков Б., Пальчиков Д.С., Луппов А.А., Афанасьев Д.В.
Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова
E-mail: mamezentsev@ciam.ru

Ключевые слова: авиационный двигатель, газотурбинный двигатель, композиционный материал, испытания.

Используемые и разрабатываемые в настоящее время композиционные материалы (КМ) можно разделить на пять основных групп: полимерные (ПКМ), металлические (МКМ), интерметаллидные (ИКМ), керамические (ККМ) и углерод/углеродные (УУКМ) с покрытиями. Каждая группа КМ представляет для отечественного авиационного двигателестроения новый класс материалов, требующий совершенно иных подходов на всех этапах их освоения и применения от этапа выбора материала и проектирования до технического обслуживания и ремонта изделий в составе двигателя.

Номенклатура изделий, используемых в деталях и узлах АД предъявляет различные требования к ПКМ, которые должны обладать высокой стойкостью к попаданию посторонними предметами, сопротивляться эрозионному износу, обладать высокой вязкостью к разрушению, рабочей температурой до 400ºС, возможностью использования при криогенных температурах, радиационной стойкостью и др.

Особенности механических и эксплуатационных свойств ПКМ, связанных, прежде всего, с их недостаточной вязкостью разрушения, а также ограниченные возможности отечественного рынка в поставке исходных компонентов необходимого качества для высоконагруженных деталей двигателя из ПКМ требуют всестороннего изучения, в том числе проведения большого количества экспериментальных исследований для получения расчетных и эксплуатационных значений характеристик КМ.

На основе отечественного и зарубежного опыта создания неметаллических изделий авиационного назначения, проведены исследования для формирования технических требований к ПКМ и изделиям на их основе для перспективных ТРДД большой степени двухконтурности и малоразмерных ГТД. Реализация всех технических требований к материалу изделий авиационного назначения не всегда осуществляется из-за недостаточного уровня свойств исходных компонентов ПКМ, в том числе матричного и армирующего материалов. Проведенный анализ и обобщение опыта ЦИАМ при выполнении работ по проектированию перспективных лопаток вентилятора, рабочих колес, статорных деталей АД (рисунок 1) способствует снижению риска при новых разработках и повышению эффективности принимаемых технических решений.

Рисунок 1. Перспективные изделия из ПКМ для авиационного ГТД

Высокие технические требования, предъявляемые к материалу изделий АД, требуют разработки и внедрения новых материалов и способов проектирования, переработки материалов в изделия авиационной техники, экспериментальных исследований при высоких, в том числе, криогенных уровнях температур, применения новых методов проектирования, должны учитывать особенности как механических и физических свойств КМ и их структурного строения, так и их совместимость с соседними деталями и узлами двигателя при этих новых условиях.

Благодарность
Публикация подготовлена в рамках реализации Программы создания и развития научного центра мирового уровня «Сверхзвук» на 2020-2025 годы при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение от «24» июня 2021 г. №075-15-2021-605).

УДК 544.169

АНАЛИЗ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДЕЛИРОВАНИЯ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Мельникова С.Д., Ларин С.В.

Институт Высокомолекулярных соединений РАН

E-mail: sofia.melnikova122@gmail.com

Ключевые слова: многослойные полимерные пленки, компьютерное моделирование, молекулярная динамика.

Коэкструзионные многослойные полимерные пленки являются перспективными материалами для использования в качестве упаковки пищевых продуктов и медицинских препаратов ввиду экологичности их производства и утилизации, а также возможности получения материалов с программируемыми свойствами. Последнее возможно благодаря сочетанию в одном материале слоев, обладающих различными функциональными характеристиками и изменению толщины слоев от макро- до нанометрового масштаба. С точки зрения эксплуатации многослойных полимерных пленок в качестве упаковочных материалов особое значение имеют их транспортные свойства, а также возможность их прогнозирования на основе сведений о толщине, составе и структуре отдельных слоев. При создании коэкструзионных многослойных пленок могут использоваться различные комбинации полимеров. Особый интерес с точки зрения получения экологичных материалов представляют пленки на основе биоразлагаемых полимеров, к которым относится полилактид (ПЛА). Таким образом, целью данной работы являлось исследование транспортных свойств многослойных полимерных пленок на основе полилактида с помощью моделирования методом молекулярной динамики.

Полноатомное компьютерное моделирование проводилось с помощью программного пакета Gromacs с использованием силового поля GAFF (General Amber Force Field). Рассматривалось два типа модельных систем: пленки с чередующимися слоями биоразлагаемых полимеров ПЛА и ПГБ (поли-3-гидроксибутирата), а также с чередованием слоев ПЛА и ПЭ (полиэтилен). В целях исследования транспортных свойств изученных систем было проведено моделирование диффузии молекул O_2, CO_2 и H_2O в пленках при температуре 370 К в течение 200 нс.

Анализ диффузии рассматриваемых молекул в пленках ПЛА/ПЭ и ПЛА/ПГБ показал наличие значительной анизотропии подвижности для O_2 в пленках ПЛА/ПЭ: коэффициент диффузии $D_{ПЛА/ПЭ}(O_2)$ в плоскости *xy* (вдоль границы слоев пленки) был существенно выше, чем $D_{ПЛА/ПЭ}(O_2)$ в направлении нормальном к границе между слоями. Также небольшая анизотропия подвижности наблюдалась для CO_2 в пленках ПЛА/ПЭ, тогда как для пленок ПЛА/ПГБ анизотропия подвижности диффундирующих молекул не проявлялась. Было показано отсутствие взаимосвязи между анизотропией подвижности газов и различиями в структуре слоев в пленке: при 370 К слои ПЛА находились в застеклованном состоянии, тогда как для слоев ПЭ наблюдалось увеличение степени кристалличности. В моделировании при температуре 450 К, при которой разница в структуре и физическом состоянии полимеров в слоях пленки пропадала, эффект анизотропии подвижности для газов сохранялся. Обнаружено, что пересечение границы между слоями может быть сопряжено с затруднениями, вызванными разницей в распределении элементов свободного объема по размерам для различных полимеров чередующихся слоев, что в свою очередь способствует анизотропии подвижности газов в пленке. Для CO_2 наблюдалась селективность распределения молекул газа по слоям: диффундирующие молекулы больше концентрировались в слоях ПЛА, чем в слоях ПЭ. Как следствие, пересечение межслойной границы было ограничено, в результате чего эффект анизотропии подвижности для CO_2 был меньше, чем для O_2. Для H_2O значительного эффекта анизотропии подвижности в пленках ПЛА/ПЭ не наблюдалось, так как молекулы концентрировались в слоях ПЛА, концентрация в ПЭ была близка к нулю и пересечения межслойной границы практически не наблюдалось.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (грант № 075-15-2020-794).

УДК 541.64; 547.551.1

СИНТЕЗ ПОЛИАНИЛИНА, ДОПИРОВАННОГО ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ, И СОЗДАНИЕ ПОЛНОСТЬЮ ОРГАНИЧЕСКОГО МЕМРИСТОРА НА ЕГО ОСНОВЕ

Мельниченко В.Э., Будаев А.В., Коротковский В.И., Кудрявцева Т.Н., Емельянов Н.А., Ступакова Д.А.

Курский государственный университет
E-mail: vasiliyerikovich@gmail.com

Ключевые слова: окислительная полимеризация, полианилин, проводимость, терефталевая кислота, мемристор.

Электропроводящие полимеры активно изучаются как синтетический аналог металлов для применения в различных электронных устройствах, что связано с простотой их синтеза, обработки и получения композитов. Одним из наиболее изученных полупроводниковых полимеров является полианилин (PANI), который представляет собой продукт химического или электрохимического окисления анилина. В силу того, что полианилин легко синтезируется и обладает хорошей термостабильностью, он находит широкое применение в различных электронных устройствах, таких как: электрические аккумуляторы, электрохромные стекла, органические светодиоды, солнечные элементы, пьезоэлементы и мемристоры. Однако применение PANI в электронных устройствах ограничено в силу того, что в открытых системах он подвержен дедопированию, что приводит к уменьшению значений проводимости.

В настоящей работе описывается получение PANI, допированного терефталевой кислотой (PANI-ES (ТФК)), исследование его различных свойств, а также создание электрического устройства на его основе.

PANI, допированный терефталевой кислотой, получали путем окисления анилина в водном растворе. Полученный полианилин – эмеральдин соль соляной кислоты (PANI-ES (HCl)) – подвергали актам дедопирования раствором карбоната натрия и допирования, образовавшегося диэлектрического полианилина в форме эмеральдин основания (PANI-EB), терефталевой кислотой в смеси растворителей вода/ДМСО в течение 72 часов при постоянном перемешивании. В ИК-спектре полученного полимера темно-зеленого цвета наблюдаются полосы поглощения в областях 1497 $см^{-1}$ и 1588 $см^{-1}$, характерные колебаниям бензоидных и хиноидных фрагментов полианилина, а также полоса поглощения в области 1682 $см^{-1}$, соответствующая колебаниям карбоксильной группы терефталевой кислоты. Так же для растворов PANI-ES (ТФК) в ДМСО были сняты спектры оптического поглощения в диапазоне длин волн 300-800 нм. УФ/видимый спектр PANI-ES (ТФК) претерпевает красное смещение относительно спектров поглощения исходных PANI-ES (HCl) и PANI-EB, что говорит об уменьшении значений оптической ширины запрещенной зоны, значение которой составило 1,59 эВ. Четырехзондовым методом измерения удельного сопротивления было установлено, что значение удельной проводимости исследуемого PANI-ES (ТФК) ниже, чем у исходного PANI-ES (HCl) и составляет 1,34 См/см против 2,30 См/см соответственно.

На основе синтезированных PANI-ES были сделаны полностью органические мемристоры на основе двухслойного композита, первый слой которых формировали путем прессования порошка эмеральдин соли в таблетки, на которые наносили слой сегнетоэлектрического полимера – поливинилиденфторид-трифторэтилена (P(VDF-TrFE)) из его раствора в ацетонитриле. Для каждого композита измеряли 4 цикла вольт-амперных характеристик (ВАХ) с интервалами между циклами в 24 часа. В ходе измерения циклов ВАХ мемристора, изготовленного на основе PANI-ES (HCl), происходит постепенное увеличение площадей петель гистерезиса ВАХ при каждом следующем цикле, что свидетельствует о слабой стабильности мемристивных характеристик. Для 4-ого цикла ВАХ характерно высокоомное состояние для обоих типов подключения, которое резко снижалось при повышении напряжения. Данное явление может быть обусловлено вкладом слоя P(VDF-TrFE) в связи с увеличением содержания сегнетоэлектрической фазы под действием внешнего электрического поля. В тоже время мемристор на основе PANI-ES (ТФК) показывает практически неизменные петли гистерезиса в ходе циклов измерения ВАХ, лишь в ходе 4-го цикла измерения наблюдается отклонение в более высокоомное состояние, что говорит о более высокой стабильности PANI-ES (ТФК).

Таким образом, нами был осуществлен синтез полианилина в форме эмеральдин соли терефталевой кислоты и исследованы его оптические и электрофизические свойства, а также свойства композитов на его основе. Показано, что полученный полимер обладает бóльшей стабильностью электропроводности по сравнению с солянокислой солью эмерадьдина при паритетных значениях проводимости.

УДК 541.183

СИНТЕЗ МИКРОМЕЗОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ПОЛИМЕРНЫХ ПРЕКУРСОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМБИНАЦИИ АКТИВИРУЮЩИХ АГЕНТОВ

Меметова А.Е., Меметов Н.Р., Зеленин А.Д.

Тамбовский государственный технический университет

e-mail: anastasia.90k@mail.ru

Ключевые слова: полимерный прекурсор, активация, пористая структура, микро- и микромезопористые углеродные материалы.

Для производства углеродных высокопористых материалов в большинстве случаев используется двухступенчатый синтез, включающий процесс карбонизации и активации. Полученный карбонизированный углерод обладает плохими структурными параметрами, поскольку размеры его пор невелики и внутренняя площадь поверхности очень мала. Поэтому карбонизированный углерод подвергают активации для получения специфической структуры пор и улучшения различных свойств, например адсорбционных. На практике различают физическую активацию и химическую. Пористый углеродный материал, обладающий высокой площадью поверхности и значительным объемом пор, может быть получен с использованием различных активирующих агентов, например, газовых, таких как пар и CO_2 или химических активирующих агентов, таких как NaOH, KOH, H_3PO_4, HNO_3, $ZnCl_2$ и др. Однако, следует отметить, что методы химической активации в последние годы активно изучаются, поскольку имеют несколько преимуществ по сравнению с физической активацией. Во многих работах сообщалось, что среди всех химических активаторов гидроксиды щелочных металлов, такие как гидроксид натрия (NaOH) и гидроксид калия (KOH) способствуют получению пористого материала с большой удельной площадью поверхности и объемом пор, что является ключевыми параметрами для использования данного материала, например, в суперконденсаторах, в адсорбционных системах и т. д. Также сообщалось, что использование комбинации гидроксидов щелочных металлов, KOH и NaOH, в качестве химического активатора увеличивает площадь поверхности и пористость получаемого материала. Развитию пористой структуры способствует интеркаляционный эффект, обеспечиваемый взаимодействием атомов K и Na с углеродной поверхностью прекурсора. Комбинация KOH и NaOH вызывает развитие структуры микромезопористости. Так, на основании анализа научных работ по данной проблематике, можно сделать вывод, что щелочная активация комбинацией гидроксидов калия и натрия позволяет получать материалы с наилучшими характеристиками.

В данном исследовании методом щелочной активации с использованием комбинации активирующих агентов (гидроксидов калия (KOH) и натрия (NaOH)) синтезирован ряд новых микромезопористых углеродных материалов на основе смеси полимерных прекурсоров таких как фурфурол, гидрохинон и уротропин. Изучено влияние массового соотношения исходных компонентов на свойства пористых материалов и найден оптимальный состав тройной системы фурфурол - гидрохинон - уротропин. Получена серия образцов с соотношением NaOH/KOH (1/0, 0/1, 7/3, 5/5 и 2/8). Исследовано влияние массового соотношения активирующих агентов на пористость образцов. Из изотерм адсорбции-десорбции N_2, руководствуюсь классификацией IUPAC, можно сделать вывод, что все полученные образцы, кроме образца с соотношением NaOH/KOH равным 0/1, демонстрируют комбинацию изотерм типа I и II с петлей типа H4, что характерно для микромезопористых материалов. Полученное распределение пор по размерам серии образцов представлено в основном микропорами и узкими мезопорами. Размер узких микропор находится в диапазоне от 0.7 до 1 нм. Размер более широких микропор и узких мезопор находится в диапазоне 1–4.5 нм. Из анализа распределения пор по размерам выявлено, что образцы с соотношением NaOH/KOH равным 1/0 (Vmic/ Vt: 55 %; Vmes/ Vt: 45 %), 7/3 (Vmic/ Vt: 69 %; Vmes/ Vt: 31 %), 5/5 (Vmic/ Vt: 80 %; Vmes/ Vt: 20 %) и 2/8 (Vmic/ Vt: 64 %; Vmes/ Vt: 36 %) являются микромезопористыми, а материал с соотношением NaOH/KOH равным 0/1 (Vmic/ Vt: 100%) является абсолютно микропорстым.

Таким образом была получена серия микромезопористых образцов с изменяющейся аналогичной иерархией пор (SBET: 2432–2575 м2/г; VT: 0,92-1,14см3/г; Vmic: 0,93-0,92 см3/г; Vmes: 0–0,51).

Благодарность

Работа выполнена в рамках стипендии Президента Российской Федерации (СП-1260.2021.1).

УДК 678.01544.23.02/.03544.25.02/.03

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОЧИЩЕННОГО ГЕЛЛАНА

Микушева Н.Г., Зорин И.М., Фетин П.А., Перевязко И.Ю., Цветков Н.В.
Санкт-Петербургский государственный университет
E-mail: n.mikusheva@spbu.ru

Ключевые слова: полисахариды, геллан, гелановая камедь, гель.

Геллан (гелановая камедь) – природный анионный полисахарид, вырабатываемый бактериями Sphingomonas elodea. Он состоит из тетрасахаридных повторяющихся звеньев, содержащих 1,3-β-D-глюкозу, 1,4-β-D-глюкуроновую кислоту, 1,4-β-D-глюкозу и 1,4-α-L-рамнозу. Некоторые молекулы глюкуроновой кислоты могут присутствовать в виде солей металлов (включая Na^+, K^+, Mg^{2+} и Ca^{2+}), которые содержатся в питательных средах, необходимых для роста микроорганизмов, и/или вводятся во время постферментационной обработки. Геллан активно применяется в качестве желирующего агента в пищевой промышленности и сельском хозяйстве. Благодаря его биосовместимости и невысокой стоимости, он является хорошим кандидатом для широкого использования в биомедицинских технологиях и фармацевтике.

Известно, что гелановая камедь при охлаждении после нагревания до 90-95°C образует твердые гели даже при небольшой концентрации растворенного вещества, температура образования геля зависит от степени ацелирования. Также известно, что и двухвалентные, и одновалентные ионы (катионы) металлов оказывают большое влияние на гелеобразующие свойства водных растворов геллана. Кроме того, на динамику образования гелей в таких системах могут влиять их контрионы (анионы). При этом рядом исследователей предприняты попытки исследовать свойства геллана, очищенного от примесей в виде одно-и двухвалентных ионов.

В данной работе коммерчески доступная низкоацелированная гелановая камедь была обработана по модифицированной методике с целью отделения фракции, дающей твердый гель. Полученные образцы охарактеризованы в разбавленных водных растворах методами динамического рассеяния света, седиментации, вискозиметрии; в блоке – методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Растворы/гели для исследования готовили путем добавления растворов NaCl разной молярной концентрации к водным растворам образцов обработанного геллана. Исследовано влияние концентрации соли и температурных условий на вязкоупругие свойства. Обсуждаются механизмы, отвечающие за образование внутри- и межмолекулярных связей в подобных системах природного происхождения.

Благодарность
Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-00187, https://rscf.ru/project/22-13-00187/). Авторы благодарят РЦ «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники» Научного Парка СПбГУ за предоставленное оборудование и РЦ «Нанотехнологии» Научного Парка СПбГУ за проведение части экспериментов.

УДК 54.057

ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ В СРЕДЕ АММИАКА – НОВЫЙ ПОДХОД К ПЕРЕРАБОТКЕ СИЛИКОНОВ

Миняйло Е.О.[1,2], Темников М.Н.[1,2], Анисимов А.А.[1,2], Музафаров А.М.[1,3]

[1]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

[2]Тульский государственный педагогический университет им Л.Н. Толстого

[3]Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

E-mail: ekaminyaylo1995@mail.ru

Ключевые слова: переработка, ПДМС, силиконовые отходы, аммиак.

Полиорганосилоксаны – обширный и наиболее изученный класс полимеров с неорганическими основными цепями макромолекул. Они широко используются в различных областях: от электроники, машиностроения, строительства до товаров личной гигиены. Лучше всего, конечно, о необходимости их использования в сферах научно-технического прогресса скажут экономические показатели. По материалам ОЭС, сайта визуализации данных о международной торговле, созданного группой Macro Connections в MIT Media Lab, в 2021 году силикон занимал 390-е место в мире по объему продаж с общим объемом торговли в 8,83 миллиарда долларов. В период с 2020 по 2021 год экспорт силикона вырос на 33,5%, с $6,61 млрд до $8,83 млрд. Особое место среди продуктов силиконовой промышленности занимают полидиметилсилоксаны (ПДМС). Это обусловлено тем, что данные полимеры обладают уникальными физико-химическими свойствами. Среди них: гибкость, термостойкость, морозостойкость, устойчивость к окислению и воздействию УФ излучения, гидрофобность, а также биологическая инертность. При этом проблема вторичной переработки отработавших изделий из силикона становится всё более актуальной. В связи с их высокой термической стабильностью и химической инертностью, силиконовые резины трудно перерабатывать традиционными методами, которые проводятся в условиях высокой температуры и повышенном давлении, также большинство существующих методов включают в себя либо механическое измельчение продуктов переработки силоксановых каучуков с дальнейшим добавлением их в резиновые смеси, либо их химическая деструкция. На данный момент мало изучены оптимальные технологии переработки отходов силиконовых резин, и поэтому существует необходимость в разработке более простого, но в то же время эффективного метода. Основным решением этой проблемы может быть деполимеризация отходов до исходных мономеров. Однако многие из описанных в литературе методов не являются коммерчески выгодными из-за использования агрессивных реагентов, высоких энергозатрат, длительности реакции и т.д. Таким образом, поиск новых альтернативных подходов для переработки силиконов является актуальным.

Довольно неожиданным вариантом решения этой проблемы представляется проведение процесса переработки в среде жидкого аммиака. В этом случае аммиак выступает в роли как реакционной среды, так и катализатора. Аммиак относится к числу важнейших продуктов химической промышленности, его ежегодное мировое производство превышает 180 млн тонн. Жидкий аммиак — хороший растворитель для большого числа органических и неорганических соединений, что делает его перспективной средой для проведения химических реакций.

В данной работе описан высокоэффективный способ деполимеризации полидиметилсилоксанов до циклических диметилсилоксанов и низкомолекулярных линейных диметилсилоксанолов, основанный на использовании аммиака в присутствии воды. На примере коммерчески доступной силиконовой жидкости марки ПМС-200 изучено влияние таких параметров, как время проведения реакции, концентрация реагентов и температура на протекание реакции деполимеризации. Композиционный состав продуктов деполимеризации установлен методами ГПХ, ГЖХ, ^{29}Si ЯМР спектроскопии. Подобраны оптимальные условия процесса, при которых равновесие смещается в сторону образования циклических продуктов деполимеризации – октаметилциклотетрасилоксана (D_4^{Me2}) и декаметилциклопентасилоксана (D_5^{Me2}). Показано, что предлагаемый подход также эффективен для переработки силиконовых каучуков и сшитых материалов. Также в работе продемонстрировано, что данный метод высокоэффективен при переработке многокомпонентных материалов на примере реальных отходов силиконовой промышленности – силиконовых шлангов, наполненных аэросилом, и силиконовой резины, наполненной оксидом алюминия.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ (проект № МК 3534.2022.1.3.).

УДК 6.678.017

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

Красильников В.П., Морозов А.О., Миронов В.Г.
Тульский государственный университет
E-mail:ferevlad@yandex.ru

Ключевые слова: фенолформальдегидная смола, полимерные композиты, физико-механические свойства.

Создание и исследование свойств полимерных композитных материалов (ПКМ) является одним из приоритетных направлений развития науки и техники. Среди множества ПКМ особую место занимают композиты на основе фенолформальдегидной смолы, так как они имеют повышенную прочность при длительном воздействии высоких температур, стойкость к действию агрессивных сред, к горению, а также высокие диэлектрические свойства. При проектировании изделий из ПКМ необходимо знать физико-механические свойства материала, из которого они изготавливаются, такие как предел прочности и модули упругости при растяжении, сжатии, изгибе.

В исследуемых композитах в качестве основы использовалась фенолформальдегидная смола марки СФП 012 А3. В качестве армирующего наполнителя использовались: состав 1 – углеволокно UMATEX, массовая доля – 41%; состав 2 – вискозная нить УРАЛ-15Р, массовая доля - 41%; состав 3 – углеволокно UMATEX, массовая доля – 15%, и кремнеземное волокно, массовая доля – 26%. Длина волокон не превышала 50 мм. В качестве минеральных наполнителей использовались: тальк – 3%, каолин – 3%, гидроксид магния – 2%, стеарат цинка – 2%. Для ускорения отверждения использовался оксид кальция, массовая доля в смеси 2%. Растворители ацетон и изопропанол, которые составляли 30% и 10% соответственно, пластификатором выступал трикрезилфосфат.

На первом этапе волокно отжигалось при температуре 560^{o}C в течение 15 мин.; смола и минеральные добавки сушились при температуре 60^{o}C в течение 30 мин. На следующем этапе компоненты загружались в z-образный смеситель, температура смешения составляла 45^{o}C, время смешения составило 25 мин. Затем композитная смесь сушилась при температуре 60^{o}C. Образцы получились методом прессования: температура 170^{o}C, давление 30 МПа, время выдержки 10 мин. На заключительном этапе образцы выдерживались при температуре 170^{o}C в течение 5 часов для окончательного отверждения смолы.

Геометрические размеры образцов и методика проведения испытаний соответствовали ГОСТ Р56810-2015, ГОСТ 11262-2017, ГОСТ 4651-2014. Полученные результаты физико-механических свойств полимерных композитов на основе фенолформальдегидной смолы сведены в таблицу 1.

Таблица 1. Физико-механические свойства композитов на основе фенолформальдегидной смолы

№ состава	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Предел прочности при сжатии, МПа	Модуль упругости при сжатии, МПа	Предел прочности при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, ГПа
1	45,25	4,48	100, 06	132,72	229,29	17, 45
2	12,94	1,18	80,96	104,3	142,33	3,18
3	28,48	3,63	77,91	99,89	174,25	6,12

Таким образом, полученные композиционные материалы можно рекомендовать для производства различных изделий в области приборостроения, в частности для производства электрических разъёмов.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Тульской области в рамках гранта № ДС/130 от 22.07.2022 «Разработка литьевого композиционного материала на основе фенолформальдегидных смол для изготовления электрических разъемов», а также комитета Тульской области по науке и инноватике в рамках соглашения №10 от 07.09.2022 «Разработка высокоэффективной импортозамещающей технологии получения высокотехнологического полиэфиркетонкетона длительного срока эксплуатации».

УДК 541

ВЫДЕЛЕНИЕ ПАРОВ МЕТАНОЛА В ПРОЦЕССЕ ОСУШКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ МЕМБРАН

Мирошниченко Д.В., Шалыгин М.Г.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Email: dmiroshnichenko@ips.ac.ru

Ключевые слова: осушка природного газа, мембранное газоразделение, метанол.

По запасам природного газа (ПГ) Российская Федерация (РФ) занимает первое место в мире. В топливно-энергетическом балансе нашей страны он занимает ведущее место, обеспечивая более 55 % от общей потребности в энергоресурсах.

На территории РФ большинство запасов ПГ сосредоточено в Западной Сибири в области вечной мерзлоты. В газовых месторождениях газ насыщен парами воды и при его подъёме на поверхность через пласт вечной мерзлоты формируются определённые термобарические условия (низкая температура и высокое давление) для образования газовых гидратов. Их наличие рассматривается как фактор, затрудняющий процесс добычи, снижающий эффективность работы газотранспортной системы ввиду образования техногенных гидратов, способных закупорить ствол скважины. Наиболее распространенным способом предотвращения гидратообразования является использование ингибиторов. В качестве эффективного ингибитора гидратообразования в скважины вводят метанол. Тем самым, при добыче газ насыщен не только парами воды, но и парами метанола. С экологической и экономической точек зрения метанол выгодно выделять при подготовке газа вблизи мест добычи для его повторного использования.

Перед подачей газа в магистральные трубопроводы его необходимо подготовить согласно требованиям СТО Газпром 089-2010. Одной из основных стадий подготовки ПГ является его осушка. Самой распространенной технологией осушки в промышленности на сегодняшний день является абсорбция с применением гликолей, которая обеспечивает не только удаление паров воды, но и паров метанола. Мембранная технология рассматривается в качестве перспективного метода осушки, что подтверждается большим количеством публикаций по этой теме.

Для мембранного способа осушки ПГ применяются полимерные газоразделительные мембраны. В данной работе были рассмотрены газоразделительные мембраны на основе ПФО (полифениленоксид), ПСФ (полисульфон) и ПВТМС (поливинилтриметилсилан). Поскольку в литературе отсутствуют данные для коэффициентов проницаемости паров метанола, то для получения их значений были изготовлены лабораторные образцы композиционных мембран на основе выбранных полимерных материалов. Эксперименты были проведены в интервале температур 40-90 °С с использованием тройной парогазовой смеси вода/метанол/метан с соотношением вода/метанол в паровой фазе около 2/1. Полученные экспериментальные значения коэффициентов проницаемости паров метанола и воды показали слабую зависимость от температуры. Значения коэффициентов проницаемости паров воды оказались сопоставимы с известными литературными данными для ПСФ и ПВТМС (1430 и 1580 баррер, соответственно). Экспериментальные данные для мембраны на основе ПФО (4221 баррер) близки к верхней границе доступных литературных значений (1000-4060 баррер). Коэффициенты проницаемости паров метанола в ПФО и ПВТМС оказались достаточно высокими: 194 и 200 баррер, соответственно, а в ПСФ значительно меньше – 35 баррер.

Впервые были получены значения коэффициентов проницаемости паров метанола, которые можно учитывать в расчётах. Исследованные мембраны имеют высокую селективность вода/метан и метанол/метан, что позволяет сделать вывод о возможности их применения в процессе осушки ПГ с параллельным извлечением метанола.

Благодарность

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

УДК 54.057

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ ПРИ ОБРАТНОЭМУЛЬСИОННОМ СИНТЕЗЕ ПОЛИАНИЛИНА

Митрофанова Е.В.[1], Орган В.М.,[1,2], Пугачёва Т.А.[2], Курбатов В.Г.[1,2]

[1]*Ярославский государственный технический университет*

[2]*ФИЦпроблем химической физики и медицинской химии РАН*

E-mail: mitrofanova_helena_15@mail.ru

Ключевые слова: полианилин, синтез, обратные эмульсии, органический растворитель, спектроскопия.

Открытие проводящих полимеров позволило расширить область применения полимерных материалов. В частности, изделия на основе проводящих полимеров находят применение при изготовлении различных электронных устройств, сенсоров, электродов и многих других. Одним из распространенных проводящих полимеров является полианилин (ПАНи). Как и большинство полимеров с внутренней проводимостью, он характеризуется плохой растворимостью в большинстве органических растворителей, что ограничивает его практическое использование. Однако, активно ведутся работы, направленные на получение растворимого ПАНи. Одним из таких путей является обратноэмульсионный синтез ПАНи в системах «вода-органический растворитель». При этом актуальным является оценка влияния таких факторов как используемая при синтезе дисперсионная среда, а также количество и тип кислоты допанта, содержание поверхностно-активного вещества (ПАВ).

Синтез ПАНи осуществлялся в эмульсии при этом одной из фаз была вода, а в качестве другой использовали органическую жидкость. В качестве органических жидкостей были использованы хлороформ, хлористый метил, толуол и ксилол. Окислителем для синтеза ПАНи выступал персульфат аммония. В систему вводился ПАВ, который также выполнял роль допанта. В качестве ПАВ использовали сульфанол. Содержание сульфанола в системе варьировалось от 0,65 до 2,6 масс.%. После синтеза осуществляли промывку полученного продукта водой для удаления избыточного сульфанола.

Показано влияние используемой органической жидкости на кинетику синтеза ПАНи. Увеличение кислоты-допанта приводит к снижению времени индукционного периода полимеризации. Использование двухфазного синтеза в присутствии ПАВ позволяет значительно снизить тепловыделение при синтезе. Снижение концентрации сульфонола в системе приводит к снижению времени индукционного периода полимеризации.

Определена массовая доля нелетучих веществ в полученных растворах ПАНи. Показано, что с ростом содержания сульфонола в системе наблюдается увеличение массовой доли нелетучих веществ образующегося раствора. Кислота-допант также оказывает вдияние на долю ПАНи в растворе. Установлено, что чем сильнее используемая кислота-допант при синтезе тем больше концентрация ПАНи в растворе. Причем данная тенденция наблюдается независимо от используемого органического растворителя. Наиболее концентрированные растворы ПАНи удается получить при использовании в качестве органического растворителя хлороформа.

Полученные растворы ПАНи были охарактеризованы с помощью УФ- и ИК-спектроскопии. Для образцов допированного ПАНи наблюдаются полосы поглощения при 330 нм, плечо около 450 нм и максимум поглощения при 800 нма, а для недопированного максимумы поглощения при 330 и 620 нм. Это подтверждает, что в ходе синтеза в обратной эмульсии были получены образцы ПАНи эмеральдиновой формы. Результаты ИК-спектроскопии также подтверждают образование эмеральдиновой соли ПАНи.

На основе полученных растворов ПАНи были приготовлены композиции, содержащие в качестве пленкообразующего вещества акриловый сополимер на основе метилметакрилата, гидроксиэтилметакрилата и стирола. Массовая доля нелетучих веществ в композиции составила 20%.

Из полученных композиций были сформированы покрытия. На сформированные покрытия был нанесен Т-образный надрез, после чего образцы помещались в 3% раствор NaCl, имитирующий коррозионно-активную среду. Показано, что с увеличением содержания ПАНи в покрытии, защитные свойства возрастают, что выражается в отсутствии следов коррозионного поражения металла в местах нанесения надреза после выдержки покрытия в 3% растворе NaCl. При этом защитное действие таких покрытий наблюдается при введении ПАНи как в допированной, так и недопированной форме.

Благодарность

Работа выполнена по теме № 0074-2019-0014 Государственного задания (№ гос. регистрации АААА-А19-119101590029-0).

УДК 544.778.3

ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ СУСПЕНЗИИ В ТЕХНОЛОГИИ ПОРОШКОВОГО ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Митюков А.В., Дудка Д.В., Малкин А.Я.
ИНХС РАН
E-mail: antmtk@ips.ac.ru

Ключевые слова: высоконаполненные суспензии, порошковое литье под давлением, 3D-печать, полимерные матрицы, оксид алюминия.

Изучение и активное внедрение технологии порошкового литья под давлением (PIM–ПИМ) в процесс формования изделий, а также применение полимеров в качестве одного из основных компонентов в этой технологии получения высококачественных изделий из металлов или керамики открывает новые перспективы как для расширения спектра используемых материалов, так и для получения мелко- и крупносерийных партий изделий сложной конфигурации. К числу принципиально новых технологических возможностей PIM относится эффективная переработка отходов металлургических производств и порошков неметаллических материалов.

В ходе проведенного исследования впервые получена полная реологическая характеристика как модельных дисперсных систем на базе модельной суспензии «олигомерный полиэтиленгликоль (ПЭГ) – алюминий», так и составов для порошкового литья под давлением во всем диапазоне концентраций. Обнаружено существование нового – упруго-пластичного состояния высококонцентрированных суспензий, наличие которого позволяет успешно переработать концентрированные суспензии с содержанием твердой фазы более 80%. Для описания высококонцентрированных суспензий, демонстрирующих упруго-пластичное поведение предложена механическая модель с упругим элементом (пружиной) и узла сухого трения с переменным коэффициентом в отсутствии вязкого элемента (поршня).

Указанные выше реологические исследования легли в основу разработки новых составов для порошкового литья под давлением на основе матрицы - полиэтилен-парафин и дисперсной фазы - оксид алюминия. Показана возможность получения из этих составов изделий с прочностью, соответствующей прочности корунда для технологического применения.

Кроме всего прочего, в ходе исследования была реализована попытка совмещения двух современных технологий переработки высокоплавких полимеров: порошковое литье под давлением и 3D-печать. С этой целью было необходимо разработать способ получения филамента из высококонцентрированного фидстока и внедрения его в процесс печати методом послойного наплавления. Для решения задачи изготовления филамента из высоконаполненной полимерной композиции со стабильным диаметром и последующим выполнением печати изделия были приготовлены смеси связующее–наполнитель разного состава с различным соотношением компонентов полимерной матрицы.

Перспективным направлением в технологии порошкового литья является внедрение порошков неплавких или высокоплавких полимеров в качестве целевого компонента. Такой выбор обусловлен тем, что имеется целый ряд полимеров, переработка которых традиционными методами сопряжена со значительными трудностями, либо практически невозможна. В первую очередь речь идет о высокоплавких полимерах, таких как ПТФЭ, ПЭЭК, СВМПЭ (сверхвысокомолекулярного полиэтилена), ЖК - полимеры, которые имеют температуры плавления, значительно превышающие 300–400°C, либо не плавятся вовсе и разлагаются при достижении указанных температур. На этапе практической реализации работы удалось показать принципиальную возможность использования порошков тугоплавких или неплавких полимеров в порошковом литье под давлением, как новый способ их переработки в изделия.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 23-69-10001.

УДК 547.458.81: 615.281.9

АНТИМИКРОБНЫЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ ГИДРОГЕЛИ ДЛЯ МЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Михаилиди А.М.[1], Иванова М.В.[1], Шахмин А.Л.[2], Сапрыкина Н.Н.[3], Котельникова Н.Е.[3]

[1] Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

[2] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

[3] Институт высокомолекулярных соединений РАН

E-mail: amikhailidi@yahoo.com

Ключевые слова: гидрогель, целлюлоза, серебро, композиционные материалы, антибактериальные свойства.

Полимерные гидрогели (ГГ) — это плотные 3D материалы, способные удерживать большие количества воды. В настоящее время ГГ находят применение в различных областях медицины, фармакологии и в производстве косметических средств. Особый интерес представляют ГГ на основе природных полимеров, например, целлюлозы. Композиционные материалы целлюлоза-серебро (Ц/Ag) привлекают внимание исследователей благодаря своим антимикробным свойствам. Для получения композитых гидрогелей Ц/Ag (КГГ) применяли модификацию метода Туркевича, которая позволяет получить наночастицы серебра (НЧ-Ag) путем химического восстановления ионов металла в матрице целлюлозы с помощью тринатриевой соли лимонной кислоты (цитрата натрия). Целью работы являлось исследование влияния мольных соотношений ионов серебра к ионам цитрата натрия (МС Ag^+/cit^-) на размер, форму и содержание НЦ-Ag в целлюлозных гидрогелях, а также на антимикробную активность этих материалов.

ГГ получали из льняной и древесной лиственной порошковых целлюлоз, а также из микрокристаллической хлопковой целлюлозы. Навеску целлюлозы растворяли в системе ДМАА/LiCl (концентрация LiCl 7 масс.%) при температуре 50 °С и постоянном перемешивании в течение 4-6 ч. Растворимость целлюлоз составляла 98-100%. Раствор выдерживали при комнатной температуре 5-7 суток до формирования органогелей, из которых получали набухшие целлюлозные ГГ путем промывки дистиллированной водой до полного удаления растворителя. Для получения ГГ с помощью данного метода разработана пилотная технологическая линия. ГГ представляли собой плотные материалы бесцветные, белого или бежево-коричневого цвета с разной степенью прозрачности, стабильно сохраняющие форму и цвет при хранении в воде. Водоудерживающая способность гидрогелей, содержащих 1-3% целлюлозы, составляла от 13,6 до 55,2 г/г (г воды на г целлюлозы), в зависимости от исходного материала, и уменьшалась с повышением концентрации целлюлозы в растворе.

КГГ Ц/Ag получали в две стадии. Сначала проводили диффузию ионов серебра из 5 мМ водного раствора $AgNO_3$ в матрицу ГГ (30 мин, 70 ºС), затем добавляли раствор цитрата натрия для химического восстановления ионов серебра (20 мин, 70 ºС). При этом концентрацию раствора цитрата натрия подбирали так, чтобы МС Ag^+/cit^- составляло 1:1, 1:3, 1:5, 1:10. Объемное соотношение раствора $AgNO_3$ к раствору цитрата натрия составляло 5:1. КГГ были окрашены в коричневый или темно-коричневый цвет. Более интенсивная окраска наружной части КГГ свидетельствовала о преобладающем восстановлении ионов серебра на поверхности и/или в приповерхностных слоях КГГ.

КГГ, высушенные на воздухе или лиофильно, характеризовали с помощью физико-химических методов исследования: рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), ИК-Фурье спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энерго-дисперсионного микрорентгеноспектрального анализа (ЭДРА), а также определяли антимикробную активность КГГ по отношению к эталонным тест культурам S. aureus и E. coli методом диффузии в агар.

В результате исследования свойств КГГ Ц/Ag, полученных при различных МС Ag^+/cit^- были сделаны следующие выводы: (1) энергия связи основной линии $Ag_{3d5/2}$ незначительно отличалась в образцах, среднее значение составило 368,59±0,13 эВ, что соответствует химическому состоянию Ag(0); (2) распределение НЧ-Ag на поверхности ГГ неравномерное; (3) общее содержание серебра в КГГ увеличивалось при повышении концентрации цитрата натрия, а размер частиц понижался, следовательно, МС Ag^+/cit^- влияет на размер частиц и их содержание в КГГ; (4) помимо сферических НЧ-Ag, в КГГ встречались более крупные частицы кубической или неправильной формы, достигающие размеров нескольких μm, которые содержали не только серебро, но и хлор или другие неорганические элементы, (5) КГГ имели достаточно высокую степень чистоты, примеси неорганических элементов (Cl, Na, Ca) суммарно составляли менее 1%, (6) функциональный состав КГГ с более высоким содержанием серебра отличался от состава исходных ГГ, (7) выявлена антимикробная активность КГГ по отношению к S. Aureus и E. Coli, зона отсутствия роста составила в среднем 11±0,5 см и 12±0,5 см соответственно. Концентрации серебра в пределах 1-6 % в КГГ приводила к одинаковому угнетению бактериальных колоний вне зависимости от размеров и содержания наночастиц.

Таким образом, полученные композиционные гидрогели состава целлюлоза-серебро могут быть использованы в медицинских целях в качестве противомикробных раневых и ожоговых покрытий.

УДК 544.773.32:661.728.7

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИСАХАРИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ЭМУЛЬСИЙ ПИКЕРИНГА

Михайлов В.И.[1], Торлопов М.А.[1], Васенева И.Н.[1], Мартаков И.С.[1], Легкий Ф.В.[1, 2], Ситников П.А.[1]

[1] Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

[2] Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина

E-mail: system14@rambler.ru

Ключевые слова: эмульсии Пикеринга, нанокристаллическая целлюлоза, полисахаридные наночастицы.

Эмульсии представляют собой дисперсные системы, в которой капли одной жидкости распределены по всему объему другой жидкости, не смешивающейся с первой. Обычно это двухфазная смесь, состоящая из полярной (вода) и неполярной (масло) жидкостей. Для стабилизации такой системы требуется использование эмульгаторов, в качестве которых могут выступать поверхностно-активные вещества (классические эмульсии) или твердые частицы (эмульсии Пикеринга). В отличие от классических эмульсий, эмульсии Пикеринга являются более стабильными к коалесценции и могут быть стабилизированы менее токсичными твердыми частицами, например из природных белков и полисахаридов, неорганических и органо-неорганических частиц. Благодаря своим особенностям, эмульсии Пикеринга применяются в фармацевтической, пищевой, косметической промышленности, при разработке систем доставки лекарств, добыче нефти и синтезе материалов.

Нанокристаллы целлюлозы (НКЦ) являются одними из наиболее часто исследуемых стабилизаторов для эмульсий Пикеринга. Важным преимуществом этого типа наночастиц является смачиваемость одновременно масляной и водной фазами, возможная благодаря наличию кристаллических плоскостей, богатых либо связями C–H, либо гидроксильными группами. Кроме того, свойственная большинству целлюлозных нанокристаллов анизотропная морфология позволяет увеличить занимаемую межфазную поверхность. Неоспоримыми преимуществами также являются биосовместимость, биоразлагаемость, нетоксичность и возобновляемость.

Наиболее часто в качестве эмульгатора используется НКЦ, полученная гидролизом с использованием серной кислоты и имеющая стержнеобразную морфологию. Однако поверхность таких нанокристаллов покрыта большим количеством сульфатных групп, что ведет к появлению в водной среде высокого отрицательного поверхностного заряда. Электростатическое отталкивание таких наночастиц препятствует формированию плотного стабилизирующего слоя на поверхности масло/вода. Чтобы нейтрализовать данный эффект, используют несколько подходов для модификации поверхности наночастиц, включая химическую модификацию, добавление электролитов или противоположно заряженных частиц и полимеров.

В данной работе приводятся результаты применения нанокристаллов целлюлозы с частично ацетилированной (близкой к нативной) поверхностью в качестве стабилизаторов эмульсий растительных масел, получаемых путем интенсивной ультразвуковой обработки смеси масла и водной дисперсии наночастиц. Исследуется влияние формы частиц (стержнеобразная и дисковидная), концентрации введенного электролита и противоположно заряженных неорганических (на примере Fe_3O_4) наночастиц на эмульгирующую способность и стабильность получаемых дисперсных систем. Установлено значительное влияние формы и поверхностного заряда частиц и гетероагрегатов на параметры устойчивости и реологические характеристики эмульсий. Рассмотрены биомедицинские аспекты использования полученных эмульсий как перспективных систем доставки жирорастворимых биологически-активных веществ до кишечника без разрушения в агрессивной среде желудка.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-73-10091.

УДК 66.095.26.085

РАЗРАБОТКА МОДИФИЦИРОВАННЫХ РАСТВОРЕННЫМ ТЕРМОПЛАСТОМ ОЛИГОМЕРНЫХ ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПРЕЦИЗИОННОЙ 3D-ПЕЧАТИ

Мкртчян Ю.М., Сидоренко Н.В., Ваниев М.А.

Волгоградский государственный технический университет

E-mail:m.sc.yuri@vstu.ru

Ключевые слова: фотополимеризация, DLP 3D-печать, прецизионность, полисульфон.

Тип 3D-печати, основанный на фотополимеризации, представляет собой один из видов аддитивных технологий. Получение изделий данным методом получило широкое распространение благодаря ряду преимуществ, таких как:

-возможность производства сложных объектов с высокой детализацией, точностью до 6 микрон;
-получение изделий с гладкой, почти глянцевой поверхностью без дополнительной обработки;
-значительное сокращение расхода материалов;
-мобильность процесса и быстрый обмен информацией.

Для осуществления печати по данной технологии применяют жидкие фотополимеризующиеся композиции (ФПК). Состав ФПК включает реакционноспособные олигомеры, фотоинициатор или фотоинициирующую систему, а также компонент, который обеспечивает прецизионность (разрешение по XY и Z) путем ограничения слоя при печати. Достижение прецизионности осуществляется применением пигментов, УФ-абсорберов или красителей. Их использование затрудняет процесс печати, так как применение пигментов требует использования специальных конструкций принтеров, обеспечивающих перемешивание, так как печать безградиентных длинномерных деталей осложнена из-за осаждения частиц. УФ-абсорберы и красители в составе композиции способны мигрировать в оптически прозрачный слой контейнера, со временем искажая геометрические формы получаемых изделий.

С учетом вышеизложенного целесообразной представлялась разработка ФПК с использованием обоснованно подобранного растворенного высокомолекулярного соединения, которое выполняло бы роль УФ-абсорбера.

Известно, что полисульфон (ПСФ) обладает достаточно сильным поглощением в области до 300 нм. Предполагалось, что ФПК, содержащие ПСФ, могут быть пригодны для использования в технологии 3D-печати из-за явной послойности процесса фотополимеризации.

На основе (мет)акриловых олигомеров была разработана рецептура и напечатаны изделия для оценки детализации и образцы для определения свойств получаемых материалов. Как видно на рисунке 1, наличие ПСФ в составе композиции улучшает детализацию. Деформационная теплостойкость (HDT) образцов увеличилась на 7% (до 93°C); твердость возросла на 13% и составила 96 усл. ед. по Шор Д. Результаты гель-золь анализа свидетельствуют о получении густосшитых материалов с содержанием гель-фракции 98,8-99,9%.

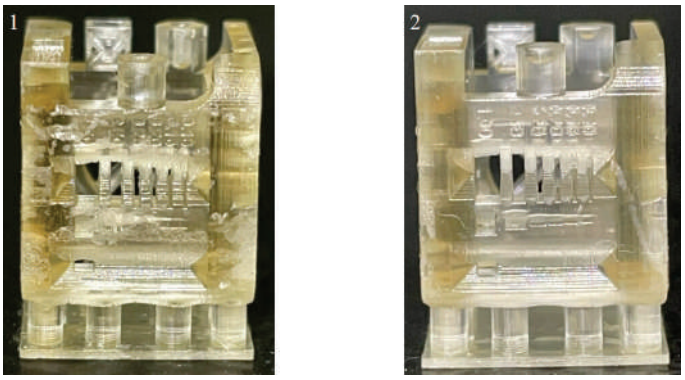


Рисунок 1. Напечатанные изделия
1 – немодифицированный образец с низкой детализацией
2 – модифицированный растворенным ПСФ образец с высокой детализацией

УДК 678.6

ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ И ПОКРЫТИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

Могила Т.Н., Михальчук В.М., Лыга Р.И.
Донецкий государственный университет
E-mail: mr.t.95@mail.ru

Ключевые слова: эпоксидные композиты, оксид титана, оксид циркония, золь-гель метод, получение, свойства.

Благодаря наличию ряда уникальных физико-химических свойств эпоксидные полимеры стали неотъемлемой частью жизни современного человека, а материалы, полученные на их основе, характеризуются высокой стойкостью к влиянию агрессивных сред и воздействию окружающей среды. Введение в состав полимера неорганических наполнителей, таких как оксиды кремния, титана или циркония позволяет модифицировать исходную матрицу, при этом свойства полученных композитов напрямую зависят от характеристик исходных компонентов. Золь-гель технология особо интересна в области получении полимерных композитов. Использование такого подхода позволяет обеспечивать высокую чистоту синтезируемого продукта и регулировать его микроструктуру. Золь-гель метод расширяет возможности синтеза в условиях невысоких температур, а также обеспечивает равномерное распределение частиц в золе. Однако он имеет ряд недостатков, например, высокая чувствительность к внешним факторам, таким как pH среды, наличие влаги, колебание температур, что затрудняет синтез золя, устойчивого к образованию агрегатов. Поэтому крайне важно подобрать правильное соотношение компонентов системы.

Целью данной работы было осуществление золь-гель метода получения эпоксидных композиционных материалов аминного отверждения, наполненных оксидами циркония и титана, а также изучение свойств полученных композитов и покрытий на их основе.

Получены эпоксидные полимеры, композиты аминного отверждения и тонкие пленочные покрытия на их основе. Для формирования эпоксидно-аминной полимерной матрицы использовали циклоалифатические смолы Eponex-1510 и УП-650Т. Полимеры модифицировали частицами TiO_2 и ZrO_2, синтезированными золь-гель методом из тетрабутоксида титана и цирконилгидроксида. Осуществлена упрощенная золь-гель технология, заключающаяся в формировании частиц наполнителя (наполнителей) in situ полимерно-аминной композиции. В смесь эпоксидной смолы и аминного отвердителя вводили необходимое количество прекурсора (прекурсоров). Гидролитическая поликонденсация алкоксида титана протекала за счет влаги в амине, что позволило исключить введение органических растворителей в реакционную систему. Получены композиты, содержащие индивидуально введенный TiO_2 (1–5 масс.%) и комбинированный напонитель ZrO_2/TiO_2 при массовом соотношении оксидов 1:1 и суммарной их концентрации 2–10 масс.%. Композиты, содержащие только диоксид титана, прозрачны и имеют желтоватый оттенок, а наполненные комбинированным оксидным наполнителем белого цвета молочного оттенка, интенсивность которого повышалась с ростом концентрации введенного цирконилгидроксида.

Все полученные образцы при комнатной температуре находятся в стеклообразном состоянии. Установлено, что и индивидуальное введение диоксида титана, и модифицирование комбинированным наполнителем приводят к армированию полимерной матрицы композитов. Анализ влияния диоксидов титана и циркония на термомеханические свойства композитов показал, что увеличение температур начала и завершения перехода образцов в высокоэластическое состояние обусловлено присутствием именно диоксида титана. Формируется титаноксидный каркас по всему объему композита, который оказывает армирующее влияние. Однако обнаружены и другие особенности структуры разработанных композитов, в частности при синтезе титаноксидного наполнителя в смеси диглицидилового эфира дициклогексилолпропана и амина и увеличении его содержания заметно снижается однородность структуры полимерной матрицы композитов.

Повышение термомеханических параметров полученных эпоксидно-неорганических композитов отражается на их устойчивости к высокотемпературным окислительным условиям. С использованием математической обработки изучены стадии неизотермической термоокислительной деструкции композитов. Установлено, что введение TiO_2 и комбинированного оксидного наполнителя в состав композитов приводит к снижению скорости потери массы образцов. При этом температура, соответствующая 50 %-ной потере массы образцов, сдвигается в сторону больших значений на десятки градусов.

Изучение защитных свойств эпоксидно-неорганических систем показало, что разработанные композиты могут быть использованы в качестве антикоррозионных покрытий для алюминиевых сплавов. Полученные тонкие композитные покрытия на поверхности сплава Д16 многократно повышают антикоррозионное сопротивление подложки, в результате чего плотность тока коррозии снижается на 2 порядка. Защитное действие полученных покрытий авторы связывают, прежде всего, с барьерными свойствами и хорошей адгезией к металлической поверхности.

УДК 541.6

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИБЕНЗИЛИДЕНФЕНИЛЕНДИАМИНА МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

Молова З.В., Базиев И.М., Борукаев Т.А.

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

E-mail:molova.chemtech@gmail.com

Ключевые слова: сопряжённые полимеры, полибензилиденфенилендиамин, межфазная полимеризация.

Интерес к сопряженным полимерам обусловлен наличием у них важных физико-химических и уникальных свойств, в частности тем, что они являются высокотемпературными полупроводниками и способны к образованию волокон из анизотропных расплавов. Развитие технологических аспектов химии полисопряженных полимеров идет по двум основным направлениям - разработка новых методов синтеза и расширение круга мономеров окислительной полимеризации. Большое число перспективных мономеров оказалось непригодно в окислительной полимеризации из-за нерастворимости в условиях синтеза. Это побудило авторов к поиску новых мономеров и альтернативных способов их окислительной полимеризации.

В настоящей работе рассмотрен процесс окислительной полимеризации бензилиден-м-фенилендиамина в межфазных условиях.

В работе выбор органического растворителя был не сложным, т.к. используемое исходное соединение - бензилиден-м-фенилендиамин достаточно хорошо растворяется в толуоле и дихлорэтане. Поэтому, межфазную окислительную полимеризацию проводили в системе раствор мономера в толуоле (дихлорэтан)/водный раствор окислителя $(NH_4)_2S_2O_8$) и HCI в объемном соотношении 1:1.

В результате проведенных исследований обнаружено, что в процессе получения полибензилиден-м-фенилендиамина с более высокими молекулярными характеристиками и с наибольшим выходом полимера, получатся при проведении межфазной полимеризации в системе толуол/водный раствор в течение 5-6 ч. При замене органического растворителя - толуола на другой, например, дихлорэтан, положительных результатов по увеличению молекулярных характеристик и выхода не получены.

Исследование влияния температуры на процесс окислительной полимеризации показало, что ее увеличение выше +10 °С ведет к резкому понижению как выхода, так и вязкости раствора полимера. Это обусловлено увеличением доли растворимой низкомолекулярной фракции.

С использованием межфазного процесса окисления решаются две задачи. Первое - исключение присутствия растворителя, вызывающего обрыв цепи, второе - понижение процесса окислительного гидролиза, интенсивно протекающие в таких условиях.

Полученные результаты показывают, что метод межфазной окислительной полимеризации позволяет снизить степень полидисперсности за счет лучшей растворимости мономера и образующихся интермедиатов, а также уменьшения побочных процессов гидролиза и деструкции макромолекул.

Предположительно, межфазный процесс снижает риск окислительного гидролиза за счет разделения продуктов реакции и окислителя, тем самым позволяя увеличить молекулярно-массовые характеристики полибензилиденфенилендиамина по сравнению с гомогенным процессом.

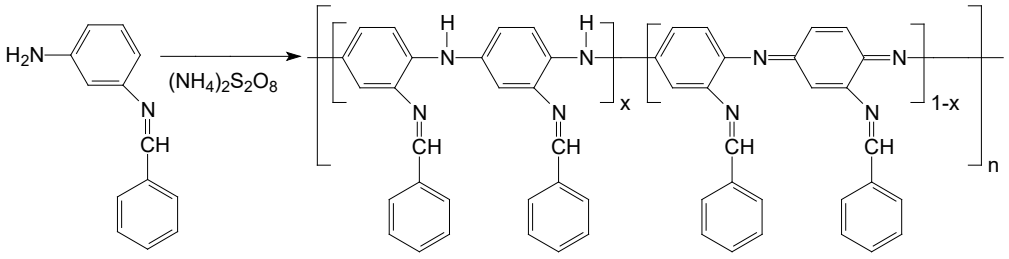


Рисунок 1. Схема полимеризации

Строение полимера подтверждали с помощью ИК спектроскопии, где были обнаружены соответствующие полосы, отвечающие элементам структуры полимера. При этом полученный продукт представлял собой допированный черный порошок, частицы которой имели глобулярную морфологию. При дедопировании 3%-ным раствором аммиака, продукт становился темно-коричневым. Результаты термических исследований показали, что полученный полимер обладает достаточно высокой термостойкостью. При этом процесс деструкции полимера протекал в одну стадию.

Таким образом, методом окислительной межфазной полимеризацией бензилиден-м-фенилендиамина получен полисопряженный полимер с определенными характеристиками молекулярной массы и заметной термостойкостью.

УДК 541.6

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИБЕНЗИЛИДЕНФЕНИЛЕНДИАМИНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ М-ФЕНИЛЕНДИАМИНА И ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗАЛЬДЕГИДОВ

Молова З.В., Базиев И.М., Борукаев Т.А.

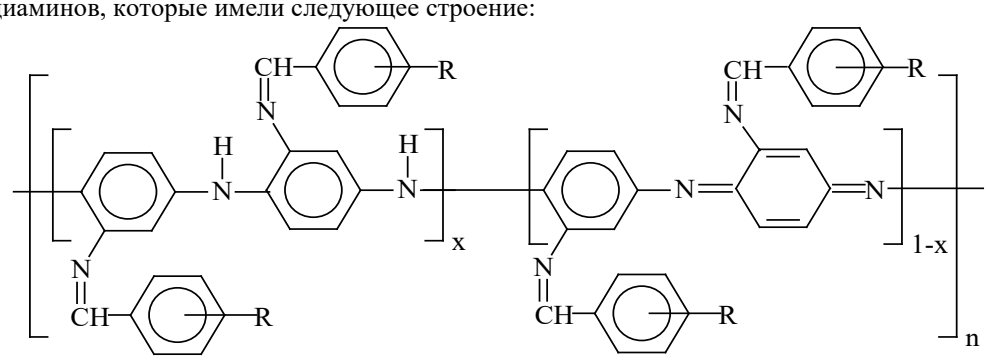
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

E-mail: molova.chemtech@gmail.com

Ключевые слова: полибензилиденфенилендиамины, термические свойства, деструкция.

Полимерные материалы с сопряженными системами в основной цепи обладают ценными свойствами как повышенная термостойкость, термохромизм, электрическая и оптическая активность и т.д. Такой комплекс свойств, позволяет использовать полисопряженные полимеры в органической электронике и в устройствах различного рода: индикаторы, дисплеи, управление оптическим излучением и т.д. В связи с развитием высоких технологий и востребованностью таких материалов, разработчики активно проводят исследовательские работы по созданию перспективных структур полисопряженных полимеров, удовлетворяющих растущим требованиям техники новым материалом.

Настоящая работа посвящена исследованию термических свойств полибензилиден-м-фениленди-аминов (ПБФДА). Полимеры получали окислительной полимеризацией соответствующих бензилиден-м-фенилендиаминов, которые имели следующее строение:



где, R= H; *м*-NO_2; *о*- NO_2; п-$N(C_2H_5)_2$.

Термические исследования, проведённые с помощью прибора TGA/DSC фирмы Labsys (Германия) в динамическом режиме нагревания, показали, что термостабильность ПБФДА заметно определяется химическим строением макромолекулы. Так, температура начала разложения $T_н$, поли-о-нитробензилиден-м-фенилендиамина 120 °С, а у поли-м-нитробензилиден-м-фенилендиамина 100 °С. Более высокие значения $T_н$ показали остальные ПБФД. Большинство полученных ПБФДА имели три стадии разложения. Так, разложение ПБФДА более интенсивно проходят при температуре от 420 °С и выше, с максимумами при T_m~ от 350 до 420 °С. При повышении температуры до 580 °С происходит практически полное разложение полимеров. Интенсивное разложение полимеров при высоких температурах (430 °С и выше) связано с разрывом основной цепи макромолекулы. Так, 10 % потеря массы у поли-о-нитробензилиден-м-фенилендиамина наблюдается при температуре 310 °С, а у поли-м-нитробензилиден-м-фенилендиамина 350 °С. Невысокие значения термостойкости данных полимеров обусловлены низкой устойчивостью нитрогрупп к действию высоких температур.

Следует отметить, что термические свойства допированного и дедопированного поли-м-нитробензилиден-м-фенилендиаминов заметно отличаются. Так, процесс разложения допированного ПБФДА происходит в две стадии с максимумами при температуре 345 и 571 °С. В случае дедопированного ПБФДА, процесс разложения полимера происходит существенно медленнее и дольше в одну стадию с максимумом при температуре 577 °С. Такое различие в термическом поведении образцов (допированного и дедопированного полимеров) связано с тем, что при дедопировании происходит нейтрализация солевой формы макромолекулы полибензилиден-м-фенилендиамина с противоионом $^-SO_3H$. В свою очередь, противоион $^-SO_3H$ достаточно неустойчив при действии высоких температур, что и наблюдается при оценке термостойкости допированного полимера.

Термический анализ поли-*м*-нитробензилиден-*м*-фенилендиамина после очистки его от низкомолекулярных фракций показал, что полимер по термостойкости превосходит допированный и дедопированный образцы. Так, после очистки температура 10 % потери массы для данного полимера 375 °С, что на 13 °С выше, чем у дедопированного образца.

Таким образом, исследования термических свойств, полученных ПБФДА показали, что синтезированные полимеры обладают достаточной термической устойчивостью к высоким температурам, которая заметно определяются не только химическим строением, но и допированной или дедопированной формой.

УДК 677.494.742.3+537.312

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ НИТИ

Молчанов Д.В.[1,2], **Москалюк О.А.**[1]
[1] *Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта*
[2] *ООО «СуммаНанотехнологий»*
E-mail: denmolw@gmail.com

Ключевые слова: нанокомпозиты, электропроводящий полимер, волокна, нити.

В данной работе рассматриваются история вопроса и последние достижения в исследованиях композиционных материалов на основе углеродных наноструктур и термопластичных полимеров. Основное внимание уделено волокнообразующим композитам, которые могут быть пригодны для изготовления синтетических нитей и тонких пленок, а также прогрессу, оставшимся проблемам и будущим направлениям исследований в этой области.

В работе представлены сведения о состоянии знаний в области функционализации полимерных волокнистых материалов и взаимодействия между углеродными наночастицами и полимерной матрицей. Кратко описывается механизм взаимодействия на молекулярном уровне. Первоначально проводящий полимер – полиацетилен, открытый японскими учеными в 1974 году имел достаточно низкую удельную проводимость 10^{-7} до 10^{-3} $Ом^{-1}·м^{-1}$. Несмотря на долгие поиски путей улучшения этих показателей, существенная прибавке проводимости удалось достичь лишь включением в полимерную матрицу токопроводящих аддитивов, придающих материалу электрическую проводимость. Среди таких материалов наиболее популярен технический углерод, а также рассматриваются ставшими популярными в последнее время многостенные и одностенные углеродные нанотрубки. Их геометрические характеристики позволяют ориентировать их сонаправленно полимерным фибриллам и добиваться проводимости при минимальном количестве вводимых аддитивов.

Кроме того, обсуждаются механические, электрические и тепловые свойства нанокомпозитов, а также их изменение под действием внешнего воздействия. Углеродные наноструктуры протяженной формы могут рассматриваться как армирующие волокна, которые с одной стороны увеличивают крепость итогового полимера с другой – снижают величину пластической деформации, а также увеличивают его теплопроводность. Для реализации данного эффекта необходимо обеспечить адгезионное взаимодействие на границе раздела фаз полимер-углеродная частица. С другой точки зрения малые доли углеродных наночастиц могут выступать в роли технологических добавок, улучшающих процесс экструзии волокнистого композита и упрощающих протекание ориентационных процесс при высокотемпературной вытяжки полимерного композита.

В заключение, обобщаются текущие вызовы и потенциальные темы дальнейшего изучения, а также предложения относительно будущего направления исследований. Основной целью работы является освещение прогресса в области проводимых полимерных композитных материалов и современное состояние науки в этой области.

Благодарность
Данное исследование было поддержано из средств программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» БФУ им. И. Канта.

УДК 615.31 : 616.12 : 616.003.821

МОДЕЛИ АМИЛОИДОЗА СЕРДЦА И ПОЛИМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ДОСТАВКИ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ АМИЛОИДОЗА СЕРДЦА

Морозкина С.Н.[1], Снетков П.П.[1], Стрекаловская У.Н.[1], Брин В.Б.[2], Соколовский Н.В.[2], Успенская М.В.[1]

[1] Национальный исследовательский университет ИТМО

[2] Северо-Осетинская государственная медицинская академия

E-mail: Morozkina.Svetlana@gmail.com

Ключевые слова: амилоидоз сердца, модели in vivo, транстиретиновый белок, трансгенная экспрессия, системы доставки, полимерные матрицы.

Амилоидоз - это группа заболеваний, при которых специфические растворимые белки превращаются в нерастворимые внеклеточные фибриллярные отложения. Определенные мутации в белках, склонных к образованию амилоида, приводят к агрессивным формам заболевания.

β2-микроглобулин (β2m), белок клеточной поверхности, и транстиретин (TTR), нормальный белок плазмы, по своей природе являются амилоидогенными. TTR дикого типа является предшественником амилоида при старческом системном амилоидозе, причине сердечной недостаточности у пожилых людей, а различные мутации в гене TTR человека вызывают аутосомно-доминантные состояния - семейную амилоидную полинейропатию и семейную амилоидную кардиомиопатию.

Вариант D76N β2m вызывает высокопроникающий наследственный системный амилоидоз. Аналогичным образом, вариант S52P TTR также вызывает агрессивный амилоидоз, который характеризуется заметными отложениями ATTR в сердце. Уже давно ведутся поиски моделей амилоидоза Aβ2m и ATTR-амилоидоза на животных, чтобы обеспечить лучшее понимание механизмов заболевания и валидацию методов диагностики и лечения, но предыдущие попытки смоделировать эти заболевания in vivo увенчались ограниченным успехом или вообще не увенчались успехом. В докладе будут обсуждены детали и сложности при создании мышиных моделей: (1) амилоидоза Aβ2m и (2) сердечного ATTR-амилоидоза путем трансгенной экспрессии этих высокоамилоидогенных вариантов.

Несмотря на экспрессию высоких концентраций амилоидогенных белков в плазме крови, у мышей спонтанно не развился амилоидоз. После прайминга отложения амилоида предварительно сформированными амилоидными фибриллами у трансгенных мышей hβ2mD76N не развились отложения амилоида. Примечательно, что большая часть β2m циркулирует связанной в комплексе, потенциально ограничивая доступность свободных β2m-мономеров для превращения в фибриллы. У трансгенных мышей hTTRS52P прайминг отложения амилоида амилоидными фибриллами приводил к последовательному и воспроизводимому развитию амилоидоза ATTR сердца.

Вторая часть доклада посвящена сложностям создания систем доставки использующихся в клинической практике лекарственных препаратов для лечения амилоидоза сердца – дифлунизала и тафамидиса.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, научный проект № 21-74-20093. Ссылка на информацию о проекте: https://rscf.ru/en/project/21-74-20093 .

УДК 544.7

МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Голубков С.С.[1,2], Тютюнов А.А.[1], Морозова С.М.[2]

[1]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН*

[2]*Московский физико-технический институт (НИУ)*

E-mail: morozova.sm@mipt.ru

Ключевые слова: перфторированные полимеры, наночастицы, полимерные мембраны.

Топливные элементы (ТЭ) являются примером экологически чистой возобновляемой энергетики, но их активное внедрение в реальную промышленность сопряжено с рядом проблем, включая быструю деградацию и низкую эффективность. Одним из важнейших структурных элементов каждого ТЭ является ионообменная мембрана, которая обеспечивает прохождение ионов-продуктов реакции из анодной в катодную область, тем самым обеспечивая замыкание цепи и работу элемента. Для водородных ТЭ наиболее перспективными являются мембраны на основе перфторированных полимеров, ввиду их повышенной химической стойкости к кислороду по сравнению с алкильными и арильными аналогами. Коммерчески доступный перфторированный полимер Nafion представляет собой сополимер на основе тетрафторэтилена и перфторированного мономера, содержащего сульфогруппу. Присутствие в структуре Nafion мономеров различной природы приводит к формированию наноструктуры, формирующие гидрофильные каналы в гидрофобной матрице, что определяет высокую протонную проводимость. В данной работе предложен новый подход к формированию структуры полимерных мембран за счет сочетания противоположно заряженных полимерных наночастиц.

Методом эмульсионной полимеризации были получены две дисперсии содержащие: 1) положительно заряженные наночастицы на основе перфторированного мономера, содержащего сульфогруппу и 2) отрицательно заряженные наночастицы на основе 1,1,2-трифтор-2-(трифторметокси)этена (рис. 1а).

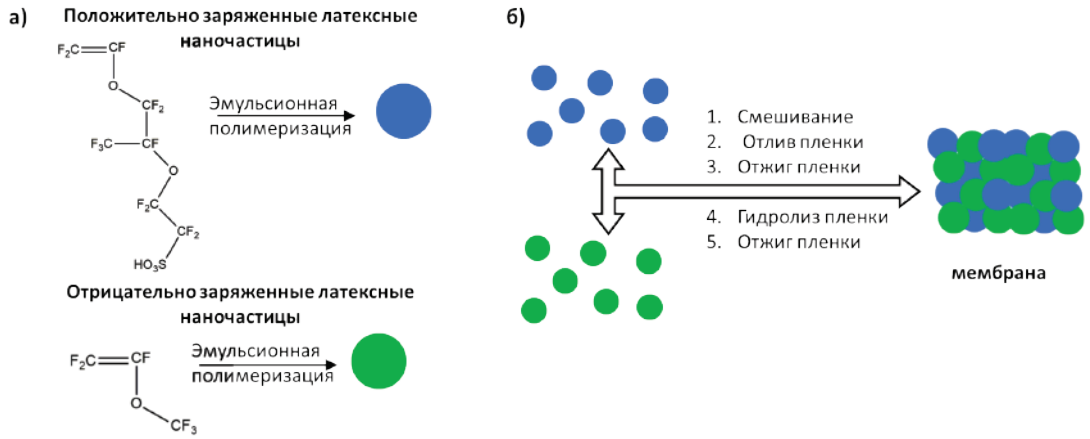


Рисунок 1. а) Схематичное изображение наночастиц на основе перфторированных полимеров; б) схема получения пленок на основе наночастиц

Размер и электрокинетический потенциал полученных наночастиц были охарактеризованы методом динамического светорассеяния. Диаметр частиц составил 15 нм и 35 нм для первой и второй дисперсии, соответственно; электрокинетический потенциал был +26,5 мВ и -18 мВ для первой и второй дисперсии, соответственно. Стоит отметить, что использование 1,1,2-трифтор-2-(трифторметокси)этена имеет дополнительное преимущество в простоте проведения полимеризации, поскольку данный мономер при нормальных условиях представляет собой жидкость в отличие от газообразного тетрафторэтилена.

На основе полученных дисперсий, смешанных в различных соотношениях от 0.5:1 до 3:1, были получены пленки методом полива. Последующий отжиг и гидролиз пленок приводили к получению протонообменных мембран.

Таким образом, в работе реализован новый подход к формированию наноструктуры гидрофильных и гидрофобных фрагментов за счет использования полимерных наночастиц. Дальнейшая работа направлена на изучение протонной проводимости и газопроницаемости полученных мембран.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание) № 075-03-2023-106, номер проекта FSMG-2022-0012.

УДК 677.494.7+ 537.311.3

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ «УМНЫХ» МАТЕРИАЛОВ

Москалюк О.А.[1,2], Цобкалло Е.С.[2], Юдин В.Е.[3]

[1] Балтийский федеральный университет им. И. Канта

[2] Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

[3] Институт высокомолекулярных соединений РАН

E-mail: olga-moskalyuk@mail.ru

Ключевые слова: «умные» материалы, e-textile, композиты, волокна, электропроводность.

В работе представлены основные достижения в области создания «умных» материалов, применяющихся при производстве высокотехнологичного текстиля (smart fabric, electronic textiles). Сегодня принято выделять три поколения «умной ткани». К первому, самому простому в реализации типу относится носимая электроника, представляющая отдельные модули, которые могут быть интегрированы на макроуровне за счет использования среды одежды. В таком решении на одежде предусмотрены отсеки и карманы для размещения носимой электроники, а также вшиты проводные соединения между различными ее элементами. В этом случае при стирке и чистке одежды электронные блоки вынимаются из одежды.

Второе направление - непосредственно smart fabric — electronic textiles (e-textile). В данном случае компоненты и соединения являются частью ткани, они невидимы и невосприимчивы к стирке и чистке, не мешают движениям. При повышении уровня интеграции и миниатюризации электронных узлов можно получить полностью интегрированную в одежду электронную систему: электронные модули, межсоединения и датчики, устройства ввода данных, индикаторы, а в ряде случаев в одежду могут быть вплетены даже источники питания, представляя в итоге единое целое. Сегодня именно это направление активно развивается, а ряд решений находят воплощение в реальные продуктовые решения (Under Armour, Levi’s, Tommy Hilfiger, Samsung, Ralph Lauren, Google). Особый интерес в разработке «умных» тканей находят аддитивные технологии. Так инженеры из Калифорнийского технологического института и Лаборатории реактивного движения разработали «жидкую кольчугу». Мягкий материал, напечатанный на 3D-принтере, легко трансформируется под давлением в твердую форму. Исследования показали, что такая «кольчуга» может выдержать вес, в 50 раз превышающий ее собственный. Предполагается использовать данные «умные» материалы для экзоскелетов.

Третье поколение «умной» одежды – это интеграция e-textile с цифровыми технологиями (AR/VR, big data, ИИ). Например, компания Samsung разработала умный деловой костюм: в пуговицу на рукаве пиджака встроена функция NFC. Костюм может обмениваться цифровыми визитными карточками, переводить смартфон в режим «не беспокоить» или взаимодействовать с другими устройствами.

Отечественная компании Mircod разработала умную униформу для суровых условий труда, которая помогает обеспечить безопасность сотрудника на производственных предприятиях. Встроенные датчики определяют частоту сердцебиения, температуру, положение тела в пространстве, анализируют концентрацию газов в воздух.

Levi’s и Google выпустили умную джинсовую куртку. За счет использования специальных нитей, проводящих сигнал, сама ткань становится — тачпадом, который подключается через Bluetooth. Ткань на рукаве чувствует движение пальцев и передает его на гаджет, например, на смартфон: можно запустить плейлист или ответить на звонок.

Традиционно в качестве электропроводящего компонента для создания «умных» тканей и e-textiles использовались металлические/металлизированные нити или углеродные нити. Однако данные материалы имеют ряд недостатков: из-за жесткости и хрупкости наблюдается сложность вплетения в тканные структуры, в результате чего снижается скорость производственных процессов, увеличивается износ оборудования, а текстильные изделия теряют первоначальную гибкость и легкость. В данной работе представлены результаты исследований по созданию электропроводящих нитей на основе полимерных композитов из волокнообразующих полимерных матриц и аллотропных форм углерода. Авторами проведен комплекс исследований физико-механических и эксплуатационных свойств и особенностей надмолекулярной структуры волокнистых композитов от типа, формы, концентрации электропроводящего наполнителя и технологии изготовления композитов. На основе установленных зависимостей разработаны электропроводящие волокнистые композиты с заданным уровнем свойств. Показаны перспективы применения данных электропроводящих композитов для «умных» тканей и e-textile.

Благодарность

Работа поддержана из средств программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030».

УДК 661.124

БИОПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИКСЫ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ

Мохова Е.К., Гордиенко М.Г.

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

E-mail: lizi5263@yandex.ru

Ключевые слова: альгинат натрия, хитозан, желатин, ультразвук, микроструктура.

Получение биополимерных материалов – это весьма актуальная задача для тканевой инженерии, регенеративной медицины и биотехнологии. Широкое распространение в данной области получили полисахариды и полимеры белкового происхождения: альгинат натрия, хитозан и желатин. Данные полимеры широко применяются для создания новых композиционных материалов и матриксов для культивирования клеток. При разработке новых материалов широко используются комбинации полимеров для придания материалам на их основе новых свойств, кроме того, используются различные физико-механические факторы: ультразвук, расширение под высоким давлением, радиочастоты, электрическое и магнитное поля, оказывающие влияние на свойства полимеров и материалов на их основе. Физико-механические факторы способствуют улучшению микроструктуры, образованию материалов с определенным молекулярно-массовым распределением полимера, образованию межмолекулярных сшивок, позволяют получать материалы с иерархической пористой структурой. В работе исследовалось влияние ультразвука на микроструктуру полимерных матриксов.

В ходе работы были получены матриксы на основе альгинат-хитозана и альгинат-желатина, при этом часть образцов обрабатывалась ультразвуком с частотой 40 кГц на этапе заморозки перед лиофильной сушкой. Полная спецификация полученных матриксов приведена в таблице 1.

Таблица 1. Спецификация полученных образцов

Наименование	Полимеры	Концентрация, %	Обработка ультразвуком
Alg-Ch	Альгинат и хитозан	1,5 и 1 (1:1)	нет
Alg-Ch-US	Альгинат и хитозан	1,5 и 1 (1:1)	да
Alg-G	Альгинат и желатин	1,5 и 1,5 (1:1)	нет
Alg-G-US	Альгинат и желатин	1,5 и 1,54 (1:1)	да

Применение ультразвука на этапе фазового перехода в процессе заморозки позволило уменьшить размер образующихся кристаллов льда для всех исследуемых полимеров. Равномерное распределение кристаллов льда может повлиять на пористость и, следовательно, на сорбционную способность материалов, получаемых после сублимационной сушки. Кроме того, структурирование кристаллов льда в замораживаемых полимерах при последующей вакуумной сублимационной сушке способствует образованию каналов в осевом сечении, что может благоприятно сказаться на диффузии кислорода, поступающего в полимерный каркас на стадии культивирования клеток. На рисунке 1 представлены снимки сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для сухих образцов в осевом сечении.

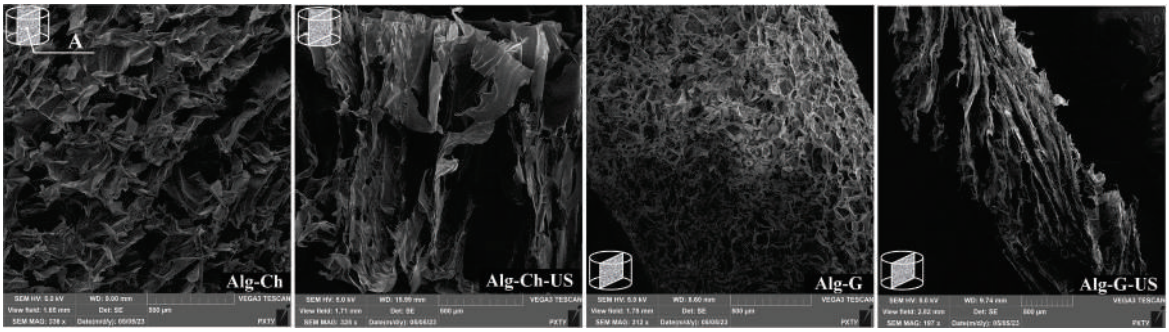


Рисунок 1. Снимки СЭМ полученных образцов при увеличении 500 мкм: осевое сечение (А)

Снимки СЭМ позволили проанализировать влияние ультразвука (40 кГц) на морфологию поверхности исследуемых образцов. При сравнении снимков СЭМ образцов Alg-Ch и Alg-Ch-US в осевом сечении видно, что ультразвук способствовал структурированию пластин альгинатного компонента в вертикальном положении, которое соответствует направлению воздействия ультразвуковых волн и соответственно акустического давления. В образце Alg-G наблюдается плотная ячеистая структура, тогда как в образце Alg-G-US преобладают полые структурированные пластины с толщиной стенки до 2 мкм.

Методом СЭМ были показаны отличия в морфологии поверхности образцов на основе альгинат-хитозана и альгинат желатина. Включение желатина в альгинатные каркасы позволяет получить образцы с плотной ячеистой структурой, при этом средний размер пор, намного меньше, чем у образцов с включением хитозана. Полученные данные могут быть полезны в области тканевой инженерии.

УДК 544.774.2

БИОПОЛИМЕРНЫЕ АЭРОГЕЛИ ДЛЯ НАЗАЛЬНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ В МОЗГ

Мочалова М.С., Уварова А.А., Ловская Д.Д.
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
E-mail: mochalova.m.s@muctr.ru

Ключевые слова: хитозан, белок, аэрогель, сверхкритическая сушка.

Аэрогели представляют собой пористые и твердые материалы, обладающие низкой плотностью (0.00012-0,03 г/см^3), высокой площадью удельной поверхности (200 до 1500 м^2/г) и высокой пористостью (до 99%). К отличительным особенностям органических аэрогелей можно отнести такие свойства, как биосовместимость, биодеградируемость и нетоксичность. Актуальной задачей является разработка сухих назальных систем доставки лекарственных препаратов на основе биополимерных аэрогелей. Назальные системы доставки обеспечивают быстрое наступление терапевтического эффекта, высокую стабильность лекарственного препарата, улучшение физико-химических свойств (растворимость в воде, биодоступность), маскировку вкуса или запаха.

Перспективным материалом для получения органических аэрогелей является природный полисахарид – хитозан. Хитозан — это природный линейный полиаминосахарид, обычно получаемый из хитина путем щелочного деацетилирования. Хитозан обладает свойствами мукоадгезивности, то есть способен к адгезии к поверхности слизистых тканей человека, и биосовместимости, является усилителем проницаемости, то есть улучшает адсорбцию лекарственного вещества через биологические мембраны.

Другими материала для получения аэрогелей могут выступать белки. Структура белков представлена последовательностью аминокислотных остатков, которая влияет на пространственную конформацию самих белков. Химическая модификация или сшивка функциональных групп боковых цепей аминокислот белков позволяет улучшить необходимые характеристики белковых аэрогелей. Многочисленные исследования показали, что внутренние свойства аэрогелей зависят от конкретного типа белка.

В рамках экспериментальных исследований получены микрочастицы аэрогеля на основе белка и хитозана. Полученные материалы обладают развитой морфологией поверхности, высокой удельной площадью поверхности, большим объемом пор, малым диаметром пор, низкой плотностью и высокой пористостью. Аэродинамический диаметр всех полученных биополимерных аэрогелей лежит в диапазоне, необходимом для осуществления адресной доставки активных фармацевтических ингредиентов (АФИ) в обонятельную область носовой полости. Проведены экспериментальные исследования по внедрению АФИ «кломипрамин» и «мелатонин» в поры биополимерных аэрогелей. Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии определены массовые загрузки полученных фармацевтических композиций «биополимерный аэрогель – АФИ». Методом рентгенофазового анализа показано, что АФИ в фармацевтических композициях присутствует в преимущественно аморфном состоянии. Результаты экспериментальных исследований In Vivo показали, что в случае обеих композиций максимальная концентрация АФИ в тканях мозга достигается уже через 10 минут после введения фармацевтических композиций «биополимерный аэрогель – АФИ» интраназально. Таким образом было доказано, что полученные биополимерные аэрогели на основе белка и хитозана перспективны для использования в качестве матриц-носителей активных фармацевтических ингредиентов при разработке назальных систем доставки лекарств.

Благодарность:
Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерство науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научной тематики FSSM-2022-0004.

УДК 547-326

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕТРАБУТОКСИТИТАНА НА КОНЦЕВЫЕ КАРБОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Мурзаканова М.М., Мамхегов Р.М., Байказиев А.Э., Хаширова С.Ю.

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

E-mail: m_m_murzakanova@mail.ru

Ключевые слова: сложные полиэфиры, характеристическая вязкость, карбоксильное число, этерификация, поликонденсация, синтез, полиэтилентерефталат.

Проведен синтез полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с использованием тетрабутоксититана (ТБТ) в качестве катализатора и фосфорной кислоты в качестве стабилизатора. Синтез проводился двухстадийным способом на двухлитровом реакторе. Для выявления влияния катализатора на процесс синтеза ПЭТФ и качество образующегося полимера было изучено содержание концевых карбоксильных групп и характеристическую вязкость получаемых образцов полимера.

Структуры полученных полимеров подтверждали ИК-спектрами. Все образцы имеют желтую окраску, что характерно для титансодержащих катализаторов, за исключением тех образцов ПЭТФ, где уменьшение концентрации ТБТ приводит к получению более прозрачных полимерных материалов. Исследование концевых карбоксильных групп методом кислотно-основного титрования показало, что практически все полученные полимеры ПЭТФ имеют оптимальные значения по числу концевых карбоксильных групп. Установлено, что увеличение концентрации титанового катализатора и/или температуры синтеза приводит к увеличению числа концевых карбоксильных групп и величины характеристической вязкости. Выявлено, что температура является фактором, оказывающим наибольшее влияние на концентрацию концевых карбоксильных групп и, по-видимому, является одним из главных факторов, контролирующим термическую деструкцию полимера.

Приведены возможные нежелательные побочные процессы, влияющих на основной процесс поликонденсации ПЭТФ, и приводящие к увеличению числа концевых карбоксильных групп. Определены какие структуры влияют на изменение цветности полимерного материала

Выявлено, что использование ТБТ в качестве катализатора повышает молекулярную массу и сокращает продолжительность синтеза ПЭТФ, даже при очень низкой концентрации титана. Однако, титановые катализаторы оказывают более значительное влияние на концевые карбоксильные группы, т.е. на термическую деструкцию полимера влияет не только добавление металлического катализатора, но и также концентрация и природа этих металлов. Невысокие значения концевых карбоксильных групп (13-28 ммоль/кг) наших образцов ПЭТФ позволяют говорить о том, что реакция поликонденсации идет без побочных процессов.

Обнаружено, что выбранные концентрационные количества (100-350 ppm) ТБТ дает оптимальные результаты характеристической вязкости и количества концевых карбоксильных групп. Если учитывать продолжительность синтеза, температуру реакционной среды, цветность, то наиболее оптимальным концентрационным количеством ТБТ является добавление его в количестве 200 ppm при температуре реакционной среды 270-275 ^{o}C и продолжительностью процесса 3 часа.

УДК 541.64

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ДОБАВКАМИ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ПОЛИФЕНИЛЕНЭФИРОКСИМАТОВ

Мусаев Ю.И.[1], Мусаева Э.Б.[1], Данилова-Волковская Г.М.[2]

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

[2]Филиал Северо-Кавказского федерального университета

E-mail musaev41@mail.ru

Ключевые слова: дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилового эфира, полифениленэфирформальоксимат, полифениленэфирарилатоксимат, полибутилентерефталат, композиты.

В последнее время синтез полимеров на основе новых мономеров значительно возрос. Однако в настоящее время очень мало примеров выпуска промышленных полимерных материалов на их основе. В тоже время очень быстро растет количество новых полимерных материалов в виде смесей полимеров и композитов на основе уже известных полимеров и новых полимеров, обладающих комплексом новых полезных свойств.

Ранее нами на основе дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилового эфира были синтезированы полифениленэфирформальоксимат (ПФЭФО) и полифениленэфирарилатоксимат (ПФЭАО) и изучены их термические и физико-химические свойства. Было установлено, что синтезированные ПФЭФО и ПФЭАО устойчивы к воздействию агрессивных сред, являются хорошими электрическими изоляторами, обладают высокой термической стабильностью и хорошими диэлектрическими характеристиками.

Нами были проведены исследования по модификации ПБТФ ароматическими ПФЭФО и ПФЭАО - новыми полимерами, содержащими $–C(CH_3)=N–O–$ группы, с целью улучшения эксплуатационных качеств полученных композитов на базе ПБТФ марки В-305.

Полученные данные указывают, что в композитах, содержащих 1 % масс ПФЭФО или ПФЭАО увеличивается массовая доля коксового остатка по сравнению с чистым ПБТФ. Так, в случае композиции ПБТФ+1% ПФЭАО кривая ТГ показала, что коксовый остаток на воздухе составил ≈10%, а в аргоне ≈15% при Т=1273 К.

Кривые ДТА указывает на то, что окислительные процессы у нестабилизированного и стабилизированного промышленного ПБТФ начинаются при Т = 533 и 598 К соответственно. Для композиции ПБТФ+1% ПФЭФО (кр.3) температура начала окисления выше и равна ≈ 623 К, в то же время для композиции ПБТФ+1% ПФЭАО ≈ 698 К, что на 165° выше, чем у нестабилизированного ПБТФ, на 100° выше, чем у стабилизированного промышленного ПБТФ и на 75° выше, чем у композиции ПБТФ+1% ПФЭФО.

При использовании стабилизаторов на кривых ДТА в воздухе появляются несколько пиков, площадь и положение которых зависят от содержания стабилизаторов и их природы. На кривой ДТА (кр.1) для нестабилизированного ПБТФ пик термоокислительной деструкции наблюдается при 730 К. На кривых ДТА промышленного стабилизированного ПБТФ (кр.2) и композиции ПБТФ+1% ПФЭФО (кр.3) имеются два пика термоокислительной деструкции в интервале 735-739 К. На кривой ДТА композиции ПБТ+1% ПФЭАО (кр.4) появляются уже три пика активной термоокислительной деструкции, первый из которых наблюдается при ≈740 К, второй - при 773 К, третий при - 793 К. По-видимому, это связано с тем, что с возрастанием содержания ПФЭФО и ПФЭАО увеличивается термическое и термоокислительное структурирование композиций, что хорошо согласуется с кривыми ТГ для чистых ПФЭФО и ПФЭАО.

Показатель текучести расплава, измеренный при 240°С (513 К) и нагрузке 5 кг при использовании в качестве модифицирующей добавки ПФЭФО в зависимости от содержания последнего уменьшается в 2,1 – 4,4 раза, а показатель текучести расплава композиций ПБТФ, содержащих в качестве модифицирующих добавок ПФЭАО, измеренный при 250°С (523 К) и нагрузке 5 кг, уменьшается в 1,9 – 3,3 раз по сравнению с немодифицированным ПБТФ, в зависимости от содержания добавки.

Добавка полиформальоксиматов и полиарилатоксиматов в композиции с полибутилентерефталатом позволяет также улучшить диэлектрические свойства полимерного материала. В пользу такого довода говорят результаты проведенных нами диэлектрических исследований композиций, содержащих ПБТФ, 1% ПФЭФО или 1% ПФЭАО. Приготовленные композиции имеют более высокие температуры начала сквозной проводимости.

Таким образом, по комплексу положительного воздействия на полибутилентерефталат (увеличение коксового остатка, температуры начала сквозной проводимости и температуры начала деструкции), полифениленэфирформальоксимат и полифениленэфирарилатоксимат в количестве до 1 масс. % могут быть использованы в качестве модифицирующей добавки, с целью улучшения эксплуатационных характеристик ПБТФ.

УДК 54.055

ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУЧЕНИЯ АМОРФНОЙ ОДНОСЛОЙНОЙ ПЭТФ ПЛЕНКИ

Мусов И.В., Хаширова С.Ю., Слонов А.А., Жанситов А.А., Курданова Ж.И., Хаширов А.А., Мусов Х.В., Тлупов А.Ф.

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

E-mail:ismel@mail.ru

Ключевые слова: полиэтилентерефталат (ПЭТФ), пленка, экструзия, технологический режим.

В настоящее время широкое распространение получили две основные технологические схемы производства аморфных ПЭТФ-пленок:

1) с предварительной кристаллизацией и сушкой и последующей переработкой на одношнековом экструдера;

2) без предварительной кристаллизации и сушки, но с глубоким многоступенчатым вакуумированием на двухшнековом экструдера.

Проведен подбор технологического режима получения аморфной однослойной пленки из ПЭТФ на лабораторной установке, оснащенным одношнековым экструдером, плоскощелевой головкой и формующим валком с возможностью регулирования температуры и термостатирования.

Подобранные параметры технологического процесса моделируется в соответствии с промышленным процессом производства ПЭТФ пленок, следовательно, приведенные результаты и анализ, могут иметь большое значение и для их промышленного производства.

Отработан технологический режим получения однослойной ПЭТФ пленки, на основе гранул ПЭТФ марки EkoPET 80 BB. Процесс предварительной сушки ПЭТФ гранул осуществлялся при 150°С, на протяжении 3-4 часов, в вакуумном сушильном шкафу.

Получение однослойной пленки из высушенных гранул ПЭТФ осуществлялось на одношнековом экструдере (модель LMCR-150) оснащенным плоскощелевой головкой, типа «вешалка», охлаждающим валком для прокатки пленки и линией протяжки и намотки (модель LME 16-30/С). Охлаждающий валок подключен к водяному термостату, с возможностью регулирования температуры поступаемой воды от 20 до 90°С.

Для подбора технологического режима получения аморфных ПЭТФ-пленок варьировались параметры температурных настроек экструдера, скорость вращения шнека, температура охлаждающего валка, режимы протяжки.

В результате проведенных исследований, был подобран оптимальный технологический режим для лабораторной экструзионной линии LMCR-150, позволяющий получать качественные образцы однослойных, аморфных ПЭТФ-пленок, шириной 70-75 мм и толщиной 70-100 мкм пригодных для проведения различных испытаний, в частности для исследования газопроницаемости. Оптимизированный режим получения пленки на одношнековом эккструдере приведен в таблице 1.

Таблица 1. Оптимизированный технологический режимы переработки композитных гранул на основе ПЭТФ на одношнековом экструдере и прокатки однослойной пленки

Параметры	Зона 1, Т, ˚С	Зона 2, Т, ˚С	Зона 3, Т, ˚С	Зона 4, Т, ˚С	Темп. расплава, °С	Т охл. валка, °С	V вр-ия. шнеков RPM	Нагрузка на мотор, %
Режим – 4/О	275	285	295	295	277	65-70	110	70

По оптимизированному технологическому режиму были получены образцы однослойных пленок из различных композитных гранул на основе ПЭТФ и различных добавок, что также показывает пригодность подобранных параметров для исследований различных композитных матералов на основе ПЭТФ с добавлением компонентов повышающих термостабильность, проность, барьерные свойства по кислороду и углекислому газу.

УДК 54.057

ПОЛУЧЕНИЕ ЛАКТИДА ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ОЛИГОМЕРОВ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

Мытарева Д.А.[1], Алиев Г.Ш. [1], Томс Р.В. [1], Гервальд А.Ю. [1]

[1] Российский Технологический Университет

E-mail: darya_mtr@mail.ru

Ключевые слова: лактид, полилактид, молочная кислота, поликонденсация.

В промышленности лактид используют в качестве мономера для получения высокомолекулярного полилактида (ПЛА) – биоразлагаемого и биосовместимого полимера. Для получения лактида необходимо осуществить 4 стадии: концентрирование технического 80 % водного раствора молочной кислоты до 99 %, получение олигомеров полимолочной кислоты в присутствии катализатора и повышенных температурах, деполимеризация олигомеров с получением лактида-сырца и проведение его очистки от побочных соединений.

Целью работы является получение лактида биомедицинской чистоты деполимеризацией олигомеров полимолочной кислоты.

Было установлено, что концентрирование технической молочной кислоты эффективнее осуществлять в вакуумно-роторном испарителе при 90 ºС. Концентрат молочной кислоты исследовали методомами ГПХ и ЯМР, было установлено что при концентрирование происходит образование ди- и тримеров.

Олигомеры полимолочной кислоты и лактида-сырца получали в емкостном реакторе. В качестве катализатора использовали октоат олова, концентрацию которого изменяли от 0,25 до 1 % масс. Синтез олигомеров проводили при температуре от 130 до 210 ºС и плавном снижении давления. В процессе синтеза отбирали пробы для определения молекулярно-массовых характеристик компонентов системы. Было установлено, что на начальных этапах конверсии в системе присутствуют олигомеры с низкими молекулярными массами, а также реакционная вода. Установлено, что введение 0,5 % масс. октоата олова достаточно для эффективного проведения процесса.

Лактид из реакционной системы выделяли отгоной. Было показано, при выделении лактида происходит увеличение молекулярной массы олигомеров, что повышает вязкость системы и снижает выход лактида-сырца. В итоге в кубовой части остается высокомолекулярный полимер черного цвета – продукт побочных процессов. Выход лактида-сырца составил 48 % на начальную массу концентрированной молочной кислоты и 58 % на массу олигомеров до начала отгона лактида-сырца.

Полученный лактид-сырец был четырехкратно очищен от остаточной молочной кислоты, воды, ди- и тримеров молочной кислоты перекристаллизации из раствора. В качестве растворитетей использовали спирты (этанол, изопропанол) и эфиры (этилацетат, бутилацетат). Готовили 33 % раствор лактида-сырца в растворителе при нагревании, затем его охлаждали до -5 ºС, далее фильтровали и сушили. Установлено, что выход из спиртов выше, чем из эфиров, но при этом остаточное содержание гидроксильных групп не позволяет получить высокомолекулярный полимер. Среди эфиров наиболее эффективным был бутилацетат. Методом ЯМР спектроскопии была определена степень чистоты продукта, после четырехкратной перекристаллизации на спектрах отсутствовали сигналы, связанные с протонами молочной кислоты, а также ее ди- и тримеров. Методом ДСК была зарегистрирована термограмма плавления лактида. Температура плавление лактида составила 96,1 ^{o}C. Другие пики на термограмме отсутствуют.

Для определения степени чистоты лактида также была проведена его полимеризация в присутствии октоата олова в температурном режиме от 160 до 190 ºС при концентрации катализатора 500 м.д. Значение средневесовой молекулярной массы полилактида составило 228 кДа.

УДК 678

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ФОРПОЛИМЕРОВ НА СВОЙСТВА ПОЛИИМИДОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В РАСПЛАВЕ

Мягкова Л.А., Литвинова Л.С., Елоховский В.Ю., Попова Е.Н., Гофман И.В., Власова Е.Н., Ваганов Г.В., Нестерова А.С., Светличный В.М., Юдин В.Е.

Институт высокомолекулярных соединений РАН

E-mail: mila_myagkova@mail.ru

Ключевые слова: полиимиды, форполимеры, молекулярная масса.

Метод синтеза полиимидов типа (ИДА) из низковязких форполимеров на основе диангидридов и диацетильных производных ароматических диаминов дает возможность использовать полученные форполимеры для пропитки углеродных волокон с целью получения углепластиков. В настоящей работе были синтезированы форполимеры на основе диацильных производных ароматических диаминов бис(4,4'-оксидианилина, бис[4-(4'-аминофенокси)фенил]сульфона, содержащих дифтор-, диацил, дипропацил группы и полиимиды на основе оксидифталевого или (1,3-бис(3,3',4,4'-дикарбоксифенокси)бензол)диангидрида.

Процесс поликонденсации изучали с помощью реологического метода. Исходная вязкость расплава синтезированных форполимеров при 250^{o}C изменялась в интервале от 3 до $18\cdot10^{3}$ Па·с, в зависимости от структуры форполимеров. Вязкость расплава форполимеров на основе фторсодержащих мономеров была выше, чем вязкость форполимеров с диацетильными производными.

Для того, чтобы охарактеризовать олигоимиды на ранних стадиях реакции поликонденсации был применен метод гель-проникающей хроматографии. Молекулярные массы (M_w) форполимеров в течение реакции при 250^{o}C повышались для дифторсодержащих форполимеров в 1,5 раза до $M_w = 1.2\cdot10^{3}$, тогда как для диацетилсодержащих форполимеров M_w увеличивалась в 4 раза до $6.6\cdot10^{3}$ ацетилсодержащих $M_w = 1.2\cdot10^{3}$, значительная часть диацетилсодержащих форполимеров содержала растворимые агрегаты с $M_w = 5\cdot10^{6}$. Согласно данным ДСК и ТГА полиимиды, полученные на основе синтезированных форполимеров, имели высокие температурные свойства T_g = 190-224^{o}C, термостабильность τ_5 = 380-530^{o}C.

УДК 678

СИНТЕЗ ПЛАВКИХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ УГЛЕКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПИРОМЕЛЛИТОВОГО ДИАНГИДРИДА

Мягкова Л.А., Елоховский В.Ю., Попова Е.Н., Бугров А.Н., Ваганов Г.В., Полотнянщиков К.С., Светличный В.М., Юдин В.Е.

Институт высокомолекулярных соединений РАН

E-mail: mila_myagkova@mail.ru

Ключевые слова: полиимиды, связующие, форполимеры.

Полиимиды на основе ароматических диангидридов и ацетильных производных диаминов (ИДА) разрабатываются как связующие для получения полиимидных композиционных материалов (углекомпозиты). Варьирование химического строения и состава исходных компонентов – диангидридов и диацетильных производных диаминов влияет на реологическое поведение расплавов синтезируемых форполимеров на их основе, на термостойкость и теплостойкость образующихся полиимидных связующих.

В работе осуществлен синтез новых полиимидных связующих ИДА на основе сополимеров с использованием одного или двух диангидридов (пиромеллитового (ПМ), 4,4'-оксидифталевого ангидрида (ДФО) и синтезированных ацетильных производных ароматических диаминов (3,4’-оксидианилина и 4,4’-оксидианилина (ДАДФЭ). Использование диангидрида ПМ обусловлено его коммерческой доступностью.

Синтез полиимида на основе диангидрида ПМ и диацетильного производного 4,4’- ДАДФЭ приводит к получению порошкообразного материала, существующего в состоянии расплава 10 сек. при 250 град. Синтез (3-х или 4-х)компонентных композиций на основе диангидридов ПМ, ДФО и диацетильных производных диаминов 4,4’- ДАДФЭ, 3,4’-ДАДФЭ приводит к получению устойчивых расплавов форполимеров с вязкостью от 8 до 2200 Па сек. После проведения термической обработки форполимеров до 350^{o}C образуются частично кристаллические высокотермостойкие полимеры имидной структуры (T_g =272-296^{o}C, $T_{пл}$=426-452^{o}C, τ_5 =512-544^{o}C). Полиимиды, полученные на основе диацетильшых производных 4,4’-диаминодифенилметана и диангидрида ДФО или ДФО и ПМ, являются аморфными (T_g=296-316^{o}C, τ_5 =518-536^{o}C).

УДК 547.425:547.464:547.569

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОРОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Нагиева М.В., Алиева К.Ш., Гаджиева Г.Ф., Расулов Ч.К.

Институт Нефтехимических Процессов Министерства Науки и Образования

E-mail: mehri.nagieva@mail.ru

Ключевые слова: продукты пиролиза, цеолитсодержащий катализатор, фенол, алкилфенол, уротропин, термостабилизатор, полипропилен.

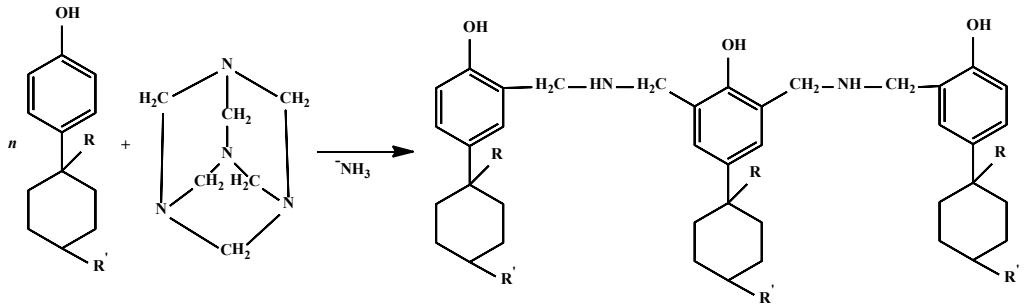
Получаемые на пиролизных установках в процессе пиролиза низкооктанового бензина фракции C_4-C_5 до сих пор не нашли своего приемлемого пути применения. Поэтому они скапливаются тысячами тонн и наносят большой ущерб биосфере. Привлечение жидкого продукта пиролиза в сферу нефтехимического синтеза, с экологической, научной и практической точек зрения является весьма актуальной задачей.

В настоящей работе приводятся результаты взаимодействия фенола с продуктами конденсации фракции C_4-C_5 жидкого продукта пиролиза метакрилатом по Дильсу-Альдеру, в присутствии модифицированного цеолитсодержащего катализатора Цеокар-2М на лабораторной установке; получение пара-циклоалкилфеноламинных олигомеров и испытание их в качестве термостабилизаторов полипропилена.

С целью нахождение оптимальных условий, обеспечивающих максимальный выход пара-циклоалкилфенолов, изучали влияния температуры, мольного соотношения исходных компонентов, времени реакции, количества катализатора на выход целевого алкилфенола и селективность процесса. Температуру реакции варьировали в интервале от 60 до 140°С, мольное соотношение фенола к эфиру от 0.5:1 до 2:1 моль/моль, продолжительность реакции – 2-6 ч, количество катализатора – 5-20%.

Установлено, что оптимальными условиями для ведения процесса алкилирования фенола эфирами в присутствии цеолитсодержащего катализатора Цеокар-2М на периодической установке являются: температура – 120-125°С, продолжительность реакции 5-5.5 ч, мольное соотношение фенол:эфир – 1:1, количество катализатора – 10-12%. При этих условиях выход целевого циклоалкилфенола составляет 68.7-73.6% от теории на взятый фенол, а селективность – 92.4-95.7% по целевому продукту.

На основе пара-циклоалкилфенолов и гексаметилентетрамина (уротропина) нами синтезированы пара-циклоалкилфеноламинные смолы (ПАФАС):



реакцию проводили при 140°С до полного выделения аммиака.

В таблице приводятся физико-химические характеристики синтезированных ПАФАС.

Таблица 1.Физико-химические характеристики ПАФАС

Наименование	Мол.масса	Темп.размяг., °С	Элементный состав,%			Функцион. состав, %	
			C	H	N	OH	NH
ПАФАС-I	1360	96	77.6	7.3	5.0	7.4	5.4
ПАФАС-II	1450	108	81.7	7.8	4.7	7.7	4.9

Синтезированные ПАФАС-I и ПАФАС-II были испытаны в качестве термостабилизаторов полипропилена, испытания дали положительные результаты.

УДК 547.639.5

ИНКАПСУЛИРОВАНИЕ ФЛАВОНОИДА КВЕРЦЕТИНА ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫМ КОМПЛЕКСОМ НА ОСНОВЕ ПИЛЛАР[5]АРЕНОВ

Назарова А.А.[1], Якимова Л.С.[1], Мостовая О.А.[1], Куликова Т.Н.[1], Евтюгин Г.А.[1], Стойков И.И.[1, 2]

[1] Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова

[2] Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности

E-mail: anas7tasia@gmail.com

Ключевые слова: пиллар[5]арен, интерполиэлектролитные комплексы, инкапсуляция, кверцетин, супрамолекулярная химия.

Полиионные макроциклические платформы находят широкое применение в биомедицине, катализе, косметической промышленности, нефтедобыче и т.д. Ключевой областью их применения является биотехнология, в частности полиэлектролитное капсулирование и создание наноконтейнеров для адресной доставки, защиты, хранения и пролонгированного высвобождения биологически активных соединений. Кверцетин представляет собой один из флавоноидов – сложных гетероциклических соединений, относится к витаминам группы Р и оказывает противовоспалительное, противоопухолевое, спазмолитическое действие, защищает сердечно-сосудистую систему и ингибирует перекисное окисление липидов, поэтому широко применяется при лечении различных заболеваний. Несмотря на перечисленные достоинства, кверцетин имеет ограниченное терапевтическое применение из-за его плохой растворимости в воде. Перспективной стратегией, позволяющей значительно улучшить фармакологические свойства кверцетина является использование pH-чувствительных систем доставки.

Одним из подходов, позволяющих в значительной степени повысить растворимость лекарства в воде и существенно уменьшить его несвоевременное окисление, является использование интерполиэлектролитных комплексов (ИПЭК).

В представленной работе в качестве макромолекул, содержащих заряженные группы и применяемых для создания ИПЭК нанометрового размера, используются водорастворимые пиллар[5]арены с ионо-генными группами (рис. 1). Было показано влияние природы противоиона на стабильность систем и размер образующихся агрегатов и установлено, что больший размер противоиона в карбоксилатном макроцикле приводит к образованию более крупных частиц.

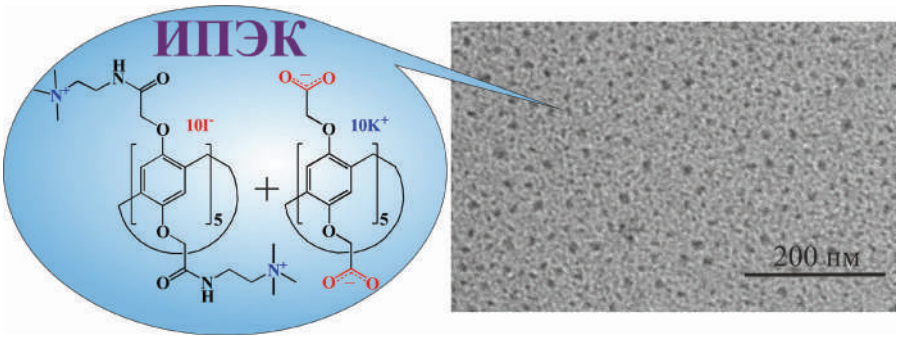


Рисунок 1. ПЭМ изображение ИПЭК на основе пиллар[5]арена

Показано взаимодействие пиллар[5]аренов, содержащих карбоксильные и четвертичные аммонийные группы, а также образованного ими интерполиэлектролита с кверцетином. Обнаружено, что связывание кверцетина интерполиэлектролитным комплексом происходит более эффективно по сравнению с индивидуальными макроциклами (pK_a = 5.13) ввиду большей стабильности ассоциатов, образованных ИПЭК. Было показано влияние pH среды на способность кверцетина к высвобождению из интерполиэлектролитного комплекса. Так, было установлено, что в кислой среде (pH = 4.00) не происходит как высвобождения кверцетина из ИПЭК, так и его окисления. В то время как в нейтральном растворе происходит постепенное высвобождение флавоноида с течением времени. Для слабощелочного раствора по появлению новой полосы поглощения при 330 нм в электронных спектрах поглощения было показано высвобождение кверцетина с его одновременным окислением в растворе.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 18-73-10094, https://rscf.ru/project/18–73-10094.

УДК 54-414

ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРОЙ НА ОСНОВЕ ТРИМЕЗИНАТА НИКЕЛЯ

Наумкина В.Н., **Уфлянд И.Е., Жинжило В.А.**
Южный федеральный университет
E-mail: v.puzhkina@mail.ru

Ключевые слова: металлорганическая каркасная структура, твердофазная экстракция, органические поллютанты, синтез in situ.

Красители широко используются в производстве повседневных товаров, начиная от бумаги и текстиля и заканчивая продуктами питания и фармацевтическими препаратами. Следовательно, растет озабоченность по поводу загрязнения сточных вод красителями из-за их стойкости, канцерогенного и мутагенного действия на организм. Разработаны физические, биологические и химические методы удаления молекул красителей. Но эти методы обычно требуют использования сложных систем, а затраты на эксплуатацию высоки. С другой стороны, удаление загрязнителей путем адсорбции металлорганическими каркасными структурами (МОК) представляет собой относительно недорогую и эффективную альтернативу.

Цель данной работы заключалась в синтезе МОК на основе тримезината никеля и использовании его в качестве сорбента для анализа широкого ряда красителей. Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи: синтез МОК, определение адсорбции широкого ряда красителей, изучение влияния различных переменных (pH, концентрация сорбата, температура, дозировка адсорбента и время контакта), а также их воздействие на эффективность удаления красителей, определение термодинамических и кинетических параметров, определение сорбции органических красителей из искусственной морской воды.

«Зеленым» методом синтеза в щелочной среде был получен МОК на основе тримезината никеля. Были проведены анализы ИК, РФА, СЭМ, результаты которых согласуются с данными, полученными ранее. В ходе исследования сначала была изучена зависимость твердофазной экстракции красителей от массы сорбента, начальной концентрации, времени контакта и pH среды в дистиллированной воде. Данные по равновесной адсорбции проанализированы с использованием двух моделей адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха. Значения коэффициентов корреляции свидетельствуют о том, что процесс адсорбции наиболее точно описывается уравнением изотермы Ленгмюра. Полученные в ходе эксперимента значения термодинамических параметров (ΔG^0, ΔH^0, ΔS^0) свидетельствуют о самопроизвольном и слабоэкзотермическом процессе. Небольшие значения энергий Гиббса указывают на протекание физической адсорбции. Путем изучения кинетических параметров установлено, что уравнение псевдопервого порядка удовлетворительно описывает закономерности адсорбции на начальных этапах адсорбционного процесса, когда явление пленочной диффузии оказывает существенное влияние на процесс. Можно предположить, что увеличение концентрации молекул сорбата у поверхности адсорбента в начальные моменты процесса при невысоких степенях заполнения адсорбционного пространства стимулирует перемещение молекул сорбата внутрь пор адсорбента под влиянием градиента концентрации, однако впоследствии такой процесс замедляется, что в свою очередь потенцирует другие механизмы.

На втором этапе исследования были проведены серийные адсорбционные эксперименты с искусственной морской водой и красителями: хлорфеноловый красный, метиловый зеленый, эозин Б. Исследования адсорбции проводили в зависимости от тех же параметров, что и в дистиллированной воде, наблюдая аналогичные зависимости. Присутствие различных неорганических солей в искусственной морской воде оказывает меньшее влияние на адсорбцию раствора красителя низкой концентрации по сравнению с раствором красителя высокой концентрации.

Сорбент является эффективным для экстракции катионных органических красителей при низких температурах. Максимальная адсорбция, которую позволяет достичь сорбент в дистиллированной воде, равна 224 мг/г, что является достаточно высоким показателем. Максимальная адсорбция, которую позволяет достичь сорбент в искусственной морской воде, равна 136,4 мг/г, что гораздо ниже, чем в дистиллированной воде. Снижение адсорбционной способности связано с ухудшением растворимости красителей после добавления в раствор различных неорганических солей и конкуренцией ионов SO_4^{2-}, Cl^-, F^- и др. с молекулами красителя за ненасыщенные участки на адсорбентах.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00260).

УДК 577.322

ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ФОКУСИРОВКА КОМПОЗИТА ИЗ КОЛЛАГЕНОВ I И V ТИПОВ ДЛЯ ЗАДАЧ ОФТАЛЬМОЛОГИИ

Нащекин А.В.[1], Лихачев А.И.[1], Марков Д.А.[1], Нащекина Ю.А.[2], Павлов С.И.[1], Сироткина М.Ю.[2]

[1]*Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе*

[2]*Институт цитологии РАН*

E-mail: nashchekin@mail.ioffe.ru

Ключевые слова: коллаген, фибриллярная форма, структурирование белков, изоэлектрическая фокусировка, композиты.

В организме человека ткани любого органа содержат большое число белков внеклеточного матрикса (ВКМ), которые структурированы и распределены в определенном порядке. Клетки органов сами синтезируют необходимые им компоненты ВКМ в зависимости от типа ткани и структурируют их. Основная задача современной тканевой инженерии состоит в воссоздании структуры нативной ткани вне организма (in vitro), используемые в медицине для замены поврежденных тканей или органов. Полученные ткани должны быть: биосовместимыми, механически прочными, жесткими и др., в зависимости от функций.

Одним из основных структурных элементов соединительной ткани является белок – коллаген. В зависимости от последовательности аминокислот (пептидов), из которых состоит молекула коллагена, насчитывают до 30 типов белка. Коллаген структурирован особым образом и взаимодействует с компонентами ВКМ в определенном соотношении. Самый распространенный– I тип коллагена обладает способностью формировать тончайшие одномерные молекулярные фибриллы (диаметр 1.5 нм и длиной до 300 нм). Переплетаясь в сети волокон, фибриллы определяют физико-химические свойства тканей.

В организме ВКМ в основном состоит из микро- и нанопаттернов, имеющих изотропный или анизотропный характер. Так, строма роговицы - ткань с выраженной структурой. Это слой, состоящий, из композитных анизотропных пластинок фибрилл коллагена (ФК) I и V типов. Анизотропия - отличительная черта нативной стромальной ткани, обусловлена ориентацией ФК в заданном направлении. Организованная сеть фибрилл уменьшает рассеяние света и обуславливает прозрачность роговицы глаза.

В работе для создания in vitro структуры, имитирующей нативную ткань, разрабатывается электрохимический метод ориентирования композитных ФК под действием электрического поля. Между двумя электродами помещается диализированный раствор коллагена. Под действием тока на электродах происходит образование водородных и гидроксильных групп, приводя к образованию градиента pH между электродами. Являясь амфолитами, молекулы коллагена вблизи электродов принимают одноимённый с ними заряд. Под действием электростатических сил молекулы отталкиваются от одноимённозаряженного электрода, движутся в поле градиента pH и концентрируются в изоточке. В результате молекулы ориентируются поперек электродов, с образованием продолговатой волокнообразной структуры.

В экспериментах по структурированию на разработанной системе электродов использовался бестелопептидный коллаген из крысиных хвостов с концентрацией белка 5.5 мг/мл, полученный путем ферментативной обработки и последующего диализа раствора в течение 3 суток. Телопептиды- концевые части молекул коллагена, которые способствуют самопроизвольной фибриллизации коллагена при комнатной температуре. Ориентацию формирующейся коллагеновой структуры наблюдали в поляризационный микроскоп (МИН-8) с вставленной в тракт фазовой цельноволновой пластинкой первого порядка. Методом атомно-силовой микроскопии (Dimension 3100, Veeco, USA) выявлено, что морфология пленки вне точки изофокусировки – гладкая, с величиной рельефа не более 25 нм, тогда как в области фокусировки рельеф более структурирован и составляет толщину в 20 раз больше – до 550 нм.

В ходе экспериментов обнаружено, что упорядоченная структура коллагена локализуется не в области значений pH = 8.2 (Cheng et al., 2008), а вблизи отрицательного электрода со значением pH = 10.5. Для уточнения значения pH для точки изофокусировки раствора коллагена, были проведены математические расчеты, с построением феноменологической зарядовой модели. Общий заряд одиночной молекулы коллагена возникает как сумма зарядов боковых цепей аминокислот. Заряд каждой аминокислоты определяется ее константой ионизации в зависимости от значения pH внешней среды. Аминокислоты являются цвиттер-ионами – электронейтральные молекулы, несущие одновременно заряды: – и +. Последовательность аминокислот (участок молекулы 162-1218) коллагена I и V типа брали из базы UniProt (https://www.uniprot.org). При заданном значении pH для каждой аминокислоты значение заряда рассчитывалось как алгебраическая сумма зарядов всех функциональных групп. Рассчитанное положение изоэлектрической точки pH≈10.5, что с высокой точностью подтвердилось с помощью измерением геометрической координаты упорядоченной структуры коллагена. Для коллагена V типа изоэлектрическая точка сдвинута в сторону более низких pH – около pH≈4.5.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (Соглашение No. 21-74-20120).

УДК 547

ПРИМЕНЕНИЕ БЕЛКОВ ВНЕКЛЕТОЧНОГО МАТРИКСА ПРИ СОЗДАНИИ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЗАДАЧ РЕГЕНЕРАТИВНОЙ МЕДИЦИНЫ

Нащекина Ю.А.[1], Сироткина М.Ю.[1], Гурьянов Е.И.[1], Нащекин А.В.[2],Лихачев А.В.[2], Михайлова Н.А.[1]

[1]Институт цитологии РАН

[2]ФТИ им. А.Ф.Иоффе

E-mail: nashchekina.yu@mail.ru

Ключевые слова: коллаген, гиалуроновая кислота, фитиновая кислота, мезенхимные стромальные клетки.

Регенеративная медицина - активно развивающая и перспективная область современной науки. Использование принципов и методов биохимии, биофизики, клеточной биологии, а также тканевой инженерии позволяет создать продукты, обладающие высоким регенеративным потенциалом для восстановления обширных и труднозаживающих повреждений различных органов и тканей. Важную роль в процессах регенерации играют трансплантируемые в область повреждения клетки. Однако клетки, полученные из тканей донора или самого пациента, в процессе выделения и культивирования *in vitro* теряют значительную составляющую своего регенеративного потенциала. Прежде всего, это связано с тем, что в нативных тканях клетки окружены белками внеклеточного матрикса, которые обеспечивают, контролируют и регулируют клеточные процессы в организме. Кроме того, для выделения клеток из тканей, а также открепления от поверхности культурального сосуда клетки обрабатывают протеолитическими ферментами, которые повреждают поверхностные рецепторы, что приводит к частичной потере адгезионных свойств клеток, а, следовательно, снижению скорости восстановления тканей после трансплантации таких частично поврежденных клеток. Поэтому для создания вне организма оптимальных для жизнедеятельности клеток условий так важно использовать белки внеклеточного матрикса, которые в составе конструкции не только являются естественным микроокружением для клеток, но и исключают процедуру обработки протеолитическими ферментами. Основными компонентами внеклеточного матрикса являются такие белки и гликозаминогликаны как коллаген и гиалуроновая кислота. Целью настоящей работы является разработка и исследование композиционных материалов на основе таких компонентов внеклеточного матрикса как коллаген I типа и гиалуроновая кислота, а также оценка их биосовместимости со стромальными клетками костного мозга человека.

В процессе выполнения работы из нативных тканей путем кислотной экстракции был выделен коллаген I типа. Белок был охарактеризован методами ИК-спектроскопии, электрофореза и иммуноблотинга. Для приготовления композиционных материалов использовали коммерчески доступную гиалуроновую кислоту с характеристиками производителя. При достижении физиологических условий, а именно при pH 7.2, температуре 37°C, а также оптимальной ионной силе, молекулы коллагена собираются в фибриллы, что обеспечивает формирование коллагенового геля, физиологичного для тканей человека и удобного в использовании в клинических условиях. Для получения композиционного материала в процессе получения геля к раствору коллагена добавляли гиалуроновую кислоту. Поскольку гиалуроновая кислота в обычных условиях не сшивается с коллагеном, то для ее стабилизации в состав композиционного геля вносили природный сшивающий агент – фитиновую кислоту. Методом ИК-спектроскопии было доказано химическое сшивание композиционного геля, а УФ-спектроскопии показано гелирование композиционного материала. Методом сканирующей электронной микроскопии было продемонстрировано, что присутствие как гиалуроновой кислоты, так и фитиновой кислоты не влияет на процесс фибриллообразования коллагена in vitro - коллагеновые фибриллы, сформированные как в присутствии гиалуроновой кислоты и фитиновой кислоты, так и без дополнительных компонентов имеют нативную поперечно исчерченную структуру, характерную для нативных тканей. Также было показано, что в процессе резорбции в физиологических условиях композиционные сшитые фитиновой кислотой коллагеновые фибриллы более стабильны во времени по сравнению с фибриллами, полученными только на основе коллагеновых молекул. Биосовместимость полученных композиционных гелей была исследована на мезенхимных стромальных клетках человека. Показано, что жизнеспособность культивируемых внутри композиционных гелей клеток не уступает жизнеспособности клеткам, культивируемым внутри геля, в состав которого входит только коллаген. Благодаря повышенной стабильности и хорошей биосовместимости полученные композиционные конструкции обладают длительным терапевтическим эффектом и могут быть использованы для восстановления поврежденных тканей.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (Соглашение No 21-74-20120).

УДК 677.494

НЕТКАНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИИМИДОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА

Нестерова А.С.[1], Диденко А.Л.[1], Ваганов Г.В.[2], Камалов А.М.[2,3], Крафт В.Е.[3], Иванькова Е.М.[2], Анохина Т.С.[1], Борисов И.Л.[1], Юдин В.Е.[2], Малахов А.О.[1], Кудрявцев В.В.[1]

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

[2]Институт высокомолекулярных соединений РАН

[3]Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

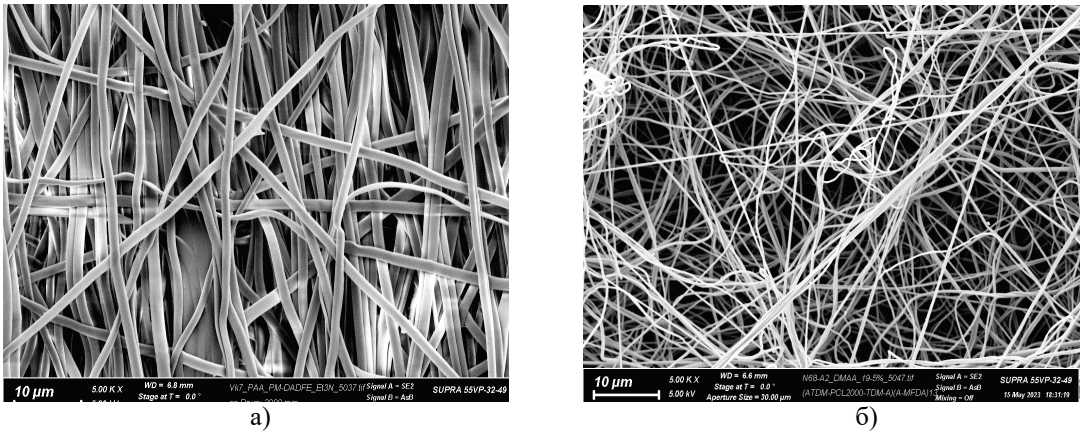
E-mail: annest.2107@yandex.ru

Ключевые слова: полиимиды, сополи(уретан-имиды), электроспиннинг, нетканый материал.

Технология получения нетканых материалов из растворов полимеров методом электроспиннинга является перспективным направлением в области нанотехнологий применительно к современным композиционным материалам, находящим применение в различных областях, техники и медицины. Данная технология позволяет получить нетканый материал с диаметром волокон от 100 нм до нескольких микрометров.

Полиимидные (ПИ) нетканые материалы благодаря своим механическим и термическим свойствам находят применение для фильтрации агрессивных жидких и газообразных сред, а также используются в качестве армирующих наполнителей в композиционных материалах конструкционного назначения. Значительный интерес нетканые материалы на основе полиимидов представляют в области медицины, биологии, тканевой инженерии и нефтяной промышленности. На основе нетканых материалов разрабатываются фильтры для детоксикации крови, а также они используются в качестве матриц для клеточных технологий.

В работе получены полиимидные и сополи(уретан-имидные) (СПУИ) нетканые материалы с применением метода электроспиннинга. В качестве мономеров в синтезе полиимидов были использованы ароматические диамины и диангидриды, а в синтезе сополи(уретан-имидов) ароматические диамины, диангидриды, диизоцианаты и поликапролактон. Полиимидные нетканые материалы были получены из растворов солей полиамидокилот (СПАК) с последующей термической имидизацией форполимеров при 200°С. Для получения СПУИ нетканого материала использовали растовор сополи(уретан-амидокислоты) в амидных растворителях с добавлением имидизующей смеси разного состава, что позволило избежать дальнейшей термической обработки. В ходе электроспиннинга подобраны оптимальные условия для формования волокон. Образование имидной структуры подтверждалось методом ИК-спектроскопии. Исследование микроструктуры нетканых материалов проводилось методом сканирующей электронной микроскопии. В работе проведена оценка термических и механических свойств полученных нетканых материалов с помощью методов ТГА, ДСК, ДМА, сняты деформационно-прочностные характеристики. Нами получены перспективные нетканые материалы широкого круга применения. Эти материалы могут быть применены как в качестве фильтрации биологических жидкостей, так и в качестве мембран для клеточных технологий.



а) б)

Рисунок 1. Микрофотографии полиимидного (а) и сополи(уретан-имидного) (б) нетканых материалов

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00831).

УДК 678.074

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ЩЁТОЧНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ ТЕРМОКЛЕЯ, ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО К ДАВЛЕНИЮ

Никитина Е.А.[1,2], Шейко С.С.[3], Иванов Д.А.[1,2]

[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

[2]*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН*

[3]*Университет Северной Каролины*

E-mail:nikitina.ea@phystech.edu

Ключевые слова: биомиметические материалы, полимеры, рентгеноструктурный анализ.

Клеи, чувствительные к давлению, представляют собой материалы с различными механическими свойствами для различных применений, таких как тейпы, системы трансдермальной доставки лекарств и робототехники. Такие клеи обычно получают из линейной олефиновой, акрилатной или силиконовой полимерной сети, с химическими или физическими сшивками. Физические сети, такие как термопластичные эластомеры стирольных блок-сополимеров, необходимы для чувствительных к давлению термоклеев, поскольку они позволяют работать с ними в состоянии расплава. Хотя однокомпонентные сети обладают текучестью при умеренных температурах (~100°C), их вязкоупругие свойства не удовлетворяют требованиям клея, чувствительного к давлению.

Одним из требований к материалу такого клея является создание большой площади контакта для максимизации количества молекулярных взаимодействий с подложкой. Чтобы эластичный материал самопроизвольно смачивал подложку с шероховатостью ~1 мкм, равновесный модуль материала должен быть ниже критерия Далквиста ($G < G_C = 0{,}1$ Мпа). Таких низких значений модуля G трудно достичь в обычных линейных полимерных системах из-за переплетения цепей, которые устанавливают нижний предел $G > G_e$, где модуль запутывания находится в диапазоне от $G_e \cong 0{,}1$ МПа до 1 МПа. Кроме того, материал должен быть жестким во время отклеивания, чтобы передать объемную деформацию отрыва клеевым соединениям на границе раздела, тем самым максимизируя локальную скорость деформации и напряжение прилипания. Жесткость также помогает предотвратить когезионный разрыв клея при удалении.

Чтобы преодолеть эти барьеры, в линейные термопластичные эластомеры добавляют большие количества (~ 50 мас. %) пластификатора и вещества, повышающего клейкость. Оба типа добавок разбавляют запутанность цепей, чтобы снизить G_e ниже критерия Далквиста. Полученные смеси склонны к химической миграции, что приводит к изменению свойств с течением времени, межфазному выщелачиванию и остаткам на подложках после разъединения. Кроме того, многокомпонентные системы страдают от избирательной смешиваемости составляющих полимерных блоков добавок.

Для устранения недостатков, присущих чувствительным к давлению термоклеям на основе смесей, в данной работе были использованы щёточные макромолекулы (B-блок), вдоль которых осуществлялась пришивка контролируемой фракции линейных A-блоков. Полимерная сеть в такой системе формируется путем самосборки макромолекул A-g-B за счет микрофазового разделения химически и архитектурно разнородных блоков, так что стеклообразные домены линейных блоков A играют роль физических узлов сети, а цепи щеточной архитектуры регулируют вязкоупругий отклик. В зависимости от длины боковой цепи (n_{sc}) и плотности пришивки (n_g^{-1}), количество запутываний может уменьшаться, что эффективно распутывает цепи сети, удовлетворяя требованиям к вязкоупругости в одномолекулярной системе ($G \sim 10^3$ Па). Устранение запутываний позволяют клею на основе щёточных полимеров, чувствительному к давлению удовлетворять критерию Далквиста за счет снижения модуля G. Кроме того, стерическое отталкивание между плотно пришитыми боковыми цепями расширяет остов до конечного диапазона растяжимости, что приводит к увеличению модуля при деформации, что предотвращает разрыв мягких клеев. Дополнительное повышение прочности достигается за счет взаимодействия между несколькими линейными A-блоками. Сочетание внутренней мягкости, твердости и межфазного смачивания приводит к резкому повышению адгезионных характеристик щеточных термоклеев. Важно подчеркнуть, что архитектурный контроль термомеханических свойств осуществляется без использования добавок, что позволяет создавать материалы для широкого спектра применений без пагубных последствий неконтролируемого выщелачивания и фазовых превращений.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 23-73-30005).

УДК 54-386; 538.953-405

ВЛИЯНИЕ ДИБОРИДА ХРОМА НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Николаева К.В.[1], Поваляев П.В.[2]

[1]Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси

[2]Томский политехнический университет

E-mail: nikolajewa@hmti.ac.by

Ключевые слова: диборид хрома, полимерные композитные материалы, теплофизические свойства.

Благодаря хорошей обрабатываемости и наличию ряда свойств широкое применение приобретают полимерные материалы и покрытия, где важную роль играет такое свойство материалов, как теплопроводность. В качестве альтернативного наполнителя, который может повысить теплопроводность, нами был рассмотрен диборид хрома. В данной работе методами термического анализа исследованы качество порошков диборида хрома, полученных методом электродугового синтеза, а также теплофизические свойства порошков диборида хрома и полимерных композитов, наполненных диборидом хрома.

Термический анализ порошков диборида хрома, полученного при воздействии электродугового разряда, показал, что скорость нагрева и атмосфера оказывают влияние на тепловое поведение порошков CrB_2. Полученные результаты термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии позволили определить параметры окисления материала при различных скоростях нагрева. Так при скорости нагрева 5 К/мин начало и конец процесса десорбции газов и влаги происходит при температурах 90^{o}C и 116,7^{o}C (115,9 в инертной среде) соответственно. При скорости 10 К/мин процесс происходит в интервале температур 100 – 128,3 (127,3)^{o}C. Исследование в воздушной среде со скоростью 5 К/мин показало, что при температуре 407^{o}C начинается процесс окисления порошка CrB_2 с образованием оксида хрома(III) и борного ангидрида B_2O_3 и приростом массы на 4%. При скорости нагрева 10 К/мин температура начала процесса окисления 432^{o}C, а прирост массы составляет 3%. В ходе исследований теплофизических свойств порошка диборида хрома были определены его насыпная плотность, коэффициент температуро- и теплопроводности, удельная теплоемкость в широком диапазоне температур. Значение коэффициента теплопроводности при температуре 20^{o}C составляет 0,197 Вт/м·К, удельной теплоемкости 680 Дж/(кг·К).

Полимерные композитные материалы были изготовлены по двум технологиям: 1) ультразвуковая диспергация порошка в полимере (для удаления воздуха и хорошего распределения наполнителя) и последующее отверждение композита, 2) ультразвуковая диспергация, отжиг в вакуумной печи, отверждение. В качестве полимерной матрицы была выбрана эпоксидная смола марки ЭД-20. Наполнение диборидом хрома составило 1, 5 и 20 мас.%. В результате исследований теплофизических свойств были определены коэффициенты тепло- и температуропроводности, удельная теплоемкость и плотность композитов при комнатной температуре. Так, при получении полимерных композитов с использованием только ультразвука, коэффициент теплопроводности образца эпоксидной смолы составил 0,160 Вт/м·К, при дополнительном вакуумировании - 0,187 Вт/м·К. Введение наполнителя и увеличение его концентрации привело к повышению коэффициента теплопроводности. При концентрации 20 мас.% значение коэффициента теплопроводности составляет 0,210 Вт/м·К и 0,274 Вт/м·К соответственно. Такая же тенденция наблюдается у плотности и коэффициента температуропроводности. Теплоемкость композитных материалов с увеличением концентрации наполнителя уменьшается. Исходя из полученных результатов видно, что не только концентрация наполнителя оказывает влияние на теплофизические свойства, но и способ изготовления полимерных композитных материалов.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта БРФФИ-ФСРП М № Т22РПМ-001 от 04.05.2022 г.

УДК 004.925, 51-72

МЕТОДЫ И АЛГОРИТМЫ ПОСТРОЕНИЯ ТРЕХМЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЧАСТИЦ

Никуленкова О.В., Крупнин А.Е.
Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
E-mail: nikulenkovaov@yandex.ru

Ключевые слова: высокопористые частицы, компьютерная графика, диаграмма Вороного, гироидная поверхность.

Высокопористые полимерные частицы являются универсальным наполнителем, определяющим свойства композиционного материала, поэтому задача создания трехмерных моделей данных объектов является актуальной. Для построения трехмерных моделей в работе предложено несколько подходов, в рамках каждого из которых принято допущение о том, что частица имеет сферическую форму. Первый метод включал в себя создание одноуровневых и многоуровневых частиц на основе диаграммы Вороного. Варьируя параметры качества модели, можно получать поверхности с контролируемым распределением пор различного диаметра по поверхности. Итерационное повторение данной процедуры позволяет получать многоуровневые частицы, в основе геометрии которых может быть использована гироидная поверхность, описываемая следующим уравнением:

$$\cos(kx)\cdot\sin(ky)+\cos(ky)\cdot\sin(kz)+\cos(kz)\cdot\sin(kx)-t=0$$

Задаваясь значениями размера ячейки k и параметра связности t, можно контролировать значения пористости диаметра пор. Третий подход заключается в наложении шума с эффектом диаграмм Вороного на исходную сферическую поверхность. Показана применимость предложенных методов и алгоритмов для создания трехмерных моделей пористых частиц.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 22-73-10081).

УДК 66.095.26.097.3

3,5,5-ТРИМЕТИЛГЕКСАНОАТ НЕОДИМА – ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ КОМПОНЕНТ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,3-ДИЕНОВ

Новикова Г.Я.[1,2], Немерюк А.М.[1,3], Моргалюк В.П.[4], Вересникова А.В.[1,2], Исупова З.Ю.[2], Эльчепарова С.А.[2], Янович Е.А.[1,2]

[1]Институт Ядерных Исследований РАН
[2]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
[3]НИЦ "Курчатовский институт" – ИРЕА
[4]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
E-mail: g-novikova@mail.ru

Ключевые слова: карбоксилат неодима, катализатор Циглера-Натта, ИК-спектроскопия.

Для синтеза стереорегулярных полимеров, в том числе для получения синтетических каучуков с заданной стереорегулярностью (цис- каучуки) с середины 20-го века используются каталитические системы Циглера-Натта, представляющие собой бинарные или тройные системы на основе галогенидов или ацилатов переходных металлов или РЗЭ и ди- или триалкилалюминия; в тройных системах присутствуют также галоген углеводороды различного строения. При этом катализаторы на основе редкоземельных элементов проявляют более высокую каталитическую активность и стереоселективность в синтезе цис-каучуков в сравнении с катализаторами на основе переходных металлов.

В последние десятилетия интенсивно развиваются каталитические системы Циглера-Натта на основе неодима. В ряде исследований было показано, что каталитические системы, в состав которых входят карбоксилаты неодима и алюминийорганические соединения, обладают высокой каталитической активностью и цис-стереоселективностью в синтезе 1,4-цис-полибутадиена, а также 1,4-цис-сополимеров бутадиена с изопреном.

Выбор неодима обусловлен также наименьшей из всех лантаноидов каталитической активностью этого элемента в отношении окислительных реакций. Незначительные количества катализатора, остающиеся в составе полимера, таким образом, не способствуют окислительным процессам, ведущим к деградации материала. Кроме того, применение неодима в составе каталитических систем ведет к получению полимеров с незначительным разбросом значений молекулярных масс. (Молекулярная масса образующихся полимеров для обеспечения необходимых эксплуатационных характеристик должна быть в диапазоне от 10^5 до 10^6. Слишком низкое значение молекулярной массы обуславливает снижение износостойкости композиций на основе каучуков, слишком высокое затрудняет технологические операции по переработке полимера). Выявлена зависимость молекулярной массы продуктов полимеризации от применяемого при изготовлении каталитической системы соединения неодима. Чаще всего применяются карбоксилаты неодима, а также алкоголяты и алкилфосфонаты.

Карбоксилаты неодима являются также наиболее подходящими соединениями для создания Nd-содержащих жидких органических сцинтилляторов (Nd-LS), которые предназначены для поиска двойного безнейтринного бета-распада, доказательство существования которого является одной из важных фундаментальных задач в области нейтринной физики.

Нами разработана оригинальная методика синтеза особо чистого 3,5,5-триметилгексаноата неодима ($Nd(TMHA)_3$) из 3,5,5-триметилгексановой кислоты (H-TMHA) и $NdCl_3$ в водных растворах в присутствии аммиака.

Основным условием успешного проведения процесса получения карбоксилата неодима является соблюдение мольных соотношений между реагентами, обеспечивающее необходимое значение pH реакционной среды. Мольное соотношение между Nd и 3,5,5-триметилгексановой кислотой (H-TMHA) должно быть 1:4, избыток кислоты в 1 моль обеспечивает стабильность комплекса и создаёт нейтральное значение pH=7, обеспечивающее высокий выхода продукта. Мольное соотношение между Nd и аммиаком (который нужен для нейтрализации кислоты) равно 3. В качестве исходного соединения Nd используется раствор $NdCl_3$.

Полученный $Nd(TMHA)_3$ хорошо растворим в ароматических и алициклических углеводородных растворителях; его строение было подтверждено с помощью элементного анализа, ИК-спектроскопии и УФ-спектрофотометрии; не содержит сольватированных молекул H_2O, групп -OH и соответствует ожидаемой формуле $Nd(C_9H_{18}O_2)_3$.

Разработанная методика применима для получения карбоксилатов неодима как в лабораторном, так и в полупромышленном масштабе.

Авторы полагают, что на его основе можно создать высокоэффективный и стереоселективный катализатор полимеризации 1,4-цис-полибутадиена, а также 1,4-цис-сополимеров бутадиена с изопреном.

Благодарность
Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, проект FZZR-2022-0004.

УДК 676.164.3.023.1

ФЕРМЕНТЫ В ЗЕЛЁНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ ОТБЕЛКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Одинцова С.Е., Липин В.А., Тараченкова М.Н., Светлолобов А.Ю., Софронова Е.Д., Петрова Ю.А.
Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД
E-mail: svetla1209@gmail.com

Ключевые слова: целлюлоза, число Каппа, отбелка, ферменты, амилаза, липаза

Микробные ферменты имеют большие перспективы для реализации «зеленых» технологий. Обработка ферментами является экологически безопасным, эффективным и многообещающим методом, который можно использовать в целлюлозно-бумажной промышленности. В технологии отбелки целлюлозы использование ферментов — это, прежде всего, снижение образования и сбросов диоксинов и других хлорсодержащих соединений. Действие ферментов, в основном, сводится к усилению действия отбеливающих реагентов, выражающегося в лучшей пенетрации целлюлозы данными реагентами.

Ферменты липаза и амилаза в настоящее время является ферментами широкого спектра применения, используемыми в процессе переработки крахмалосодержащего сырья, производство спиртных напитков, пивоварении, хлебопечении, в кондитерском производстве и других отраслях. В целлюлозно-бумажной промышленности данные ферменты в настоящее время используются в качестве обесмоливающих реагентов и при переработки вторичного сырья.

Целью исследования являлось определение возможности использования ферментов липаза и амилаза в процессе предварительной обработки целлюлозы для повышения эффективности отбелки и нахождение оптимальных параметров ферментативной обработки. В работе использовалась хвойная сульфатная целлюлоза производства ОАО «Марийский целлюлозной бумажный комбинат», фермент липаза марки Lipex 200L производства Novozymes с активностью 28.3 ед/г и фермент α-амилаза марки АмилоЛюкс-А бактериальная низкотемпературная производство Альфалад БН с активностью 70-100 ед/г. Проводилась предварительная обработка целлюлозы ферментами при различных параметров процессе: температура от 20 до 80°С, время от 30 до 120 минут, концентрация ферментативного препарата от 0,5 до 10% об. В процессе отбелки целлюлозы использовалась TCF технология, представляющая собой последовательность, включающая использование пероксида водорода в присутствии щелочи. Количественно результаты отбелки оценивались числом Каппа, определяемым согласно стандарту ISO 302:2015. Определение белизны и яркости отливок, сделанных из образцов отбеленной целлюлозы, на Спектрофотометре Frank-PTI.

В ходе экспериментов для фермента амилаза было установлено, что при проведении предварительной обработки этим ферментом при найденных оптимальных параметрах - температура обработки 20°С, время обработки 120 мин., концентрация ферментативного препарата 0,5% об. - число Каппа снижается с 27 ед. до 17 ед., а при последующей отбелке до 5.6 ед. Для фермента липаза уменьшение числа Каппа было с 27 ед. до 20,7 ед. после предварительной обработки при оптимальных параметрах: температура обработки 80°С, время обработки 120 мин., концентрация ферментативного препарат 4,5% об и с 14 до 8 ед. после отбелки целлюлозы (рис.1) При оптимальных концентрациях расход фермента на тонну целлюлозы составляет от 50 до 100 г. Результаты определения белизны и яркости отливок из беленной целлюлозы, показывают, что использование изученных ферментов также положительно влияет на данные параметры.

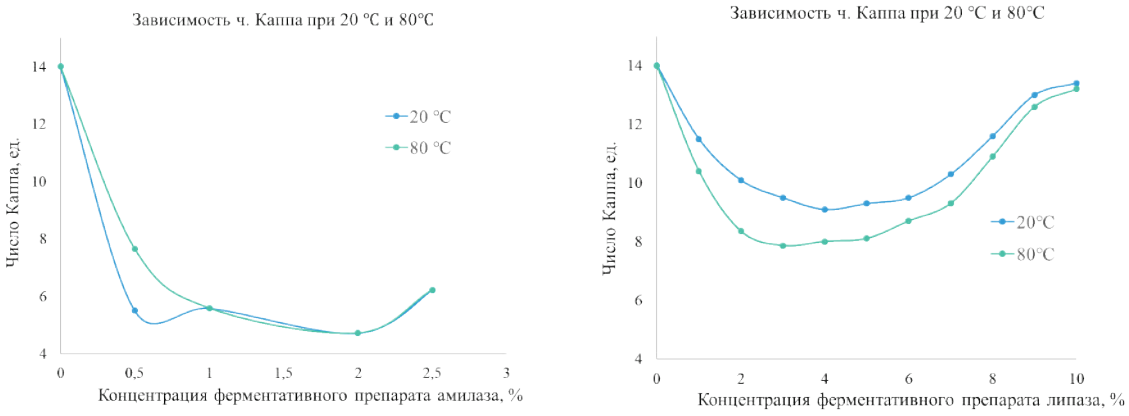


Рисунок 1. Зависимости числа Каппа от концентрации ферментного препарата после отбелки

УДК 54

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИСИЛОКСАНА С МОЧЕВИННЫМИ ФРАГМЕНТАМИ ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ

Оленич Е.А.[1,2,3],Городов В.В.[2], Костров С.А.[2,5], Миленин С.А.[2,3], Музафаров А.М.[2,4], Крамаренко Е.Ю.[2,4,5]

[1] Московский физико-технический институт
[2] Институт Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова
[3] Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого
[4] Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
[5] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
E-mail: Ekaterina.Olenich@gmail.com

Ключевые слова: 3-d печать, олигоорганосилоксаны, мочевина, магнитные материалы.

Сегодня 3D-печать полимерами является быстро развивающейся областью. Она охватывает различные аспекты полимерной науки и требует детальное изучение не только синтеза материала, но его физико-механических свойств. Основными материалами для печати сегодня являются термопласты, так как такие полимеры, после воздействия на них температуры, не изменяют структуры своих молекул и свойств. Наиболее распространенными материалами являются АБС, полиэтилентерефталатгликоль, нейлон, термополиуретан и т.д. Они получили широкое распространение благодаря простоте использования и физическим свойствам. Однако для решения нестандартных задач, например создания мягких роботов методом 3D-печати, требуются новые умные материалы, свойства которых будут отвечать не только стандартными параметрам печати, но и обладать необходимым набором свойств для выполнения поставленной задачи. И одним из решений данной проблемы, является использование для печати органосилоксанов. Полиорганосилоксаны – это важный класс соединений, нашедший широкое практическое применение. Их особенностью является высокой стойкостью к термической и термоокислительной деструкции, морозостойкость, высокие диэлектрические показатели, и мягкость.

Поэтому целью данной работы был синтез сополимеров олигоорганосилоксана с мочевинными фрагментами и наполнение их частицами карбонильного железа. Такие сополимеры обладают преимуществами как силоксановой цепи, т.е. достаточной мягкостью и гибкостью для того, чтобы полимерный материал мог подвергаться управляющему воздействию, так и преимуществами TPU материалов, т.е. необходимой прочностью и термопластичностью. Был синтезирован ряд сополимеров с различными диизоцианатными фрагментами. Проведены реологические исследования для выбора наиболее подходящей матрицы для 3-D печати. Так же было проведено введение наполнителя, способному к управляющему воздействию - магнитных частиц карбонильного железа. Синтез вели по схеме, представленной на рисунке 1.

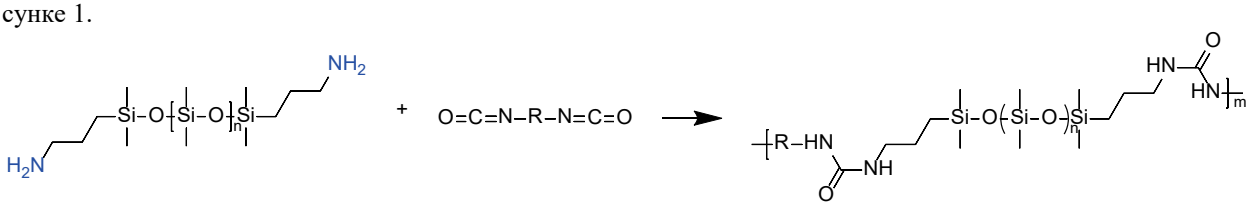


Рисунок 1. Схема синтеза сополимеров олигоорганосилоксана с мочевинными фрагментами

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ проект № 23-43-00057.

УДК 54.057

СИНТЕЗ ПОЛИАНИЛИНА В ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ «ВОДА – ОРГАНИЧЕСКАЯ ЖИДКОСТЬ»

Орган В.М.[1,2], Митрофанова Е.В.[2], Тарусина К.А.[1], Пугачёва Т.А.[1], Курбатов В.Г.[1,2]

[1] Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН

[2] Ярославский государственный технический университет

E-mail: vlada.organ@mail.ru

Ключевые слова: полианилин, двухфазная система, кинетика, плотность, противокоррозионые свойства.

В настоящее время наблюдается неуклонный рост интереса к разработке новых материалов на основе электропроводящих полимеров и изучению процессов лежащих в основе их синтеза. Типичными представителями электропроводящих полимеров являются полианилин и полипиррол, нашедшие применение в конструировании амперометрических сенсоров, обладающих повышенной чувствительностью, источников тока, конденсаторов, а также использующихся для получения антистатических покрытий и электропроводящих лакокрасочных материалов. Показаны перспективы их использования для изготовления антикоррозионных покрытий, мембранных систем, а также применения в нанотехнологиях. Однако широкому распространению композиционных материалов на основе ПАНи препятствует ряд проблем. Формирование покрытий из ПАНи сопряжено с трудностями, которые обусловлены плохой растворимостью полимера в широко распространенных растворителях и высокой температурой стеклования, превышающей температуру деструкции.

Одним из способов получения ПАНи, который будет растворяться в растворителях, является обратноэмульсионный синтез в двухфазной системе «органический растворитель-вода» с добавлением поверхностно-активного вещества, способного выступать одновременно и допантом для ПАНи. При этом наличие органической фазы будет существенно сказываться на ходе синтеза и возможно свойствах ПАНи. Поэтому перед проведением обратноэмульсионного синтеза в присутствии ПАВ, необходимо было изучить влияние органической фазы на синтез ПАНи в двухфазной системе «вода-органический растворитель» и его свойства.

ПАНи был получен окислительной полимеризацией анилина в присутствии персульфата аммония в двухфазной системе «органический растворитель-вода». Синтезы в двухфазных системах «вода-органический растворитель» были выполнены при соотношении фаз 1:1, 1:3 и 3:1 по объему. В качестве органических растворителей использовались хлороформ, толуол, метоксипропилацетат, гексан, дихлорэтан, ксилол, хлористый метилен.

Исследована кинетика синтеза ПАНи в двухфазной системе «органический растворитель-вода». Индукционный период полимеризации при введении в реакционную систему органического растворителя значительно увеличивается. Наибольшее время индукционного периода отмечено при использовании в качестве органического растворителя метоксипропилацетата. Это, вероятнее всего, обусловлено высокой растворимостью метоксипропилацетата в воде. По времени индукционного периода все системы можно расположить в следующий ряд: МПА > ДХЭ > ХМ > гексан > толуол > однофазная система. При этом пиковая температура при полимеризации незначительно увеличивается при использовании в качестве органической фазы дихлорэтана, хлористого метилена и толуола. В присутствии метоксипропилацетата и гексана пиковая температура остаётся на том же уровне, что и для однофазной системы.

С помощью газовой пикнометрии определены плотности ПАНи. Для большинства полученных образцов плотность ПАНи, выделенного как из органической, так и из водной фазы, практически идентична. Исключение составляют образцы, полученные в дихлорэтане и метоксипропилацетате.

Одним из важных свойств полианилина является защита от коррозии. Визуальными исследованиями были изучены противокоррозионные свойства полученного ПАНи. Образец в отсутствии ПАНи подвергается коррозионному воздействию 3 %-ного раствора NaCl. Это видно непосредственно по рыжим следам, образовавшимся на испытанном металлическом образце и продуктам коррозии образовавшимся на дне испытательного сосуда в результате испытания. На образцах, находившихся в суспензиях ПАНи, отсутствуют следы коррозионного поражения металла (рыжие пятна оксидов железа). Следует отметить, что образцы, выделенные как из водной, так и из органической фазы проявляют одинаковые высокие защитные свойства.

Благодарность:

Работа выполнена по теме № 0074-2019-0014 Государственного задания (№ гос. регистрации АААА-А19-119101590029-0).

УДК 615.461:616-77 + 616-007.274

ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ В СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТОЙ ХИРУРГИИ

Новикова С.П., Салохединова Р.Р., Орлова А.А., Шустрова О.В., Низова Н.В., Бокерия Л.А., Голухова Е.З.

НМИЦ сердечно-сосудистой хирургии им. А.Н. Бакулева

E-mail:aaorlova@bakulev.ru

Ключевые слова: полимерные биодеградируемые полифункциональные покрытия, желатин, имплантируемые медицинские изделия, текстильная основа, противоспаечные пленочные композиции, нативная аорта, механические свойства.

В ФГБУ «НМИЦ ССХ им. А.Н. Бакулева» в лаборатории химии и технологии материалов для сердечно-сосудистой хирургии разрабатываются технологии получения полимерных биодеградируемых композиций на основе природных полимеров и биологически активных веществ направленного действия. Полимерные композиции применяются в качестве покрытий поверхности имплантируемых медицинских изделий и в качестве самостоятельных изделий в виде противоспаечных пленок. Эффективность разрабатываемых технологий подтверждена успешным применением в клинике зарегистрированных изделий: протезов кровеносных сосудов «Басэкс» (регистрационное удостоверение ФСР 2007/01004), противоспаечных пластин «Антиспай-Лаб» (регистрационное удостоверение РЗН 2018/7288).

В соответствии с требованиями хирургии изделия, контактирующие с кровью, в зависимости от назначения должны обладать комплексом функциональных свойств: биосовместимостью, тромборезистентностью, антимикробностью, оптимальными механическими характеристиками, хорошими манипуляционными свойствами и др.

Цель данной работы – сравнить механические свойства разрабатываемых в лаборатории изделий (текстильные медицинские изделия с полимерными покрытиями и противоспаечные пленочные композиции) с биомеханическими свойствами биологической ткани и выбрать составы, обеспечивающие упруго-прочностные свойства, близкие к нативной ткани.

В работе исследовали образцы: текстильных протезов кровеносных сосудов (тканые и вязаные) из полиэфирного волокна («Perouse Medical», Франция), противоспаечных пленочных композиций на основе желатина (ОАО «Можелит», Беларусь) разной толщины, нативной аорты свиньи. Для получения покрытий использовали желатин, в качестве сшивающего агента использовали глутаровый альдегид, пластификатор – глицерин, в качестве лекарственных препаратов – антикоагулянты, антиагреганты тромбоцитов, антимикробные препараты. На текстильную основу покрытие наносили поочередным погружением образцов изделий в рабочие растворы. Полимерные пленочные композиции в виде пленок толщиной 80-200 мкм и пористых пластин толщиной 100-400 мкм получали методом полива на полипропиленовые подложки. Стерилизация – окись этилена при 37°С. На универсальных машинах Zwick/Roell BZ2.5/TN1S (Германия) и МИМ.1 (Россия) определяли физико-механические свойства образцов сосудистых протезов, аорты свиньи, полимерных пленок/пластин: прочность при растяжении, эластичность, мягкость, прочность на передавливание (для текстильных образцов и биологической ткани). Сроки гидролитической деструкции оценивали в гелофузине при 37°С.

Текстильные образцы протезов кровеносных сосудов имеют большой запас прочности по сравнению с биологическим материалом (прочность в продольном и поперечном направлении более чем в 15 раз превышает прочность нативной аорты). Вязаные образцы ближе по упруго-прочностным свойствам (эластичность, мягкость, прочность на передавливание) к биологической ткани, предположительно будут вызывать меньшие гемодинамические нарушения в месте имплантации. Тканые образцы менее подвержены перегибу, лучше держат форму. Сроки гидролитической деструкции полимерных покрытий и пленочных композиций оптимальны и составляют не менее 20 суток для всех образцов.

В зависимости от толщины противоспаечных пленочных композиций их физико-механические, манипуляционные, адгезионные свойства меняются. Все пленки и пластины показали хорошие механические свойства в сухом и влажном (рабочем) состоянии, при этом во влажном состоянии композиции были близки по эластичности и мягкости к нативной ткани. По манипуляционным и адгезионным свойствам в эксперименте in vivo хирург отдал предпочтение образцам пластин толщиной 200-400 мкм.

Выводы. Полученные результаты показывают, что от выбора материалов и технологии получения готовых изделий зависят физико-химические, механические характеристики изделий. Поиск оптимальных параметров позволяет приблизиться к биомеханическим свойствам нативной ткани, улучшить функциональные характеристики для снижения интра- и послеоперационных осложнений.

УДК 541

ГИДРОГЕЛИ, ОБРАЗОВАННЫЕ ПРИРОДНЫМ ПОЛИМЕРОМ И САМООРГАНИЗУЮЩЕЙСЯ СЕТКОЙ НАНОКРИСТАЛЛОВ ДЛЯ ЗАДАЧ 3D-ПЕЧАТИ

Оспенников А.С., Шибаев А.В., Филиппова О.Е.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: aleks-16-1999@mail.ru

Ключевые слова: нанокристаллы целлюлозы, гидроксипропилгуар, реология.

В настоящее время одним из наиболее перспективных полимерных материалов являются гидрогели, построенные на основе двойных полимерных сеток. Двойные сетки представляют собой две взаимопроникающие полимерные сетки с сильно отличающимися свойствами: первая сетка обычно образована сильно сшитым и жестким полиэлектролитом, а вторая – слабо сшитым и гибким незаряженным полимером. При механической деформации происходит разрыв связей в первой сетке и ее разрушение, сопровождающиеся значительной диссипацией энергии в достаточно большом объеме, что препятствует распространению разрыва и разрушению всего геля. Таким образом, разрыв связей в первой сетке позволяет сохранить целостность второй сетки и всего материала в целом. При этом вторая слабо сшитая сетка упруго деформируется и поддерживает эластичность геля. В работе в качестве мягкой сетки будет выступать сетка гидрокиспропилгуара (ГПГ), а в качестве второй сетки жесткой, разрывающейся и рекомбинирующейся будет выступать нанокристаллы целлюлозы. Целлюлоза благодаря своим привлекательным характеристикам используется в качестве армирующих агентов для широкого спектра применения в нанокомпозитах, микрочипах, тканевой инженерии. В гидрогелях технология армирования играет ключевую роль. Целлюлоза способна взаимодействовать с водорастворимыми полимерами, образуя дополнительные сшивки между ними упрочняя полимерную сетку. Поскольку нанокристаллическая сетка будет самособирающейся, она позволит сохранить реологические свойства, необходимые для 3D-печати: биочернила должны проявлять уменьшение вязкости при сдвиге, быстрое восстановление свойств после нанесения на поверхность, способность нанесенных слоев материала сшиваться друг с другом. В ходе исследования показано, что при сшивании нанокристаллов целлюлозы ионами кальция, кальций образует «лабильные» динамические сшивки. Удалось получить сетку сшитого гидроксипропил гуара метакрилированного (ГПГ-МА), внутри которой находится сетка из сшитых нанокристаллов целлюлозы, что приводит к упрочнению сшитых гелей – увеличению модуля упругости, напряжения и деформации при разрыве. Был напечатан на 3D принтере объект с использованием этих чернил.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00177).

УДК 541

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СЕТОК ПОЛИАКРИЛАМИДА В ПОЛУРАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

Оспенников А.С.[1], Шибаев А.В.[1], Куклин А.И.[2], Филиппова О.Е.[1]

[1] Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

[2] Объединенный институт ядерных исследований

E-mail: aleks-16-1999@mail.ru

Ключевые слова: мицеллы ПАВ, полиакриламид, рассеяние.

В литературе большинство опубликованных работ посвящено исследованию полимеризации в присутствии сферических мицелл ПАВ, находящихся в режиме разбавленного раствора. В то же время область, относящаяся к полимеризации в полуразбавленных растворах ПАВ, является практически не затронутой. Полуразбавленные растворы ПАВ могут содержать целый ряд различных структур, например, цилиндрические или «червеобразные» мицеллы, ламели, биконтинуальные структуры и т.д. Исследование структурных переходов между ними, вызванных полимеризацией, представляет значительный интерес. В связи с этим целью настоящей работы является исследование влияния полимеризации акриламида на структуру и свойства мицеллярных агрегатов анионного ПАВ олеата калия в полуразбавленных растворах. Методом малоуглового рассеяния нейтронов показано, что полимеризация водорастворимого мономера акриламида в полуразбавленных растворах анионного поверхностно-активного вещества олеата калия приводит к изменению структуры агрегатов, образованных молекулами ПАВ. Так, полимеризация приводит к трансформации цилиндрических мицелл в биконтиуальную структуру, что приводит к значительному усилению вязкоупругих свойств по сравнению с компонентами, обусловленное микрофазным разделением с образованием доменов, обогащенных либо молекулами ПАВ, либо полимером.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-10197).

УДК 537.226

АБСОРБЦИОННЫЕ И НИЗКОЧАСТОТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИИМИДОВ С РАЗНОЙ ЖЕСТКОСТЬЮ МОЛЕКУЛ

Павлов А.А.[1], Борисова М.Э.[1], Камалов А.М.[1,2], Кызьюров С.А.[1], Диденко А.Л.[2]

[1]Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

[2]Институт высокомолекулярных соединений РАН

E-mail: pavlov.aa.hv@mail.ru

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, схема замещения, проводимость, полиимид, фактор диэлектрических потерь.

Полиимид находит широкое применение в изоляционной технике, в авиационной и космической отраслях. В последние годы полиимид используется в области биологии при определении оптимальных условий выращивания клеток. С учетом высокой стоимости и повышенной гигроскопичности этого материала, в настоящее время уделяется большое внимание термопластичным полиимидам, изучению электрофизических свойств этих материалов. Целью данной работы является установление взаимосвязи между жесткостью макромолекул и абсорбционными характеристиками полиимидов.

Полиимидные пленки были получены лабораторией ИВС РАН «Синтез высокотермостойких полимеров». Растворы полиамидкислоты (ПАК) получались поликонденсацией смеси диангидрида и диамина в растворителе ДМАА(диметилацетамиде). Полиимидные пленки толщиной ~ 60 мкм получены поливом на стекле 10-20% раствора ПАК с последующей его сушкой при 60°С в течение суток. Термическую циклизацию полученных таким образом плёнок ПАК для перевода их в полиимид проводили на стекле в режиме ступенчатого прогрева при температурах 100°С, 200°С, 300°С в течение 1 часа и 360°С – 15 минут. Жесткоцепную пленку ДФ-пФ прогревали до 450°С для достижения полной имидизации.

Для измерения токов зарядки образцов применялась установка, состоящая из двухэлектродной ячейки, термошкафа и пикоамперметра А2-4. Пленки предварительно прогревались при 200°С в течение 30 минут. Показания амперметра регистрировались в течение 10 минут после подачи постоянного напряжения 10 В на электроды. Измерения проводились в изотермическом режиме при температурах от 25 до 175°С.

Используя зависимость тока зарядки от времени, можно рассчитать всю совокупность абсорбционных характеристик: коэффициент абсорбции, напряжение саморазряда и восстановленное напряжение. Анализ кривой тока зарядки производится на основе эквивалентной схемы Фойгта. Схема описывает модель диэлектрика с набором поляризационных составляющих. Полученные токовые кривые описываются суммой двух экспонент, что обуславливает выбор схемы из 6 компонентов.

Установлено, что у всех исследуемых материалов температурные зависимости проводимости в области ниже температуры стеклования имеют криволинейный характер. С учетом характера полученных зависимостей, их можно аппроксимировать двумя прямолинейными отрезками, по наклону которых определяются значения энергии активации W. В области относительно низких температур T<130°С значения W близки и составляют 0,18-0,23 эВ. Выше ~130°С возрастает интенсивность активационных процессов, значения W в этой области температур составляют 0,66-0,82 эВ. Из полученных данных можно сделать вывод, что взаимосвязь между жесткостью макромолекул и проводимостью данных материалов в области температур ниже температуры стеклования не установлена. Полученные значения коэффициентов абсорбции увеличиваются с ростом температуры, причем зависимость носит нелинейный характер. Значения коэффициентов абсорбции, полученные для всех исследуемых образцов, отличаются незначительно.

Символическим методом были рассчитаны частотные характеристики ε', ε" в области 10^{-1}-10^{-3} Гц. Зависимость ε'(ω) описывается спадающими кривыми. С увеличением температуры величина ε' возрастает, причем область дисперсии ε' смещается в сторону более высоких частот.

Величина ε" в интервале частот 10^{-1}-10^{-3} Гц описывается кривой с максимумом, что соответствует области дисперсии ε'. Такой характер зависимостей ε'(ω), ε"(ω) характерен для релаксационной поляризации, при которой максимум фактора потерь смещается в область более высоких частот с ростом температуры.

Было установлено, что в образце при напряженности 10^5 В/м накапливался гомозаряд, что свидетельствует о том, что рассчитанные диэлектрические характеристики обусловлены поляризацией Максвелла-Вагнера при повышенной проводимости приповерхностного слоя, что характерно для полимерных пленок.

Благодарность

Исследование профинансировано Министерством науки и высшего образования РФ в рамках Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (соглашение 075-15-2023-380 от 20 февраля 2023 г.).

УДК 547.639.5

ПОЛИАМИДОАМИННЫЕ ДЕНДРИМЕРЫ НА ПЛАТФОРМЕ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНА: СИНТЕЗ И БИОМЕДИЦИНСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Падня П.Л.[1], Шибаев И.Э.[1], Мостовая О.А.[1], Становая А.И.[2], Абашкин В.М.[2], Щербин Д.Г.[2], Стойков И.И.[1]

[1] Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова
[2] Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси
E-mail: padnya.ksu@gmail.com

Ключевые слова: супрамолекулярная химия, нуклеиновые кислоты, адресная доставка, тиакаликсарены, самосборка, агрегация, токсичность.

В последние десятилетия контролируемые системы адресной доставки лекарственных средств получили широкое распространение благодаря их огромному потенциалу при решении множества проблем, характерных для существующих лекарственных форм, таких как повышенные дозировки, ненаправленность действия, невозможность поддержания оптимальной терапевтической концентрации, низкая биосовместимость и др. Особый интерес представляет разработка таких систем для связывания и доставки нуклеиновых кислот (ДНК, мРНК, миРНК) с целью создания новых вакцин с высокими терапевтическими эффектами при лечении различных заболеваний.

Дизайн и синтез современных низкотоксичных материалов – невирусных векторов для генной терапии, является важной задачей органической и фармацевтической химии. В качестве таких материалов наиболее часто используются липосомы, различные катионные линейные полимерами и дендримеры. Дендримеры являются перспективными носителями для нуклеиновых кислот из-за комбинации их привлекательных свойств (монодисперсность, возможность контроля структуры в процессе синтеза, способность связывать большое количество генного материала). Наиболее эффективным признаётся использование дендримеров высоких генераций, что, в свою очередь, вызывает ряд проблем. К основным из них относятся повышение токсичности дендримеров *in vivo* и *in vitro* и невысокий выход целевых индивидуальных соединений высоких генераций из-за увеличения количества функциональных групп на их поверхности. В связи с этим в рамках этой работы было предложено заменить ядро дендримеров на макроциклическое соединение – тиакаликс[4]арен. Такой подход может решить проблему низких выходов, а также даст возможность использования преимуществ макроциклической платформы (низкая токсичность, существование нескольких стереоизомерных форм, возможность варьирования гидрофильно-липофильного баланса молекулы).

В настоящей работе разработаны методики получения полиамидоаминных дендронизированных макроциклов (ПАМАМ-каликс-дендримеров) первой, второй и третьей генерации на платформе *п-трет*-бутилтиакаликс[4]арена в конфигурациях *конус*, *частичный конус* и *1,3-альтернат*. Было изучено взаимодействие синтезированных макроциклов с нуклеиновыми кислотами (миРНК и ДНК), а также оценена гемотоксичность полученных соединений и их комплексов. С помощью ряда физических методов были установлены физические характеристики полученных ассоциатов нуклеиновых кислот с ПАМАМ-каликс-дендримерами. Результаты проделанной работы открывают широкие перспективы для использования полученных соединений и их комплексов при разработке систем доставки, стабилизации и хранения ДНК и миРНК, а также создания вакцин для диагностики и лечения различных, в том числе раковых, заболеваний.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 20-53-04019 Бел_мол_а и БРФФИ Б21РМ-045.

УДК 544.6.018.47-036.5:547.78:576.524

ТЕРМОЛАБИЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И НАНОКОМПОЗИТЫ В КАЧЕСТВЕ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Пальшин В.А.[1,2], Даниловцева Е.Н.[1], Зелинский С.Н.[1], Савин А.М.[3], Захарова Н.В.[2], Стрелова М.С.[1,2], Анненков В.В.[1]

[1]Лимнологический институт СО РАН

[2]Институт высокомолекулярных соединений РАН

[3]Университет ИТМО

E-mail: Acrom@mail.ru

Ключевые слова: азолсодержащие сополимеры, термолабильность, pH чувствительность, нанокомпозиты, нанорельефные покрытия.

Покрытия с высоким содержанием активных функциональных групп находят различное применение в высокотехнологичных областях. Химические и биологические сенсоры, включая биочипы, создаются путем прививки сенсорных молекул к поверхности. Высокую концентрацию активных групп можно достигнуть при трехмерном размещении, например, в гидрогелях или на полимерах, прикрепленных к «бугристой» наноструктурированной поверхности. Биотехнологии и фундаментальные исследования с использованием клеточных культур, регенеративная медицина и протезирование нуждаются в материалах, поверхность которых способна к контролируемой адгезии живых клеток. Большинство клеток тканевого происхождения могут расти только на твердом субстрате. Учитывая отрицательный заряд клеточных мембран, поверхность должна иметь слабый положительный заряд, достаточный для связывания клеток, но не разрушающий мембрану. Наличие на поверхности неоднородностей микронного и субмикронного уровня благоприятно сказывается на адгезии клеток. Таким образом, культивирование клеток включает три этапа: адгезия клеток на поверхности, рост и деление клеток на поверхности и отделение клеток от поверхности для дальнейшего использования. Термо- и pH-чувствительные полимеры являются перспективными веществами для покрытий, предназначенных для роста клеточных культур. Изменения температуры и/или pH могут резко изменить свойства поверхности, что приведет к мягкому отслоению клеток.

В рамках данной работы синтезированы: (i) полимеры, содержащие гидрофобные и азольные группы, соединенные с основной цепью через алкильный заместитель, (ii) функционализированные амфолитными сополимерами стабильные композитные наночастицы на основе карбоната кальция.

Азолсодержащие сополимеры получали реакцией полиакрилоилхлорида с N-(3-аминопропил)имидазолом с дальнейшей гидрофобизацией за счет реакции с дипропиламином. Структуру и чистоту подтверждали ИК и ЯМР спектроскопией. Стабильные композитные наночастицы на основе карбоната кальция получали в присутствии карбоксилсодержащих амфолитных сополимеров в состав которых входят виниламин и/или винилимидазол. Сополимеры использовали для получения пленочных покрытий путем нанесения растворов на стекла и в лунки микробиологических планшетов. Подобрано оптимальное количество сшивающих агентов (1,3-дибромбутан и эпихлоргидрин) для улучшения качества покрытий. В случае композитных наночастиц при действии полимерных оснований получены твердые нанорельефные покрытия.

Изучена стабильность покрытий к условиям культивирования клеток и способность связывать отрицательно заряженные объекты. В качестве отрицательно заряженного объекта использовали флуоресцентно меченную полиакриловую кислоту. Подобраны условия оптимального открепления отрицательно заряженных частиц. Проведено культивирование иммортализированных фибробластов и аденокарциномных клеток альвеолярного эпителия человека на новых покрытиях, определены условия для роста клеток на поверхности и оценено влияние изменения условий (pH, температура) на адгезию клеток.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-24-00474). При работе использовано оборудование ЦКП "Ультрамикроанализ" ЛИН СО РАН.

УДК 537.8; 535.4

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ СО ВСТРОЕННЫМИ ОПТОВОЛОКОННЫМИ ДАТЧИКАМИ

Паньков А.А.

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

E-mail: a_a_pankov@mail.ru

Ключевые слова: полимерный композит, оптоволоконный датчик, пьезоэлектролюминесцентный датчик, брэгговская решетка, численное моделирование.

Для мониторинга структурных полей деформирования, диагностирования возникновения и развития, «залечивания» дефектов в полимерных композитных конструкциях и адаптации композитного материала к заданным условиям эксплуатации необходимы современные высокоточные датчики на основе интеллектуальных материалов в качестве чувствительных, трансляционных и управляющих элементов с интеграцией (встраиванием их на этапе производства) в сложные композитные структуры. Для этих целей широкое применение находят волоконно-оптические датчики, в которых в качестве основного элемента используется световод – кварцевое или полимерное оптическое волокно. Световод может использоваться в качестве линии передачи информативного сигнала, например, как в разрабатываемых встраиваемых оптоволоконных пьезоэлектролюминесцентных (PEL) датчиках и/или в качестве чувствительного элемента, например, как в оптоволоконных брэгговских решетках.

Представлены результаты численного математического моделирования функционирования представительных фрагментов систем «полимерный композит/встроенный датчик», «композитная пластина/поверхностный датчик». В разработанных оптоволоконных PEL-датчиках пьезолюминесцентный эффект возникает в результате взаимодействия электролюминесцентных и пьезоэлектрических элементов, информативные световые сигналы от люминесцирующих элементов проникают во внутрь оптоволокна через его боковую цилиндрическую поверхность, преобразуются в волноводные моды, информативная интенсивность интегрального светового потока регистрируется на выходе из оптоволокна и обрабатывается по разработанным алгоритмам. Разработаны новые математические модели функционирования, алгоритмы управления и цифровой обработки информативных оптических сигналов оптоволоконных PEL-датчиков для дефектоскопии, мониторинга температурных и деформационных полей и демпфирования вибраций полимерных композиционных конструкций. В результате численного моделирования определены значения управляющих и информационных передаточных коэффициентов, в частности, найдены передаточные коэффициенты $a_{U(j)}$, $\mathbf{a}_{\varepsilon(j)}$ в разложениях результирующих электрических напряжений $U_{\text{люм}(j)} = a_{U(j)}U_{\text{упр}} + a_{\varepsilon(j)mn}\varepsilon^*_{mn}$ на j-м электролюминесцентном секторе встраиваемого и поверхностного оптоволоконных PEL-датчиков, где $\boldsymbol{\varepsilon}^*$ - искомый тензор макродеформаций «макроточки» полимерной композитной конструкции (со встроенным в объем датчиком) или тензор обобщенных деформаций фрагмента пластины (с установленным на поверхности датчиком) с учетом особенностей установки (интеграции) датчиков и максвелл-вагнеровской релаксации электрических полей. Установлены и изучены закономерности частотных зависимостей для действительных, мнимых частей управляющих $a_{U(j)}$, информативных $\mathbf{a}_{\varepsilon(j)}$ передаточных и демпфирующих коэффициентов оптоволоконных PEL-датчиков давления и сложного напряженного состояния при его установке на поверхности композитной пластины или встраивании внутрь объема полимерного композита для первых шести различных форм колебаний представительных фрагментов систем «композит/встроенный датчик» и «композитная пластина/поверхностный датчик». Осуществлен численный расчет и анализ коэффициентов рассеивания энергии для различных деформационных форм колебаний (вибраций) фрагментов композитной конструкции с внедренным внутрь или закрепленным на внешней поверхности оптоволоконным PEL-датчиком в режимах пассивного и активного демпфирования с учетом электрической проводимости фаз и максвелл-вагнеровской релаксации электрических полей. Разработанные оптоволоконные датчики и математические алгоритмы обработки информативных сигналов найдут применение для локации и визуализации дефектов, мониторинга температурных и деформационных полей с целью обеспечения безопасности эксплуатации и контроля качества высоконагруженных конструкций из полимерных композиционных материалов и создания современных смарт-конструкций.

Благодарность

Результаты получены при выполнении государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на выполнение фундаментальных научных исследований (проект № FSNM-2023-0006).

УДК 539.3

ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЬЕЗОАКТИВНЫХ КОМПОЗИТОВ С УЧЕТОМ ПОПРАВОК ДЕФОРМАЦИОННОЙ АНИЗОТРОПИИ НАЧАЛЬНОГО НАГРУЖЕНИЯ

Паньков А.А.

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

E-mail: a_a_pankov@mail.ru

Ключевые слова: композит, электроупругие свойства, пьезоэффект, деформационная анизотропия, численное моделирование.

Представлена математическая модель электромеханического нагружения пьезоактивного трансверсально-изотропного полимерного композита с учетом пьезоэлектрической деформационной переориентации (поворотам) оси симметрии его электроупругих свойств. Электромеханическое нагружение пьезокомпозита рассматривается как последовательность его электрического и механического нагружений. При электрическом нагружении пьезокомпозита внешним электрическим полем сдвиговые макродеформации приводят к изменению ориентации оси симметрии анизотропии свойств материала. Эта возникающая малая деформационная переориентация оси симметрии анизотропии пьезокомпозита учитывается далее при его «последующем» механическом нагружении. Математическая модель основана на использовании известных определяющих соотношений теории электроупругости материалов, которые дают выражения компонент тензора деформаций и вектора индукции через компоненты тензора механических напряжений и вектора напряженности электрического поля с использованием «редуцированных» компонент тензоров эффективных упругих податливостей, деформационных пьезомодулей и диэлектрических проницаемостей материала. Редуцированные компоненты тензоров электроупругих свойств материала являются функциями его текущих сдвиговых деформаций в результате действия внешнего электрического поля. Использовано разложение компонент тензоров второго, третьего и четвертого рангов редуцированных электроупругих свойств материала по тензорному базису с аналитической зависимостью от текущих координат направляющего вектора для оси симметрии свойств материала. Исследование выполнено с целью изучения закономерностей влияния начального напряженного состояния на эффективные физико-механические свойства композита при его последующем нагружении. Получены аналитические решения и, на их основе, исследованы закономерности зависимостей компонентов тензоров упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств трансверсально-изотропного полимерного композита «силикон/PZT-4» с однонаправленными пьезоэлектрическими волокнами в рамках механики композитов с учетом электрически управляемой деформационной переориентации оси симметрии свойств материала. Здесь «пьезоэлектрическая» переориентация обусловлена появлением на макроуровне сдвиговых деформаций композита в результате действия на него внешнего управляющего электрического поля. Выявлен характер изменения – линейная зависимость от механических напряжений и относительная величина искомых поправок к «начальным» значениям эффективных модулей композита при отсутствии и наличии начального напряженного состояния соответственно. В частности, установлен рост значений пьезоэлектрических «сдвиговых» модулей композита «силикон/PZT-4» при наличии продольной (вдоль волокон) начальной сжимающей механической нагрузки, при этом начальная нагрузка не должна приводить к потере устойчивости как элементов структуры, так и, в целом, композита. Результаты исследования важны для создания пьезоэлектрических элементов акустических, актюаторных и сенсорных систем с улучшенными пьезоэлектрическими характеристиками.

Благодарность

Результаты получены при выполнении государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на выполнение фундаментальных научных исследований (проект № FSNM-2023-0006).

УДК 539.216.1

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СТРУКТУРУ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СКЭФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

Парий И., Сурменев Р.А.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: iop4@tpu.ru

Ключевые слова: полимер, полилактид, пьезоэлектричество, биомедицина, волокно, скэффолд.

Поли (l-молочная кислота) (ПЛЛА) – это широко известный биоразлагаемый и биосовместимый синтетический полиэфир, который может быть произведен из возобновляемых источников, таких как кукуруза или сахар. Кроме того, PLLA является пьезоактивным полимером с пьезоэлектрическим коэффициентом d_{14}~10 пКл/Н. Несмотря на наличие большого количества исследований, посвященных изучению влияния добавления различных наполнителей в ПЛЛА матрицу на биологические свойства материалов, механизмы формирования пьезоэлектрического отклика в данном полимере не изучены в полной мере. Магнитные наночастицы (НЧ) оксидов железа (гематита (α-Fe_2O_3), маггемита (γ-Fe_2O_3) и магнетита (Fe_3O_4)), в силу их многочисленных уникальных биохимических, магнитных, каталитических и других специфических свойств, в том числе биосовместимости и низкой токсичности, все чаще исследуются в рамках научных работ для дальнейшего использования в разных отраслях науки и техники. Эти НЧ доказали свою эффективность для очистки воды, технического использования (например, для хранения данных и энергии, микроволнового поглощения, и магнитного экранирования и биомедицинских приложений, в частности для адресной доставки лекарств, диагностической магнитно-резонансной томографии, магнитного разделения клеток, восстановления тканей, гипертермии, биосенсоров и т. д. Также известно, что стимуляция внешним магнитным полем улучшает проницаемость клеточной мембраны, регулирует концентрацию ионов кальция и активирует каналы клеточной сигнализации, что приводит к большей клеточной адгезии, пролиферации и дифференцировке и, следовательно, к ускорению регенерации кости.

По результатам исследования величина намагниченности насыщения частиц магнетита составила 61,88 ± 0,29 emu/г, что ниже известной из литературы намагниченности поликристаллического магнетита (92–100 emu/г). Снижение Ms Fe_3O_4 связано с малым размером кристаллитов магнетита. Средний размер исследованных наночастиц магнетита составляет ~24 нм. Концентрация магнетита в матриксе составляет 20 мас.%, что также влияет на магнитные свойства, поскольку ПЛЛА не проявляет магнитные свойства. Результаты рамановской спектроскопии демонстрируют характерный для магнетита пик при 670 $см^{-1}$. При этом на всех спектрах не наблюдается сдвигов существующих или появления новых полос, что может указывать на отсутствие образования связей между наполнителем и полимерной матрицей.

На основании данным сканирующей электронной микроскопии, оптической микроскопии и атомно-силовой микроскопии можно сделать вывод, что добавление наполнителей в ПЛЛА матрицу приводит к формированию волокон однородного диаметра без дефектов и агломератов, при этом композитные материалы имеют большую шероховатость.

По результатам дифференциальной сканирующей калориметрии видно, что добавление наполнителя из чистого магнетита способствует уменьшению степени кристалличности скэффолдов. Результаты кельвин-зондовой силовой микроскопии и пьезосиловой микроскопии показывают, что добавление магнетита влияет как на поверхностный потенциал, так и на пьезоотклик волокон ПЛЛА. Данные исследования показывают, что эффективный локальный пьезоотклик волокон ПЛЛА невозможно объяснить только степенью кристалличности и нужно также брать во внимание направление C=O связей в спиральной основной цепи ПЛЛА, а также вклад специфического дипольного взаимодействия между полимером и наполнителем в конечный пьезоотклик. Таким образом, влияние таких факторов, как степень кристалличности, ориентация полимерных цепей и молекулярное взаимодействие между полимером и наполнителем на пьезоотклик ПЛЛА композитов требует дальнейших исследований.

Разработанные гибридные скэффолды имеют перспективы для их использования в области тканевой инженерии.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках гранта № 22-13-20043 https://www.rscf.ru/project/22-13-20043/ и при финансовой поддержке Администрации Томской области.

УДК: 541.64:661.634

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ

Парчиева М.М.[1], Ялхороева М.А.[1], Инаркиева З.И.[1], Карданова Д.А.[2], Бажева Р.Ч.[2], Хараев А.М.[2]

[1]Ингушский государственный университет

[2]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

E-mail: marem-14@mail.ru

Ключевые слова: полиарилат, растворимость, термостойкость, теплостойкость, огнестойкость.

Особенности синтеза ароматических полиэфиров и связанные с ними необычные интересные свойства, а также их востребованность для практического использования и фундаментальных исследований определяют актуальность и необходимость синтеза новых тепло-, термо-, огнестойких полимеров и развития методов синтеза последних с прогнозируемым комплексом свойств. В связи с этим возникает необходимость целенаправленного синтеза указанных полимеров со структурой, которая обеспечивала бы сочетание высоких эксплуатационных свойств (тепло-, термо-, огнестойкости, прочностных характеристик) с хорошей способностью к переработке в изделия. Актуальна также возможность получения на их основе большого числа различных композиционных материалов с разнообразными свойствами.

В работе представлены некоторые свойства синтезированных новых ароматических полиэфиров на основе мономеров 1,1-дихлор-2,2-ди-4[4′{1′1′-дихлор-2′-(4″-оксифенил)этиленил-феноксифенил]этилена (ПЭА-1) и 1,1-дихлор-2,2-ди-4[4′{1′1′-дихлор-2′-(4″-окси-3″,5″-дибромфенил)этиленил}2′,6′-дибромфеноксифенил]этилена (ПЭА-2) и дихлорангидридов фталевых кислот.

Синтезированные полиэфирарилаты при комнатной температуре хорошо растворяются в таких доступных растворителях как хлороформ, 1,2-дихлорэтан, метиленхлорид и другие, образуя прозрачные прочные пленки, устойчивы в разбавленных растворах кислот и щелочей. Однако они легко деструктируются в концентрированных кислотах и щелочах.

Как показали исследования, водопоглощение образцов за 24 часа составляет не более 0,3% (рис. 1).

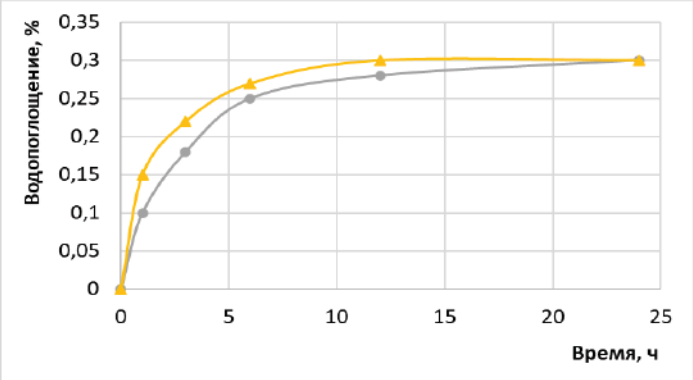


Рисунок 1. Изменение массы образцов в воде для полиарилатов ПЭА-1(●) и ПЭА-2 (▲)

Основные характеристики синтезированных полиэфирарилатов, и для сравнения полиарилата на основе бисфенола А и смеси дихлорагидридов терефталевой и изофталевой кислот (промышленный образец) представлены в таблице.

Таблица 1. Сравнительные характеристики полиарилатов

Показатели	ПЭА-1	ПЭА-2	ПАР-Д-3 (пром.)
$T_{2\%}$-ной потери массы, °С (ТГА, воздух)	405	410	420
Температура стеклования, °С (ДСК)	207	212	180
Прочность при разрыве, МПа	76	85	78
Относительное удлинение при разрыве, %	20	15	15
Кислородный индекс, %	37	56	32

Комплекс исследований физико-механических, термических, деформационно-прочностных характеристик подтвердили возможность использования полученных полиэфиров в качестве конструкционного материала с высокими эксплуатационными характеристиками, устойчивых к растрескиванию и ударопрочных литьевых материалов, модифицирующих добавок к промышленных полимерам, защитных покрытий в пищевой промышленности, а также в качестве пленочных материалов.

УДК: 771.523.4

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

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

[1] Ингушский государственный университет

[2] Кабардино-Балкарский государственный университет

E-mail:marem-14@mail.ru

Ключевые слова: полиэфир, диметилсульфоксид, растворимость, мономер, 1,1-дихлор-2,2-ди-4[4′{1′1′-дихлор-2′-(4″-оксифенил)этиленил}-феноксифенил]этилен.

С целью расширения ассортимента мономеров пригодных для создания новых ароматических полиэфиров, обладающих перспективными свойствами, нами синтезированы новых мономера: первый на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена (С-2) и 1,1-дихлор-2,2-ди(4-хлорфенил)этилена (ДДЕ); второй на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена (ТБС-2) и 1,1-дихлор-2,2-ди(4-хлорфенил)этилена (ДДЕ) в несколько стадий.

При получении мономеров реакцией нуклеофильного замещения обязательным условием протекания процесса является химическое превращение –ОН групп бисфенолов в O^- - группы под действием различных оснований, т.е. получение дифенолятов (перевод в более активную форму). С учетом этого, на первой стадии взаимодействием С-2 или ТБС-2 с раствором NaOH переводили фенольные группы данного бисфенола в фенолятные группы.

На второй стадии взаимодействием динатриевой соли 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена или 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена с 1,1-дихлор-2,2-ди(4-хлорфенил)этиленом получали мономер 1,1-дихлор-2,2-ди-4[4′{1′1′-дихлор-2′-(4″-оксифенил)этиленил}-феноксифенил]этилена (ДДЕ-С-2) или мономер 1,1-дихлор-2,2-ди-4[4′{1′1′-дихлор-2′-(4″-окси-3″,5″-дибромфенил)этиленил}2′,6′-дибромфеноксифенил]этилен с фенолятными группами (ДДЕ-ТБС-2) с фенолятными группами. Затем полученные мономеры с фенолятными концевыми группами переводили в фенольные высаждением последнего в подкисленную соляной кислотой горячую воду.

Исследования показали, что использование диметилсульфоксида имеет ряд преимуществ перед другими растворителями, т.к., во-первых, используемые бисфенолы и конечные продукты полностью растворимы в среде ДМСО, феноляты не выпадают в осадок, и, во-вторых, температура синтеза (160-165ºС) подходит для использования его в качестве растворителя. В диметилсульфоне образующийся мономер растворяются хуже, а в дифенилсульфоне трудно отмывать от последнего.

Изучение влияния температуры показало, что наиболее оптимальной для данных реакций является температура 140-145ºС, при продолжительности реакции 2 часа. При проведении реакции при температуре 125-130ºС активность мономеров резко снижается, что приводит к увеличению продолжительности реакции до 5 часов. Повышение температуры до 155-160ºС приводит к образованию нерастворимых продуктов и выпадению их из реакционной смеси, что возможно связано с частичной сшивкой продуктов реакции за счет раскрытия дихлорэтиленовых связей.

Выход продуктов составлял 96-98% от теоретического. Полученные мономеры ДДЕ-С-2 и ДДЕ-ТБС-2 сушили при 80°С под вакуумом 24 часа. ДДЕ-С-2 представлял собой продукт светло-желтого цвета, ДДЕ-ТБС-2 - светло-коричневого цвета. Содержание основного вещества не менее 99,9%; допускается в качестве примеси хлорид натрия в количестве не более 0,05-0,1%.

Состав и строение новых мономеров изучены различными физико-химическими методами. Основные характеристики (расчетные данные) синтезированных новых мономеров представлены в таблице. Содержание гидроксильных групп – в числителе вычислено, в знаменателе - найдено.

Таблица - Некоторые характеристики мономеров

Мономер	$T_{разм.}$, ^0C	ММ	Содержание*, %					
			ОН-групп	С	Н	О	Cl	Br
ДДЕ-С-2	95-96	807,4	4,21/4,21	62,5	3,25	7,93	26,35	-
ДДЕ-ТБС-2	87-88	1438,5	2,34/2,35	35,1	1,26	4,45	14,79	44,44

*- расчетные данные.

В ИК-спектрах обнаружены полосы поглощения в области, $см^{-1}$: 920-940 (простая эфирная связь), 980 (>C=CCl_2 -группа), 680-690 (-Ar-Br), 3600-3300 (гидроксильная группа).

Показана возможность получения на основе синтезированных новых мономеров ароматических полиэфиров, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками, в том числе высокими тепло-, термо- и огнестойкостью.

УДК: 771.523.4

СИНТЕЗ НОВЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРАРИЛАТОВ С ДИХЛОРЭТИЛЕНОВЫМИ ГРУППАМИ

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

[1]Ингушский государственный университет

[2]Кабардино-Балкарский государственный университет

E-mail:marem-14@mail.ru

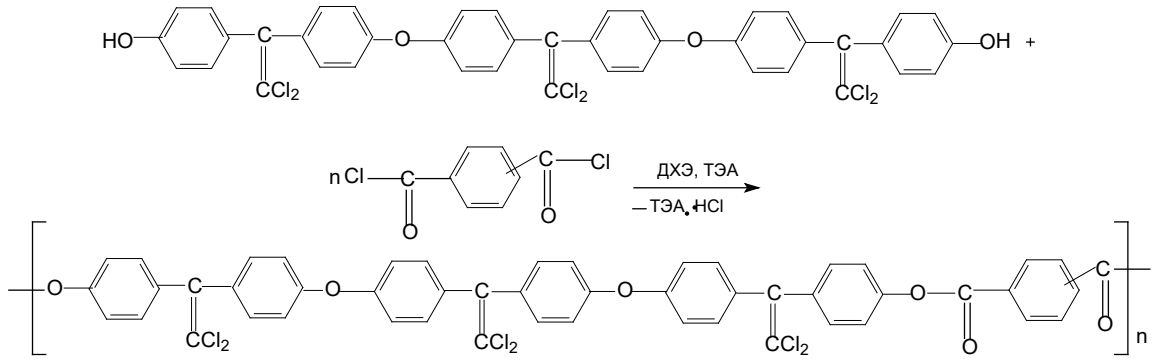
Ключевые слова: полиэфирарилат, дихлорангидрид терефталевой кислоты, 1,2-дихлорэтан, акцепторно-каталитическая поликонденсация, дихлорангидрид изофталевой кислоты 1,2-дихлорэтан.

В работе представлены результаты создания новых ароматических на основе мономеров 1,1-дихлор-2,2-ди-4[4′{1′1′-дихлор-2′-(4″-оксифенил)этиленил}-феноксифенил]этилена (ПЭА-1) и 1,1-дихлор-2,2-ди-4[4′{1′1′-дихлор-2′-(4″-окси-3″,5″-дибромфенил)этиленил}2′,6′-дибромфеноксифенил]этилена (ПЭА-2) и дихлорангидридов фталевых кислот.

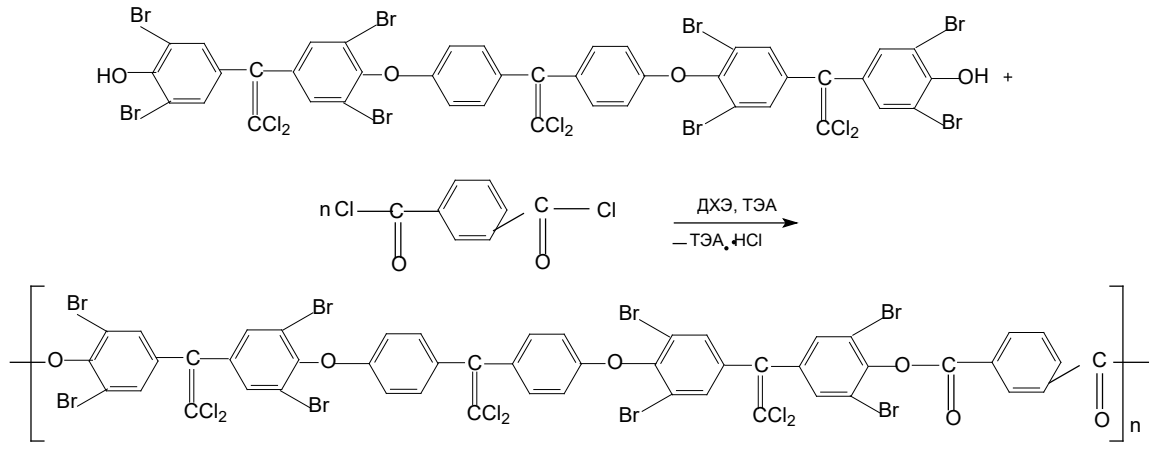
Синтез полиэфирарилатов осуществляли методом акцепторно-каталитической поликонденсации. Изучены закономерности синтеза. В результате проведенных исследований были определены оптимальные условия для получения: растворитель - 1,2-дихлорэтан; температура реакции 20-25˚С; время синтеза 45-60 минут; количество триэтиламина - двойной избыток по отношению к мономеру.

Дихлорангидриды фталевых кислот взяты в эквимольных соотношениях. Полиэфирарилаты получены с высоким выходом (больше 90%) и высокими значениями приведенной вязкости ($\eta_{прив.}$ = 0,8-1,2 дл/г).

Схемы получения полиэфирарилатов ПЭА-1 и ПЭА-2 можно представить следующим образом:



ПЭА – 1



ПЭА – 2

Строение полученных полимеров подтверждено методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах полимеров присутствуют полосы поглощения, соответствующие простой (920-940 $см^{-1}$) и сложной (1200-1250, 1735, 1740 $см^{-1}$) эфирным связям, группе >C=CCl_2 (980 $см^{-1}$), Ar-Br (500-600 $см^{-1}$), что свидетельствует об образовании полимеров заданной структуры.

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что данные полимеры имеют аморфную структуру, хорошо растворимы в хлорированных растворителях, обладают хорошей химической стойкостью к различным агрессивным средам.

УДК 541.1

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭФФЕКТИВНОСТЬ САМОЗАЛЕЧИВАНИЯ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ЦИНКА, ИРИДИЯ И СОПОЛИСИЛОКСАНОВ

Паршина Е.К., Дерябин К.В., Исламова Р.М.
Санкт-Петербургский государственный университет
E-mail: elizpa31@gmail.com

Ключевые слова: полисилоксаны, самозалечивающиеся материалы, металлополимерные комплексы.

Люминесцентные комплексы иридия (III) привлекают особое внимание исследователей в связи с их практической значимостью для создания светодиодов и сенсоров. Актуальным направлением исследований является поиск методов получения и изучение механических свойств гибких материалов на основе люминесцентных комплексов иридия в связи с возможностью их применения в гибкой оптоэлектронике.

Ранее было показано, что путем введения ионов Zn^{2+} в сополидиметилсилоксаны, содержащие бипиридиновые фрагменты, можно добиться лабильной координации полимерного лиганда и металлоцентра, что обеспечивает свойство самозалечивания («self-healing», т.е. способность материалов восстанавливать свою целостность при механических повреждениях) подобных систем. Таким образом, интерес представляет получение и исследование свойств металлополимерных комплексов (МПК) на основе цинка, иридия и сополидиметилсилоксанов, поскольку материалы на их основе потенциально могут быть использованы в качестве гибких самозалечивающихся люминофоров для создания оптоэлектронных устройств.

В данной работе были изучены механические характеристики (прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, самозалечивание) полученных МПК на основе Zn^{2+}/Ir^{3+}, 2-фенилпиридиновых комплексов иридия и поли(2,2'-бипиридин-4,4'-дикарбоксамид-*со*-полидиметилсилоксанов). Было установлено, что такие параметры как прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве практически не зависят от типа сшивающего катиона металла для комплексов с лигандом меньшей молекулярной массы (M_n = 5000). В то же время для комплексов с лигандом большей молекулярной массы (M_n = 25000) более высокие значения данных параметров были получены для цинксодержащих МПК. Была показана возможность самозалечивания исследуемых МПК с эффективностью 99% при нагревании в течение 1 ч при 100°C, что является улучшенным результатом по сравнению с лантанид-содержащими комплексами схожего строения.

Благодарность:
Выражаем благодарность РЦ «Магнитно-резонансные методы исследований», «Оптические и лазерные методы исследования вещества» Научного Парка СПбГУ за содействие работе.
Е.К. Паршина выражает благодарность фонду Алексея Станина за финансовую поддержку участия в данной конференции в рамках программы «Лети! Мы поможем».

УДК 541.64:543.22:546.57:577.1

БИО- И ФОТОАКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АМИНОКИСЛОТ, СОЛЕЙ СЕРЕБРА И ПВС

Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Адамян А.Н., Смирнова К.А.
Тверской государственный университет
E-mail: pavel.pakhomov@mail.ru

Ключевые слова: L-цистеин, соли серебра, поливиниловый спирт, водные растворы, гидрогели, пленки, био- и фотоактивность.

В настоящее время актуальной задачей является создание новых эффективных бактерицидных, стимул-чувствительных (адресная доставка лекарств) и противораковых средств, скэффолдов и имплантов биомедицинского применения. Нами впервые синтезированы супрамолекулярные гидрогели (СМГ) на основе L-цистеина и солей серебра (нитрат, нитрит и ацетат серебра), обладающие антибактериальными, противораковыми и фоточувствительными свойствами. В отличие от антибиотиков, данные цистеин-серебряные растворы (ЦСР) и СМГ имеют высокую резистентность к различным микроорганизмам. Они характеризуются доступностью, высокой чистотой, известной химической структурой, биосовместимостью исходных компонентов и легкостью гелеобразования. Другой важной особенностью СМГ является способность формировать пространственную сетку геля путем самосборки при низком содержании дисперсной фазы в воде (~ 0.01%). При этом, как узлы сетки геля, так и супрамолекулярные цепи, образованы за счет слабых нековалентных связей, что было подтверждено путем привлечения комплекса физико-химических методов: УФ и ИК спектроскопия, электронная микроскопия (ПЭМ и СЭМ), динамическое светорассеяние, вискозиметрия, компьютерное моделирование и др. Поэтому СМГ обладают тиксотропными свойствами: при механическом воздействии гидрогель разрушается и переходит в состояние раствора, но позже, в условиях покоя, из раствора снова восстанавливается гель.

Целью настоящей работы являлось изучение процессов самоорганизации в ЦСР и СМГ под воздействием облучения (дневной свет и УФ излучение), их био- и фотоактивных свойств, а также получение пленочных материалов на основе ЦСР и водорастворимых полимеров.

В работе было обнаружено, что при экспонировании ЦСР и СМГ при дневном освещении или УФ облучении они желтеют и даже приобретают темно-коричневый цвет, то есть являются фоточувствительными. Комплексное исследование процессов, происходящих при облучении образцов показали, что изменение окраски связано с образованием наночастиц серебра (НЧС), обусловленное восстановлением металлической формы серебра из ионной. При этом НЧС, полученные облучением ЦСР и СМГ, имеют металлический сердечник, покрытый короной из молекул меркаптида серебра. Поскольку в короне НЧС сконцентрированы амино- и карбоксильные группы, то за счет водородных связей между мелкими НЧС образуются крупные частицы серебра, вплоть до нескольких мкм. При длительном или более жестком УФ облучении СМГ разрушались и выпадал темно-коричневый осадок. От присутствия в препарате серебра в ионной форме или в виде НЧС будет зависеть направленность его использования и биоактивность. Установлено, что ЦСР и СМГ, в которых серебро присутствует в ионной форме, имеют высокую антибактериальную и противогрибковую активность, а ЦСР, содержащий ацетат серебра, кроме того, оказывал пагубное влияние на раковые клетки карциномы молочной железы линии MCF-7.

Использование ЦСР и СМГ в качестве бактерицидных материалов не вызывает сложностей. Однако часто в медицинской практике бактерицидные средствпа используются в виде прочных бинтов, пленок, пластырей. Поскольку ЦСР и СМГ состоят из низкомолекулярных соединений, то из них не удается получить пленки. Поэтому предлагается вводить в ЦСР водорастворимый полимер для придания системе волокно- и пленкообразующие свойства. В качестве кандидата в настоящей работе был выбран наиболее доступный и биосовместимый поливиниловый спирт (ПВС). Гидрогели на основе только ПВС уже нашли широкое применение в медицине. В наших исследованиях показано, что водный раствор ПВС хорошо смешивается с ЦСР. При введении ПВС в ЦСР удалось значительно повысить вязкость гидрогеля и получить прочные пленки, которые можно будет в дальнейшем использовать в реальных условиях: в качестве бактерицидных средств и в регенеративной медицине. В настоящий момент изучается структура, бактерицидные свойства и фоточувствительность пленок на основе ЦСР+ПВС, подвергнутых облучению.

Благодарность
Авторы выражают благодарность А.И. Ивановой и С.С. Абрамчуку за помощь в проведении исследований методами электронной микроскопии, а также А.Р. Мехтиеву и В.М. Червенцу за изучение биоактивных свойств материалов. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №20-33-90096), на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

УДК 678

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ 5-ГМФ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

Петренко А.А., Катария Я.В., Клушин В.А., Самойлова Е.А.

Южно-Российский государственный политехнический университет им. М.И. Платова

E-mail: alinazelens@yandex.ru

Ключевые слова: возобновляемое сырье, биомасса, 5-ГМФ, полимерные мембраны.

В настоящее время остро стоит вопрос экологии. Практически все отрасли производства основаны на эксплуатации ископаемых ресурсов планеты, содержащих в себе избыток углерода. Этот углеродный след оказывает большое отрицательное воздействие на окружающую среду. Одним из способов уменьшить негативное влияние может послужить возобновляемый источник углерода, а именно растительное сырье. В чистом виде биомасса непригодна для использования, но если преобразовать ее сложную структуру в более простое соединение, то такое «соединение-платформу» можно использовать для получения различных мономеров и полимеров. Таким «соединением-платформой» является 5-гидроксиметилфурфурол (ГМФ), окисляя и восстанавливая, который, можно получать перспективные мономеры, в том числе 2,5-диформилфуран (ДФФ).

Модифицируя поливиниловый спирт (ПВС) 5-ГМФ или ДФФ можно получить полимерные мембраны. Варьируя соотношения исходных компонентов, можно получить мембраны с различной жесткостью и степенью сшивки, что влияет на их набухание и проводящие свойства. Мембраны на основе ПВС могут быть использованы в различных химических источниках тока (ХИТ) в качестве сепаратора, удерживающего электроды отдельно друг от друга, предотвращая короткие замыкания, а также обеспечивающего транспортировку ионного носителя заряда, необходимого для замыкания цепи во время прохождения тока в электрохимической ячейке.

В работе синтез осуществлялся по следующей методике. В круглодонной колбе, при нагревании в воде растворяли определенное количество ПВС, затем к нему постепенно добавляли 5-ГМФ или ДФФ. Реакцию вели до момента резкого увеличения вязкости, после чего раствор сливали на фторопластовую форму и оставляли до полного высыхания.

Для всех полученных мембран было исследовано влагопоглощение, степень сшивки и ТГА.

Благодарность:
Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00177).

УДК 678

ПОЛИЭФИР-УРЕТАНАКРИЛАТНАЯ МАТРИЦА НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ГИБРИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Петренко Д.С., Петренко А.А., Клушин В.А., Королев Ю.В.

Южно-Российский государственный политехнический университет им. М.И. Платова

E-mail: DmitryPetrenko1998@yandex.ru

Ключевые слова: возобновляемое сырье, биомасса, 2,5-фурандикарбоновая кислота, ненасыщенные полиэфирные смолы, полимерные матрицы, композиционные материалы.

Современный мир невозможно представить без композиционных материалов, сыгравших большую роль в развитии различных отраслей промышленности. Благодаря своим свойствам они позволили создавать более легкие конструкции, в сравнении с традиционными материалами, не теряя при этом в прочности и надежности, а в ряде случаев превосходя предшественников. Полимерные композиционные материалы выделяются своей химической стойкостью и долговечностью. Однако, из-за этого затрудняется их переработка и утилизация, что в свою очередь вредит экологии.

Существует два способа снижения негативного воздействия на окружающую среду: использование натуральных волокон в качестве наполнителя и использование реагентов, полученных из возобновляемого сырья, для синтеза полимерных матриц.

Нами была разработана новая непредельная полиэфирная смола на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты, полученной из возобновляемого сырья. В качестве наполнителя были взяты натуральные ткани, такие как хлопок, лен, джут и крапива. Композиты на основе растительных волокон имеют низкую прочность, в сравнении с угле- и стеклопластиками, однако они экологичны и более дешевые, благодаря чему нашли распространение в декоре и малонагруженных конструкциях.

Совмещением растительных и синтетических волокон можно добиться увеличения прочности натурального композитного материала. Проведенные исследования показали, что такие гибридные композиты незначительно уступают в прочности композитам, армированным только синтетическими волокнами. Также было обнаружено, что натуральные волокна способствуют снижению плотности гибридных композиционных материалов.

На основе полученных данных можно утверждать, что в будущем гибридные композиционные материалы с матрицей на основе возобновляемого сырья могут быть использованы в качестве альтернативы уже имеющимся полимерным композиционным материалам.

Благодарность

Работа выполнена в рамках реализации национального проекта «Наука и университеты» при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-03-2021-016/4 «Разработка нового поколения композиционных и функциональных материалов со специальными свойствами» в лаборатории «Новые композиционные и функциональные материалы со специальными свойствами».

УДК 621.74.045

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ SBS-ПЛАСТИКА ПОСЛЕ 3D-ПЕЧАТИ

Вивтоненко А.С.[1], Таксимбаева Д.А.[1], Петров П.А.[1], Шмакова Н.С.[2], Чмутин И.А.[1, 2]

[1] Московский политехнический университет

[2] Технологический центр коллективного пользования ТП «СЛАВА»

E-mail: petrov_p@mail.ru

Ключевые слова: термопластичный пластик, СБС-пластик, аддитивная технология FFF, 3D-печать, электрические свойства, диэлектрическая проницаемость, сплошность.

На протяжении последних двух десятилетий аддитивные технологии получают всё большую популярность и распространение. В начале XXI века 3D-печать только зарождалась, а сейчас, спустя двадцать лет, она используется как на крупных промышленных предприятиях, так и в домашних условиях. Экструзия материала (material extrusion – FFF, FDM и др.) является популярной технологией в аддитивном производстве для изготовления изделий из термопластичных материалов.

Для изготовления качественного продукта, произведенного 3d-печатью, необходим не только верный подбор материала и знание его свойств, с учетом эксплуатационных требований, но также и грамотная настройка самого 3d-принтера. Режим 3d-печати зависит от значения температуры сопла и рабочей платформы, скорости печати, толщины слоя, наличия или отсутствия поддержек, параметров стиля формирования внутренней структуры изделия. Наличие микропустот (пор) приводит к снижению прочности изделия и, в то же время, изменению электрических свойств полимерного материала – повышению диэлектрической проницаемости (ε).

При отсутствии пор в полимерном изделии, полученном 3D-печатью, его диэлектрическая проницаемость должна соответствовать значению, характерному для этого же материала, но обработанного по традиционной технологии (литье, прессование). В связи с этим, предполагаем, что диэлектрическая проницаемость может быть выбрана в качестве показателя для качественной оценки сплошности изделия, полученного по экструзионной аддитивной технологии.

Целью данной статьи является экспериментальная проверка данной гипотезы о возможности оценки сплошности изделия, полученного по экструзионной аддитивной технологии, по величине диэлектрической проницаемости материала. В качестве которого выбран стирол-бутадиен-стирольного пластика (СБС-пластика). Варьируемыми параметрами являются параметры стиля заполнения и толщина слоя.

Для достижения поставленной цели решаются следующие задачи:

экспериментальное определение значения ε для образцов СБС-пластика, полученных по различным режимам экструзионной аддитивной обработки;

систематизация информации из различных источников о диэлектрической проницаемости СБС-пластика обработанного по технологии литья (прессования);

выполнение анализа полученных результатов и сформулировать рекомендации о режиме 3D-печати, обеспечивающего получение максимально сплошного образца.

Электрические свойства образцов СБС-пластика (спектры диэлектрической проницаемости в широком диапазоне частот) измерялись методом широкодиапазонной диэлектрической спектроскопии; диапазон измерения электрических свойств 20 Гц – 5 МГц.

Образцы СБС-пластика изготавливаются с применением экструзионной технологии 3D-печати по различным режимам 3D-печати. Образец имеет размеры: диаметр 20,0 мм и толщина 1,1 мм. Под «режим 3D-печати» понимается набор параметров настройки 3D-принтера: температура сопла и рабочего стола, скорость перемещения печатающей головки, параметр flow, тип и параметры заполнения, толщина слоя, ширина линии слоя. СБС-пластик, исследуемый в нашей работе, имеет среднюю температуру стеклования 101,96 °C (определено методом ДСК).

За эталонные данные для сравнения взяты сведения о диэлектрической проницаемости СБС- и СБР-пластика без добавок из открытых источников: 2,8 для СБС-пластика и 2,2-2,4 для СБР-пластика. Экспериментально установлено, что для образцов СБС-пластика, полученного по технологии 3D-печати, значение ε изменяется в диапазоне от 1,9 до 3,1 при изменении частоты от 30 Гц до 5 МГц.

Значения ε, полученные для исследуемого СБС-пластика, позволяют качественно оценить сплошность образцов, напечатанных по разным режимам 3D-печати. Полученные результаты показывают взаимосвязь между диэлектрической проницаемостью и выбранным режимом 3D-печать, в частности, некоторыми его параметрами: тип и стиль заполнения, толщине слоя.

При толщине слоя 0,3 мм прослеживается уменьшение диэлектрической проницаемости для образцов СБС-пластика, полученных с применением 100-процентного заполнения стилем Lines либо Zigzag, что является косвенным показателем уменьшением сплошности за счет приближения значения ε к значению, характерному для воздуха в нормальных условиях.

УДК 543.054

ГИДРОФИЛЬНЫЕ КВЕРЦЕТИН-ИМПРИНТИРОВАННЫЕ ФЕНОЛ-АМИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ

Петрова Ю.Ю., Булатова Е.В.
Сургутский государственный университет
E-mail: petrova_juju@surgu.ru

Ключевые слова: молекулярный импринтинг; гидрофильные смолы; повторное связывание; кверцетин.

Гидрофильные молекулярно-импринтированные смолы (МИС), которые получают с использованием гидрофильных мономеров, таких как фенолы, альдегиды, меламин или мочевина, в последнее время все больше привлекают внимание исследователей. Высокая плотность гидрофильных функциональных групп в получаемых МИС (гидрокси-, амино- и иминогрупп, а также эфирных связей) способствует образованию комплексов с молекулами темплатов посредством множественных водородных связей, π-π- и электростатических взаимодействий, что позволяет повысить эффективность молекулярного импринтинга. МИС находят широкое применение в методах разделения и концентрирования для извлечения регуляторов роста растений, пестицидов (триазины, хлорфенолы, полихлорированные бифенилы), антибиотиков, бензойных кислот и т.д. Среди их очевидных преимуществ можно выделить хорошую сорбционную емкость, высокую степень извлечения и селективность, а также возможность их многократного использования в водных растворах.

В работе применили метод молекулярного импринтинга для получения фенол-амино-формальдегидной смолы с молекулярными отпечатками кверцетина. В качестве оптимального было выбрано соотношение флороглюцин : меламин 3:1. В работе варьировали среднюю молекулярную массу (M_w) порогена – полиэтиленгликоля – в диапазоне 4000-10000 Да. Для извлечения темплата (кверцетина) из полученных МИС провели экстракцию водно-спиртовой смесью (этанол : вода 4:1) методом Сокслета в течение 36 ч.

Для характеризации полученных МИС использовали методы лазерной дифракции, инфракрасной спектроскопии с Фурье преобразованием, термогравиметрического анализа. Было установлено, что медианный диаметр частиц МИС увеличивается с ростом средней молекулярной массы порогена от 21.8 (M_w 4000) до 67.9 мкм (M_w 10000). На ИК-спектрах идентифицированы полосы деформационных внеплоскостных колебаний N-H связей в области 812 $см^{-1}$, деформационных внеплоскостных колебаний C-H связей ароматического кольца в области 785 $см^{-1}$, валентных колебаний C-O-C в области 1100 $см^{-1}$, валентных колебаний C=C ароматического кольца в области 1600-1614 $см^{-1}$ и 1450 $см^{-1}$, валентных колебаний C=N триазинового кольца в области 1550 $см^{-1}$ и валентных колебаний O-H и N-H групп в области 3200-3400 $см^{-1}$. Результаты ТГА/ДСК анализа в инертной среде (N_2) показали, что смолы являются термически устойчивыми до 200°C, а далее подвергаются термической деструкции.

Максимальная степень извлечения и сорбционная емкость МИС, синтезированного в присутствии порогена с M_w 10000, достигают соответственно 47% и 4.7 мкмоль/г кверцетина. При этом максимальный импринтинг фактор составил 1.4 (через 90 мин). Кинетику сорбции для образца неимпринтированной смолы лучше описывает модель псевдо-второго порядка, в то время как у МИС наблюдали смешанный механизм.

На примере рутина и представителей флавоноидов других классов изучена селективность повторного связывания МИС (M_w 6000) путем сорбционного концентрирования из спиртовых растворов (70% этанол). Максимальную степень извлечения наблюдали в случае повторного связывания рутина (17.6%) и нарингенина (13.3%). По отношению к этим соединениям селективность связывания низкая ($\alpha < 1$), т.е. полученные молекулярные отпечатки кверцетина хорошо распознают рутин и нарингенин.

УДК 537.868.4

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО ФЕРРИТА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Пидотова Д.А., Фролова Д.А., Бадьин А.В.

Национальный исследовательский Томский государственный университет

E-mail: thzlab@mail.ru

Ключевые слова: полимеры, композиты, гексаферрит, аддитивная технология, 3D печать.

В последнее десятилетие активно развивается область 3D технологий. Кроме самих аппаратов для 3D печати важным аспектом является создание сырья. Поэтому стоит важным вопрос создания новых филаментов, имеющих необходимые электрофизические и механические свойства. В области радиоэлектронной аппаратуры, взамен твердым материалам, нередко выгоднее использовать композиты, позволяющие изменять свою геометрию и возвращаться в исходное состояние без разрушения. К тому же необходимо иметь определенные свойства в конкретном диапазоне частот. Ферриты можно использовать в качестве наполнителя, когда требуется низкая проводимость в совокупности с магнитными свойствами. Ввиду этого материалы на основе ферритов позволяют активно взаимодействовать с электромагнитным излучением с достаточно низким отражением от поверхности. В работе разработаны и исследованы термопластичные композиты на основе гексагонального феррита.

Методом горячего смешивания были получены материалы из матрицы термопластичного полиуретана (TPU-soft, производства «Bestfilament», Россия) и термопластичного эластомера (TPE Flex, производства «REC», Россия) с добавлением гексагонального феррита $BaFe_{12}O_{19}$ с диаметром частиц менее 100 мкм. К расплавленной матрице TPU и TPE при температуре 250°C постепенно добавлялись концентрации магнитного порошка в массовом соотношении к связующему термопластичному эластомеру 20%, 30% и 50%. Следующим шагом следовало образование тонких нитей методом горячего экструдирования композитного филамента. Минимальная пористость филамента и наибольшая однородность образцов достигались путем многократной экструзии. При помощи оптического микроскопа сделаны фотографии 15 срезов для каждого филамента и найдена средняя пористость, как отношение площади среза к площади пор. Среднее значение относительной пористости материалов варьируется от 0,6 до 5,9 %. Далее, полученные филаменты помещались в 3D принтер (Prusa i3) для печати экспериментальных образцов. Температура стола составляла 60-90 °C, температура сопла 210-230 °C в зависимости от печатаемого образца, скорость подачи филамента 150 мм/мин. Для исследования полученных образцов использовался квазиоптический спектрометр с разрешением по частоте СТД-21 и спектрометр с разрешением во времени T-Spec 1000.

Экспериментально получены частотные зависимости коэффициентов пропускания для 8 образцов, включая исходный материал из TPU-soft и TPE Flex в частотном диапазоне от 34 до 1000 ГГц. Добавление 20 масс.% магнитного порошка выявило в спектре коэффициента пропускания область естественного ферримагнитного резонанса, характеризующаяся максимальным поглощением элетромагнитного излучения (ЭМИ) на частоте 49 ГГц. С увеличением массового содержания гексаферрита $BaFe_{12}O_{19}$ в матрицах с 20 до 50 масс. % наблюдается рост интенсивности поглощения ЭМИ.

Полученные материальные параметры показали, что с увеличением содержания гексагонального феррита увеличивается комплексная диэлектрической проницаемости, что приводит к росту коэффициента поглощения в целом по терагерцовому диапазону. Моделирование коэффициента пропускания для образцов без учета естественного ферромагнитного резонанса показывает совпадение во всей измеренной области, исключая саму область ферромагнитного резонанса.

Исследованный материал пригоден для изготовления конструкций на бытовых 3D принтерах, когда требуется избирательная электромагнитная герметизация и, вместе с этим, эластичность конструкции.

Благодарность:

Научное исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 22.29.20248, https://rscf.ru/project/22.29.20248/ и средств Администрации Томской области.

УДК 548-1

САМОСБОРКА СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ PS-B-PI И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ С ОБРАЗОВАНИЕМ СЛОЖНЫХ МОРФОЛОГИЙ

Пирязев А.А.[1,2,3], **Авгеропулос А.Т.**[3], **Иванов Д.А.**[1,2,3]

[1]*НТУ Сириус*

[2]*ФИЦ ПХФ и МХ РАН*

[3]*МГУ им. М.В. Ломоносова*

E-mail: stunnn@gmail.com

Ключевые слова: самосборка, блок-сополимеры, рентгено-структурный анализ, структура полимеров, атомно-силовая микроскопия, модификация.

В данной работе сообщается о синтезе диблок-сополимеров полистирола-б-поли(изопрена) посредством анионной полимеризации и последующих химических модификациях с образованием сополимеров полистирол-б-поли[(этилен)-альт-(пропилен)] или полистирол-б-поли[(этилен)-альт-(пропилен)]-б-поли(сульфированного изопрен-со-изопрена). Химическая модификация Si блок-сополимера была достигнута 1) за счет почти 100% гидрирования блока PI с целью получения сополимера SEP и 2) за счет реакции сульфирования PI с получением частично сульфированного блока PI (выход реакции составил 43%).

Целью данной работы являлось получение блок-сополимеров с новой морфологией за счет самосборки модифицированных диблок-сополимеров - широкого класса материалов, который вызвал значительный интерес в ряде важных областей науки, таких как производство мембран, систем доставки, производство шаблонов для микроэлектроники и др. Для получения таких морфологий, определяющих конечные свойства полимерных материалов, использовались такие методы химической модификации, как гидрирование полидиенов (особенно поли(изопрена)), а также сульфирования.

Анионная полимеризация позволила синтезировать четко определенные блок-сополимеры, имеющие перспективные свойства, узкую дисперсность и потенциал модификации после синтеза. Способность объединять термодинамически несовместимые сегменты приводит к получению различных самособирающимся нанодоменам, таким как сферы, гексагонально упакованные цилиндры, двойные и одинарные гироиды и ламели, а также к необычным морфологиям, что делает вышеупомянутые системы пригодными для использования в области нанотехнологий. Эти иерархически упорядоченные наноструктуры сильно зависят от параметра межсегментного взаимодействия (χ), объемной доли каждого блока (φA, где $\varphi B = 1 - \varphi A$) и общей степени полимеризации (N).

Все сополимеры были охарактеризованы на молекулярном уровне с помощью различных методов для проверки успешности синтеза и постполимеризационных модификаций. Также была изучена физическая структура полученных образцов. В работе сообщается о свойствах и структуре полученных вследствие самосборки при различных условиях диблок-сополимеров и модифицированных материалов. Путем применения метода спин-коатинга при определенных условиях и варьирования ряда параметров, таких как тип растворителя (толуол, ТГФ, циклогексан) и температуры отжига (RT, 80°C, 100°C и 120°C), были получены различные морфологии, которые были охарактеризованы методами атомно-силовой микроскопии, а также малоуглового рентгено-структурного анализа.

Было показано, что немодифицированный сополимер имел менее упорядоченную структуру, вероятно, из-за быстрой скорости испарения растворителей, используемых во время спин-коатинга, и того факта, что образцы подвергались только кратковременному отжигу. Наибольшее отталкивание среди цепей PS и PEP привело к формированию морфологий с сохранением дальнего порядка при использовании различных растворителей и температур отжига. Для системы SI/sulf наблюдались морфологии в диапазоне от неупорядоченных до сферических мицелл и даже до цилиндрических структур, возникающих в результате технологической обработки наряду с амфифильным характером конкретного материала.

Результаты, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии, были дополнительно подтверждены экспериментами по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей с двумерным детектором, различные наноструктуры в объеме были определены с помощью рентгено-структурного анализа в малых углах дифракции, были выявлены корреляции с методом АСМ, было обосновано влияние термического отжига на полученные морфологии, а также на межплоскостные расстояния. Таким образом, была показана возможность управления процессом самосборки диблок-сополимеров для получения различных морфологий, таких как ламеллярные, сферические, цилиндрические и гироидные.

Благодарность

Работа по химическому синтезу выполнена в рамках госзадания 0074-2019-0014 (№ гос. регистрации АААА-А19-119101590029-0), работа по характеризации образцов проведена при финансовой поддержке РНФ 23-73-30005.

УДК 541.64:542.954

РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ СИНТЕЗА ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫХ (СО)ПОЛИИМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЙ ФРАГМЕНТ С УЛУЧШЕННЫМИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ И ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Пичугин А.М., Дубинина А.Д.

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: alexandr.5420@yandex.ru

Ключевые слова: полиимиды, оптическая прозрачность, диэлектрические свойства, квантово-химические расчёты, HOMO, LUMO.

В последние годы возрос интерес к прозрачным полимерным диэлектрикам для использования в высокотехнологических областях производства, таких как гибкая электроника, гибкие печатные платы систем 5G и компактные сенсоры. Одним из перспективных материалов для этих приложений являются полиимиды, известные своей термической стабильностью и хорошими физико-механическими характеристиками. Однако, получение бесцветных прозрачных полиимидных пленок является проблемой, поскольку их свойства зависят от молекулярной структуры исходных мономеров, реакционной способности, чистоты конденсационных мономеров, растворителей и температурного режима в процессе синтеза полиимидов. Эти факторы оказывают влияние на физические и химические свойства прозрачных полиимидных плёнок, такие как цвет, оптическая прозрачность, механическая прочность, термическая стабильность и диэлектрические свойства. Для выбора наиболее перспективных полиимидов экономически нерационально проводить эмпирические исследования по каждому из факторов.

В связи с этим актуальным является разработка научных основ для синтеза оптически прозрачных плёнок с заранее известными свойствами для требуемой области применения.

На начальном этапе исследований проводились квантово-химические расчёты. Для них была выбрана характеристика Δε, коррелирующая с оптической прозрачностью полимеров. Данная характеристика выражает разницу энергий между высшей занятой орбиталью, расположенной вокруг имидного азота и низшей вакантной орбиталью вокруг карбонильных атомов углерода. Таким образом, учитывался как электронодонорный вклад диаминного, так и электроноакцепторный вклад диангидридного мономерного звена соответственно. Для более эффективного предсказания свойств впервые были рассчитаны не только Δε для единичных мономерных звеньев, но и для димеров и комплексов димеров с различными растворителями, таким образом были учтены как внутри-, так и межмолекулярные взаимодействия.

Синтез наиболее перспективных, по результатам расчётов, полимеров производился методом одностадийной высокотемпературной полициклизации в растворе в системе растворителей о-дихлорбензол и сульфолан в соотношении 4:1. В качестве мономеров использовался широких ряд диангидридов тетракарбоновых кислот и диамины различного строения, в том числе, различные синтезируемые адамантансодержащие диамины.

Была изучена растворимость, оптические и диэлектрические свойства полученных полиимидных плёнок, кроме того, был проведён рентгеноструктурный анализ полученных полимеров, показывающий влияние аморфизации их структуры на оптические и диэлектрические свойства, а также исследованы термоокислительные и физико-механические характеристики полученных плёнок.

В результате исследований было установлено, что оптические, диэлектрические и термоокислительные свойства ПИ зависят как от наличия алициклических и трифторметильных фрагментов в структуре полимера, так и от надмолекулярной структуры ПИ. Сочетание этих факторов позволяет варьировать свойства получаемых ПИ в зависимости от потребностей конкретной области применения. Установлено, что введение даже 20% адамантансодержащего диамина в структуру промышленно получаемого прозрачного ПИ способствует дополнительной аморфизации структуры и приводит к увеличению прозрачности ПИ, а наличие метильных групп в ядре адамантансодержащего диамина приводит к уменьшению межслойного расстояния и аморфизации структуры полимеров, что положительно влияет на оптические (T_{dcp} до 89%) и диэлектрические свойства (диэлектрическая проницаемость до 2,30) полиимидов. Таким образом, свойства синтезируемых полиимидов не уступают по оптическим и диэлектрическим свойствам промышленным прозрачным полиимидным плёнкам от таких компаний, как Kolon и DuPont, а некоторые из синтезируемых образцов превосходят их. Данные результаты говорят о перспективе данного принципа получения полиимидов.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке ВолгГТУ по проекту № 17/474-22.

УДК 678.033.3

ПЕНОМАТЕРИАЛЫ «СИНТЕРМ» ДЛЯ ТЕРМОКОМПРЕССИОННОГО ФОРМОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПКМ

Платонов М.М., Бабин А.Н., Евтехов М.А., Шарова И.А., Шимкин А.А.
«Научно-исследовательский центр «Современные полимерные материалы»
E-mail: platonov@nic-spm.ru

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, препрег, методы формования, сердечник из пеноматериала, Синтерм.

Разработана новая технология формования полимерных композиционных материалов (ПКМ) из препрегов. Технология заключается в использовании специального «активного» сердечника из закрытопористого газонаполненного материала (пенопласта), формующее действие которого основано на возможности расширения при повышенной температуре и создании давления на слои из препрега внутри замкнутой формообразующей оснастки. Данная технология формования и полимерные композиции для изготовления газонаполненного сердечника зарегистрированы под торговой маркой «Синтерм».

Современные производства ответственных нагруженных композитных изделий в основном ориентируются на препреговые технологии, так как использование препрега (предварительно пропитанного связующим армирующего наполнителя) позволяет изготавливать высококачественные изделия с высокой производительностью, оптимальным соотношением волокно/связующее и стабильными механическими свойствами. Технология «Синтерм» предназначена для изготовления облегченных высококачественных изделий из ПКМ без использования автоклава, в замкнутой оснастке, и одновременно сочетает в себе преимущества термокомпрессионного формования, раздува эластичным мешком и формования пенопластовым сердечником. Технология «Синтерм» базируется на изготовлении закрытопористого газонаполненного сердечника, способного при нагревании в свободном состоянии расширяться, а в замкнутом объеме создавать давление. Сердечник получают расширением и монолитизацией полимерной композиции при нагревании в закрытой оснастке, таким образом, отсутствует необходимость во фрезеровании, а коэффициент использования материала близок к 100%. Кроме того, это позволяет из одной и той же полимерной композиции получать пеноматериалы разной плотности (от 50 до 200 кг/м^3).

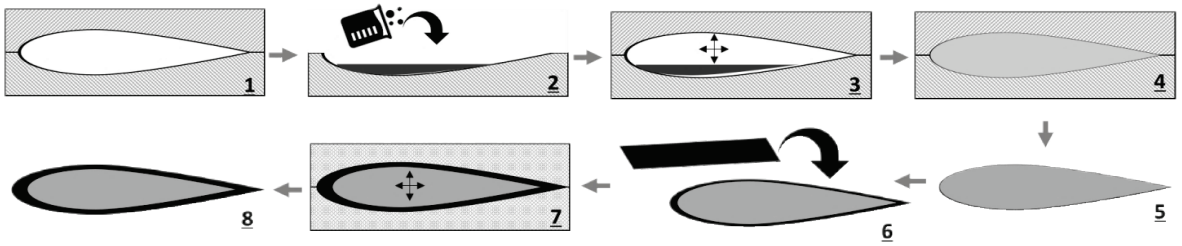


Рисунок 1. Термокомпресеонное формование

Краткое описание технологии: полимерную композицию «Синтерм» термообрабатывают при 100-150°С в замкнутой оснастке, получая готовый сердечник из пеноматериала, способный к термокомпрессии при температурах 90-140°С. В формообразующую оснастку или непосредственно на сердечник в соответствии с конструкцией изделия выкладывают препрег, смыкают оснастку и термообрабатывают по режимам, рекомендованным производителем препрега. Благодаря давлению, создаваемому сердечником, происходит уплотнение препрега и формование изделие. Изготовление сердечника и готового композитного изделия можно организовать в одной оснастке, используя композитные, резиновые или «напечатанные» на 3D принтере вкладыши, толщина стенки которых будет занижать габариты сердечника на необходимую для выкладки препрега толщину.

Разработана линейка полимерных композиций «Синтерм» с различными функциональными свойствами и температурными диапазонами применения:

Синтерм 1732 и 1750 – с демпфирующими свойствами для ударостойких композитных изделий (спортивный инвентарь, элементы мебели);

Синтерм 1734 с самозатухающими своствами для изделий с повышенными требованиями по пожарной безопасности;

Синтерм 2315 с пониженной плотностью (от 60 кг/м^3) для облегченных изделий (элементы конструкции летательных аппаратов, такие как лопасти и рамы БПЛА);

Синтерм Флекс Т100 и Т150 с энергопоглощающими свойствами для формования защитной экипировки (щитки, наколенники, налокотники, оболочки бронепанелей);

Синтерм-Аква – водорастворимый пенопласт для формования пустотелых изделий.

Технология «Синтерм» активно используется российскими производителями композитного спортивного инвентаря и элементов конструкций летательных аппаратов.

УДК 544.02; 544.03

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕСТРУКЦИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

Подзорова М.В.[1, 2], **Тертышная Ю.В.**[1, 2]

[1] *Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова*

[2] *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН*

E-mail: mariapdz@mail.ru

Ключевые слова: полилактид, натуральный каучук, полимерные композиции, структура, гидролиз.

Из-за экологических проблем, связанных с применением традиционных синтетических полимеров, неопределенностью в запасах нефтепродуктов наблюдается большой импульс к замене обычных пластмасс на экологически чистые, биоразлагаемые. Как и многие алифатические полиэфиры, полилактид (ПЛА), разлагается при воздействии таких факторов, как температура, кислород, вода и ультрафиолет. Каждый из факторов по-своему влияет на процесс разрушения ПЛА.

В случае сложных полиэфиров, к которым относится ПЛА, деградация в водной среде или при участии воды происходит в результате гидролиза сложноэфирных связей. В зависимости от химической структуры (гидрофильность мономера, микроструктура цепи), физической структуры (наличие упорядоченных доменов), степени полимеризации или макроскопической формы материала, т.е. развития внешней поверхности, размера и глубины пор или размеров образца, процесс гидролитической деструкции может происходить по различным механизмам.

Пластификаторы и наполнители также влияют на процесс гидролитического разложения ПЛА. Причинами ускорения процесса могут быть наличие границы раздела фаз, увеличение доли аморфной фазы в композите и гидрофильность наполнителя.

Для улучшение механических свойств ПЛА авторы работы предлагают добавку натурального каучука (НК). Каучук способствует увеличению эластичности жесткоцепной матрицы полилактида и биодеградации композиционного материала. Так, добавление 15 мас. % НК увеличивает относительное удлинение при разрыве в два раза по сравнению с 100% полилактидом.

В процессе изучения композиций использовались такие методы исследования, как дифференциальная сканирующая калориметрия, ИК-спектроскопия, физико-механические испытания, оптическая микроскопия. В качестве исследуемых объектов использовались пленочные образцы смесей ПЛА/НК. Содержание НК составляло 0, 5, 10, 15 мас. %. Для оценки подверженности гидролитической деструкции образцов проводили выдержку в дистиллированной воде в течение 90 дней. Воздействие водной среды негативно отражается на механических характеристиках смесей, снижая их.

После воздействия водной среды отмечается повышение температуры плавления и степени кристалличности ПЛА на 2 °С и 4 % соответственно. Наличие НК в смеси может оказывать сдерживающий эффект гидролиза, при этом в процессе биодеградации НК играет важную роль.

Изменение структуры смесей ПЛА/НК после воздействия воды фиксируется на ИК-спектрах. В области 3500–3000 $см^{-1}$ происходит увеличение интенсивности полос, которые соответствуют гидропероксидам. В области 1700–1500 $см^{-1}$ отмечается появление пиков 1657 и 1540 $см^{-1}$, относящихся к колебаниям винильной группы, образующейся вследствие гидролиза ПЛА.

Процесс деструкции полимеров всегда начинается с поверхности. Изменение морфологии образцов отражается на свойствах полимеров, поскольку в полимерной матрице протекают реакции разрыва молекулярных цепей. Так в работе методом микроскопии установлено, что после испытаний в течение 90 дней на поверхности пленочных образцов образуются трещины, пятна, помутнения. Все эти явления свидетельствует о начале процесса разрушения материала.

Благодарность

Результаты исследования получены в рамках гранта Президента Российской Федерации на государственную поддержку молодых российских ученых – кандидатов наук № МК-2082.2022.1.3 «Функциональные экоматериалы на основе полилактида и натурального каучука для промышленности и "зеленых" технологий выращивания сельскохозяйственных культур».

УДК 544.02; 544.03

ФОТО- И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИЛАКТИД-НАТУРАЛЬНЫЙ КАУЧУК

Подзорова М. В.[1, 2], Тертышная Ю. В.[1, 2], Монахова Т. В.[2]

[1] *Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова*

[2] *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН*

E-mail: mariapdz@mail.ru

Ключевые слова: полилактид, натуральный каучук, полимерные композиции, фотодеструкция, термоокисление.

Процессы разрушения молекул полимеров сильно ускоряются в присутствии кислорода. Важно отметить, что воздействие солнечного света и температуры оказывают дополнительное воздействие на полимерную матрицу. В бинарных системах существует зависимость скорости окисления от состава композиции. Есть несколько причин, влияющих на процесс окисления. Во-первых, известно, что кристалличность полимеров оказывает влияние на процесс окисления. Кристаллиты могут выступать в роли «ловушек» радикалов и, тем самым, снижать скорость термоокисления. Так, например полилактид (ПЛА) за счет своей высокой кристалличности окисляется медленнее, чем полиэтилен. С другой стороны, на ПЛА значительно оказывает воздействие фотоокислительная деградация.

Полилактид – это относительно новый биоразлагаемый полиэфир, обладающий хорошими термопластичными свойствами, высокой обрабатываемостью и отвечающий экологическим требованиям. По этим причинам ПЛА считается перспективным кандидатом на замену полиолефинов в различных отраслях промышленности (упаковка, пленки для агропромышленности, волокна и т.д.). Однако характеристики ПЛА с точки зрения долговечности ограничены множеством механизмов химического старения, таких как гидролиз, термическое разложение, фотоокисление в естественных атмосферных условиях и термоокисление при высокой температуре. Изучение кинетики фотодеструкции и термоокисления может помочь в понимании механизмов разрушения композиций на основе ПЛА.

Отмечается, что механизм термической и термоокислительной деградации ПЛА является сложным процессом, включающим случайное расщепление цепи, гидролиз, внутримолекулярную и межмолекулярную переэтерификацию, деполимеризацию, цис-элиминацию и радикальную деградацию. Кроме того, остаточные олигомеры, мономеры, кристаллизация являются важными факторами, которые могут влиять деструкцию ПЛА.

Говоря о полилактиде стоит отметить, что он обладает определенной хрупкостью, поэтому важной задачей является улучшение механических свойств ПЛА. Например, добавка натурального каучука в количестве 15 мас. % НК увеличивает относительное удлинение при разрыве композиции в два раза по сравнению с 100% полилактидом.

В процессе изучения композиций использовались такие методы исследования, как дифференциальная сканирующая калориметрия, ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ. В качестве исследуемых объектов использовались нетканые образцы смесей ПЛА/НК, полученные методом электроформования. Содержание НК составляло 0, 5, 10, 15 мас. %. Для оценки подверженности фотоокислительной деструкциям исследуемые образцы облучали ультрафиолетом длиной волны $\lambda = 365$ нм в течение 500 часов. Анализ термоокислительной деструкции проводился с применением манометрической установки при температуре 90 ^{o}C и давлении кислорода 300 мм рт. ст.

В процессе термоокисления у ПЛА сначала происходит достройка надмолекулярной структуры, а затем он включается в процесс окисления. При фотоокислительной деструкции резко увеличивается число СО-групп в полимере. Изменение структуры смесей ПЛА/НК после фото- и термоокисления фиксируется на ИК-спектрах. В области 1700-1500 см$^{-1}$ отмечается появление пиков 1657 и 1540 см$^{-1}$, относящихся к колебаниям винильной группы, образующейся вследствие деструкции ПЛА.

Изучение теплофизических характеристик показало, что после термоокисления происходит исчезновение пика холодной кристаллизации ПЛА, и во многих образцах температура стеклования либо исчезает, либо переходит в область более высоких температур. После УФ-облучения длиной волны 365 нм отмечается снижение температуры плавление и степени кристалличности ПЛА.

Благодарность

Результаты исследования получены в рамках гранта Президента Российской Федерации на государственную поддержку молодых российских ученых – кандидатов наук № МК-2082.2022.1.3 «Функциональные экоматериалы на основе полилактида и натурального каучука для промышленности и "зеленых" технологий выращивания сельскохозяйственных культур».

УДК 544.72.05

САМООРГАНИЗАЦИЯ СОПОЛИМЕРОВ МЕТОКСИОЛИГОЭТИЛЕНГЛИКОЛЬМЕТАКРИЛАТА И МЕТАКРИЛАТА БЕТУЛИНА С ДИГЕКСАДЕЦИЛ ФОСФАТОМ В МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА НА РАЗЛИЧНЫХ СУБФАЗАХ

Подкопаева П.М., Замышляева О.Г., Мельникова Н.Б., Ковылин Р.С.

Нижегородский государственный университет им. Лобачевского,
E-mail: podkopaeva_polina096@mail.ru

Ключевые слова: метоксиолигоэтиленгликольметакрилат (МОЭГМ), дигексадецил фосфат (DXP), сополимеры Бет-1, Бет-2, наночастицы Ce^{3+}, пленки Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ).

В настоящее время для решения проблемы адресной доставки лекарственных препаратов применяются искусственные нанодисперсные носители из разных материалов. Особенно интерес представляют наночастицы металлов и их оксидов, в особенности церия, который обладает антиоксидантными свойствами. Большую роль в системах адресной доставки лекарственных веществ играют биодеструктирующие полимеры, обладающие антиоксидантными свойствами. В данной работе использовался сополимер метакрилата бетулина и гидрофильного мономера (МОЭГМ) с высокой биологической активностью и низкой токсичностью. Бетулин, в свою очередь, обладает противоопухолевой и противовирусной активностью, что подтверждается многими исследованиями. Модификация бетулина прививкой гидрофильных групп путем химического синтеза увеличивает его биодоступность и водорастворимость.

Целью работы был подбор условий для формирования смешанных монослоев сополимеров биологически активного бетулина Бет-1 и Бет-2 с DXP на границе «вода-воздух» и установление возможности взаимодействия молекул смешанного монослоя с наночастицами субфазы Ce^{3+}. В ходе работы подобрали скорость сжатия монослоя, объем раствора растекания, органическое вещество для организации макромолекул сополимеров. Рассматривали две субфазы: деионизированную воду и раствор нитрата церия $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

Путем анализа полученных изотерм поверхностного давления в условиях сжатия-растяжения, доказали возможность самоорганизации образцов сополимера МОЭГМ и метакрилата бетулина (Бет-1 и Бет-2) с дигексадецил фосфатом на границе раздела «вода-воздух», подобрали условия формирования смешанного монослоя Бет-1 и Бет-2 с DXP на двух субфазах: деионизированной воде и растворе нитрата церия, установили наличие межмолекулярных взаимодействий в полученных смешанных монослоях и связывание молекул смешанного монослоя с наночастицами субфазы Ce^{3+}. Также показали возможность получения пленок Бет-1 и Бет-2 по технологии ЛБ на кремниевой пластине и подложке из высокоориентированого пиррографита, изучили свойства пленок методом смачивания и SEM.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

УДК 665.775.4

ИННВАЦИОННЫЙ ОТЕЧЕСТВЕННЫЙ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТ КАК МОДИФИКАТОР БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ

Полоник В.Д.[1], Наумова Ю.А.[1], Фирсова А.В.[2], Антман Е.И.[1,2], Люсова Л.Р.[1]

[1] МИРЭА – Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
[2] Воронежский филиал ФГУП «НИИСК» им. С.В. Лебедева
E-mail: volf505@mail.ru

Ключевые слова: инновационный термоэластопласт, полимерно-битумное вяжущее.

Реализация национального проекта «Безопасные качественные дороги», а также увеличение межремонтных сроков эксплуатации дорожных покрытий требует применения в дорожном строительстве материалов с улучшенными характеристиками. Это в полной мере относится к битумным вяжущим, вклад которых в формирование основных дефектов дорожного покрытия составляет от 40% (колея пластичности) до 60-90% (усталостные и низкотемпературные трещины).

Эффективным способом управления структурой и комплексом технологических и эксплуатационных свойств битумных вяжущих является модификация битумов полимерными материалами, такими как термопласты, термоэластопласты, каучуки и продукты вторичной переработки отходов полимерной индустрии. Модификация битумов позволяет улучшить эксплуатационную надежность дорожных покрытий за счет повышения устойчивости к появлению колеи пластичности, предотвращения образования усталостных трещин и растрескивания в условиях низких температур битумных материалов.

Целью данной работы являлось исследование влияния инновационных термоэластопластов отечественного производства на характеристики битумных вяжущих, предназначенных для дорожного строительства.

В качестве модификаторов в битумных вяжущих были опробованы 2 марки инновационных адгезионноактивных термоэластопластов (БМСРТЭП) производства Воронежского филиала ФГУП «НИИСК» им. С.В. Лебедева. БМСРТЭП-1 представляет собой блок-сополимер бутадиена и α-метилстирола радиального строения, полученный путем реакции сочетания с четырехфункциональным агентом разветвления – тетраэтоксисиланом. БМСРТЭП-2 является продуктом растворной блок-сополимеризации бутадиена и стирола в присутствии н-бутиллития и полярной добавки тетрагидрофурана.

Оценку влияния исследуемых полимерных модификаторов проводили, анализируя характеристики полученных в лабораторных условиях вяжущих как по стандартным физико-химическим показателям, так и по сопротивлению к колееобразованию полученных в лабораторных условиях вяжущих до и после старения в тонкой пленке по методу RTFOT. В качестве объекта сравнения был выбран образец промышленно выпускаемого полимерно-битумного вяжущего марки ПБВ-60, содержащее бутадиен-стирольный термоэластопласт линейного строения (БСТЭП).

Результаты оценки сопротивления колееобразованию БМ по ГОСТ Р 58400.10 продемонстрировали преимущество БМСРТЭП -1 перед БМСРТЭП -2 ввиду более выраженного модифицирующего действия, обусловленного различием химического состава и молекулярно-массовых характеристик исследуемых полимеров. Отмечено, что с увеличением дозировки БМСРТЭП -1 в БМ от 2% до 4%, показатель сдвиговой устойчивости вяжущих, не подвергнутых тепловому старению, увеличивается в 3 раза, тогда как двукратное увеличение дозировки БМСРТЭП -2 приводит к росту значения данного показателя на 120%.

Изучение влияния дозировки полимерного модификатора на показатели битумных материалов показал, что для получения вяжущего с характеристиками, сопоставимыми с промышленно выпускаемым ПБВ, требуется вводить в композицию в 1,5 раза меньшее количество БМСРТЭП-1, чем БСТЭП.

На основании комплексного сопоставительного анализа физико-химических и реологических показателей модифицированных битумных материалов установлена эффективность адгезионноактивных бутадиен-α-метилстирольных термоэластопластов радиального строения как модификаторов БВ, что позволяет производить полимерно-битумные вяжущие требуемого качества при более низком расходе полимера, что в конечном итоге приведет к удешевлению асфальтобетонных смесей.

УДК 544.77.051.13+691.175

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ ПЕНОПОЛИИМИДОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ

Полотнянщиков К.С., Светличный В.М, Ваганов Г.В., Мягкова Л.А., Иванькова Е.М., Иванов А.Г., Юдин В.Е.

Институт высокомолекулярных соединений РАН

E-mail: konstantin.polotn@gmail.com

Ключевые слова: водорастворимые соли полиамидокислот, полиимиды, пенополиимиды, структура, механические свойства, термостойкость.

Разработка механически гибких, легких и высокотемпературных теплоизоляционных полимерных пен привлекает все большее внимание для аэрокосмической промышленности, ядерной энергетики, транспорта, микроэлектроники и др. При этом, для разработки высокотемпературных изоляционных материалов используются полиимидные пены (ПИП), которые обладают исключительными механическими свойствами и термической стабильностью. Среди разрабатываемых методов получения полиимидных пен привлекает внимание метод получения пористой полиимидной структуры при использовании водорастворимой соли полиамидокислоты.

В данной работе осуществлен синтез триэтиламмонийных солей полиамидокислот на основе диангидридов 3,3′,4,4’-дифенилоксид-, 3,3′4,4’-бензофенонтетракарбоновой кислот и 4,4′-диаминодифенилового эфира. В процессе лиофилизации разбавленных водных растворов синтезированных солей полиамидокислот получены вспененные образцы, структура которых при термообработке переходила из солевой в имидную, что подтверждено данными ИК-спектроскопии. С использованием сканирующей электронной микроскопии исследована морфология солевых и имидных пенообразцов. Представлены результаты по оценке механических свойств (плотность от 10,13 до 39,44 кг/м^3, напряжение при 10% сжатии от 0,72 до 21,88 кПа, модуль упругости от 0,01 до 0,28 МПа) и термостойкости (индекс термостойкости τ_5 от 545 до 553°С, температура стеклования от 271 до 281°С) полученных пенополиимидов.

Благодарность:

Работа выполнена при финансовой поддержке за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-20001, https://rscf.ru/project/23-13-20001/ и регионального гранта Санкт-Петербургского научного фонда.

УДК 546.26-162

СОЗДАНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Полякова О.Ю.[1], Дорошкевич А.С.[2], Прудченко А.П.[1], Протасевич Ю.С.[1], Савоськин М.В.[1]

[1]Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко

[2] Объединенный институт ядерных исследований

E-mail: oksi-polyakova@mail.ru

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, металлоксидные катализаторы, CCVD-синтез, нанопорошок.

За последние десятилетия углеродные нанотрубки (УНТ) благодаря своим уникальным характеристикам, таким как: высокая удельная поверхность, адсорбционная емкостью, электро- и теплопроводность, находят широкое применение в различных областях науки и техники. Углеродные нанотрубки представляют огромный интерес в качестве модифицирующих компонентов при создании нанокомпозитных полимерных материалов, используемых в современной промышленности. Высокая тепло и электропроводность нанотрубок позволяет сделать предположение, что их введение в состав керамического композита, даже в минимальных количествах, увеличит электро- и теплопроводность таких материалов.

На данный момент известны функциональные системы на основе нанопорошков диоксида циркония, способные осуществлять преобразование энергии атмосферной влаги в электрический вид, однако их состав требует оптимизации. УНТ благодаря высокой адсорбционной емкости, удельной поверхности и электропроводности являются подходящими кандидатами для повышения функциональных характеристик данных систем.

В работе рассмотрена технология получения углерод-оксидного нанокомпозита на основе порошков ZrO_2 + 3mol% Y_2O_3 (YSZ) с различными концентрациями многостенных углеродных нанотрубок. Исследование влияния концентрации углеродных нанотрубок на эффективность работы и качественные характеристики нанокомпозитного материала было целью данной работы.

Для формирования композитных материалов были получены многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) диаметром 25-50нм (рис. 1). Синтез углеродных нанотрубок проводили из газовой фазы методом CVD с использованием нанесенных металлоксидных катализаторов (МОК) общего состава: $NiCo/CaCO_3$, полученных методом полимеризованных комплексных предшественников (МОК-ПКП).

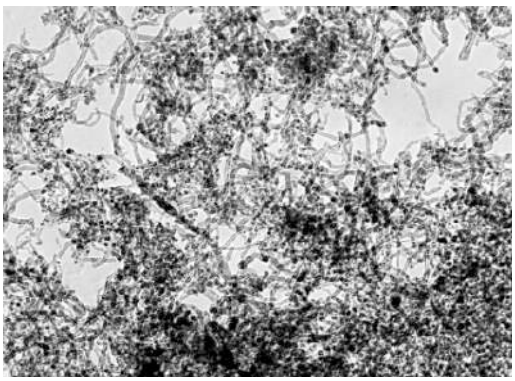


Рисунок 1. ПЭМ изображение углеродных нанотрубок

Углерод-оксидный нанокомпозит получали путем смешивания порошка YSZ с водным раствором поливинилового спирта с последующем добавление МУНТ различной концентрации при постоянном перемешивании.

В ходе исследования были подобраны оптимальные условия для формирования углерод-оксидного нанокомпозита. Выявлено, что добавление 0,25-1% мас многостенных углеродных нанотрубок в раствор полимера на основе порошков ZrO_2 + 3mol% Y_2O_3 приводит к увеличению напряжение в 1-1,5 раза по сравнению с напряжением, достигнутым в образцах без добавления углеродного наноматериала. Установлено, что оптимальной является концентрацией МУНТ 0,5% мас.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, бюджетная тема «Углеродные наночастицы с заданной морфологией: синтез, структура и физико-химические свойства, FRES-2023-0006».

УДК 46.26-162

СОИНТЕРКАЛАТЫ НИТРАТА ГРАФИТА И ТЕРМОРАСШИРЕННЫЙ ГРАФИТ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Давыдова А.А.[1], Ракша Е.В.[1], Осколкова О.Н.[1], Сухов П.В.[1], Гнатовская В.В.[1], Полякова О.Ю.[1], Волкова Г.К.[2], Глазунова В.А.[2], Бурховецкий В.В.[2], Савоськин М.В.[1]

[1]Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко

[2]Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Elenaraksha411@gmail.com

Ключевые слова: соединения интеркалирования графита, ТРГ, углеродные наночастицы, малослойные графены, наносвитки.

В работе получен широкий ряд новых стабильных бинарных и тройных соединений соинтеркалирования нитрата графита с органическими соединениями (карбоновые кислоты, сложные эфиры, нитрилы, амиды, кетоны), обладающих хорошей способностью к терморасширению. Получены образцы терморасширенного графита, которые могут быть использованы в качестве наполнителей для полимерных композиционных материалов.

Бинарные и тройные соинтеркалаты нитрата графита (ССНГ) синтезировали путем обработки природного чешуйчатого графита концентрированной азотной кислотой (первый этап) и модификацией образующегося в результате нитрата графита соинтеркалантом или их смесью (второй этап). Регулярная стадийная структура полученных соинтеркалатов (2-я стадия β-фаза и 4-я стадия α-фаза) подтверждены методом РФА. Определены периоды идентичности и высота заполненного интеркалантами слоя в структуре ССНГ. На основе результатов РФА установлено, что для ССНГ с карбоновыми кислотами и их производными основная структурная реорганизация (переход α-фазы в более стабильную β-фазу для 4-ой стадии) происходит в течение первых 20-ти суток при хранении образцов на воздухе. Морфология поверхности ССНГ исследована методом СЭМ.

Способность бинарных и тройных ССНГ исследована в режиме термоудара (900°С). Определены соответствующие значения коэффициента термического расширения ССНГ, которые составили 250 – 400 см^3/г. Структура и морфология поверхности образующегося в результате терморасширенного графита (ТРГ) исследована методами РФА и СЭМ.

Морфология частиц, образующихся в результате диспергирования образцов ССНГ и ТРГ в спиртах под действием ультразвука исследована методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1). Показано, что в результате жидкофазного расслоения частиц ССНГ в спиртах образуется смесь углеродных частиц различной морфологии: малослойных, в том числе и однослойных, графенов, наносвитков. Плоскостные размеры и тип частиц определяются природой соинтеркалантов в структуре ССНГ, параметрами ультразвуковой обработки, растворителем, используемым в качестве среды.

В результате жидкофазного расслоения частиц ТРГ в спиртах образуется дисперсия, которая содержит по данным ПЭМ преимущественно малослойные (от 2-х до 10 атомарных слоев) графены. При изменении режима ультразвуковой обработки можно получить дисперсии с превалированием наносвитков.

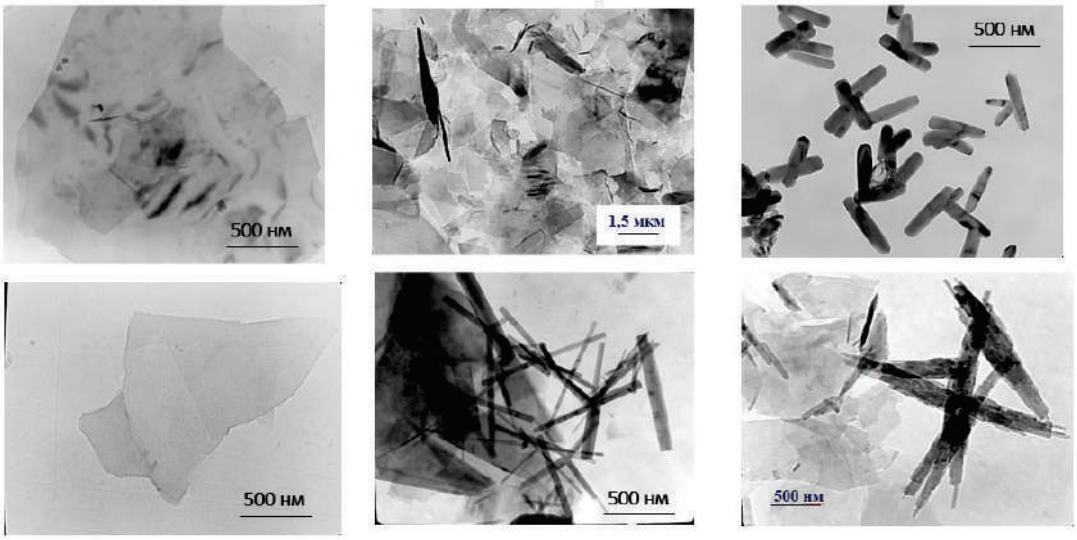


Рисунок 1. Малослойные графены и наносвитки, образующиеся при жидкофазном расслоении образцов ССНГ и ТРГ в спиртах (ПЭМ-изображения)

УДК 543.421 + 621.396.6

МЕТОДЫ СПЕКТРАЛЬНОГО И ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В АНАЛИЗЕ НЕСООТВЕТСТВИЙ РЭА

Попова Е. И., Карезин К. И., Лазарева О. Л., Невский Р. Е., Соковишин А. В.

Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова

E-mail: mailbox75@vniia.ru

Ключевые слова: ИКС, ДСК, ТГА, неконструкционные полимерные материалы, анализ несоответствий, РЭА.

В настоящей работе приводится краткий обзор мировой практики анализа несоответствий, связанных с материалами. Исследуется практика анализа несоответствий РЭА, связанных с полимерными материалами, во ВНИИА им Н.Л. Духова за последние 5 лет. Приводится классификация эпизодов в разрезах решаемых задач (типов несоответствий, в связи с которыми произошло обращение), полученных результатов, применяемых методов инструментального анализа и анализируемых материалов.

Показано, что наибольшее применение (71%) при анализе несоответствий из всех методов спектрального и термического анализа имел метод ИК-спектроскопии (ИК-микроскопии). Основными задачами, решаемыми методом ИК-спектроскопии при анализе несоответствия РЭА, были:

– Идентификация неизвестного материала (загрязнения, инородного тела) – 41,4%,
– Подтверждение состава известного материала – 37,5%,
– Поиск материала (подтверждение наличия / отсутствия клеёв, смазок) – 18,8%,
– Подтверждение нормативного отверждения реактопластов – 2,3%.

Приведены типы востребованных задач, решаемых другими методами спектрального и термического анализа. Указана статистика исследованных материалов. Основными группами исследованных материалов оказались смазки, масла и кремнийорганические жидкости (24 %), клеи (19%), компаунды (15%), литьевые и прессовочные пластмассы (14%) и лаки, эмали, грунтовки (10%).

Приведены два примера стратегии решения конкретных задач:

1. Анализ причин растрескивания мембраны, изготовленной из литьевого полиуретанового эластомера СПБ-ГП-65 (с привлечением метода ИК-спектроскопии) и
2. Анализ причин растрескивания оболочки кабеля, изготовленной из полиэтилена марки 153-10К (с привлечением методов ДСК и ИК-спектроскопии).

Благодарность

Авторы доклада выражают свою благодарность производственным подразделениям ФГУП ВНИИА за бесперебойную поставку объектов анализа.

УДК 691.175.2

ОСОБЕННОСТИ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ИНВАРИАНТОВ КРИВЫХ НАПРЯЖЕНИЕ-ДЕФОРМАЦИЯ ОДНООСНОГО РАСТЯЖЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Попок В.Н.[1], Бычин Н.В.[2]
[1]РТУ МИРЭА
[2]ФНПЦ «Алтай»
E-mail:vnpopok@mail.ru

Ключевые слова: физико-механические характеристики, уравнение Муни-Ривлина, уравнение Трелоара, корреляция, аппроксимация, уравнение регрессии, инвариантная зависимость, полимерные композиции.

Представлены результаты анализа экспериментальных зависимостей напряжение-деформация, определяемых при одноосном растяжении образцов полимерных композиций, на предмет приведения их к инвариантным корреляционным соотношениям. Исследования проводились в развитие результатов предыдущих публикаций, в которых построены надструктурные инвариантные корреляционные соотношения между предельными физико-механическими характеристика (прочностью, модулем упругости, предельной деформацией) одного класса высоконаполненных композиций – твердых химических топлив.

Алгоритм основан на двухэтапной линеаризации в общем случае нелинейных и немонотонных непрерывных зависимостей напряжение-деформация. На первом этапе с использованием линеаризуемых аппроксимирующих функций проводится кусочно-линейная аппроксимация различных участков исходной зависимости с требованием получения высоких значений коэффициентов корреляции. На втором этапе определяются области линейности (однородности) и линейные уравнения регрессии между коэффициентами линейных уравнений регрессии, полученных на первом этапе линеаризации. Инвариантные зависимости получаются путем использования однозначных и обратимых элементарных преобразований поворота и трансляции прямых. На большом количестве данных для композиций разного состава, с варьированием структуры и условий испытаний показана эффективность рассматриваемого алгоритма.

В качестве объектов исследования выбраны результаты экспериментального определения зависимостей напряжение-деформация, полученных в условиях одноосного растяжения образцов при варьировании ряда параметров структуры композиций или условий испытаний. С учетом высокой приборной точности (приборная погрешность определения параметров нагружения образцов не превышает десятые доли процента) можно полагать, что каждое конкретное испытание дает практически некоторую функциональную связь напряжения и деформации. С другой стороны, испытания серии образцов из одной партии материала приводит к значительным разбросам в значениях предельных характеристик и реализации нескольких форм зависимости напряжение-деформация при фиксированных условиях испытаний. Поэтому при обработке данных конкретной кривой напряжение-деформация проблемы в аппроксимации могут возникнуть только на начальном участке при уровне деформации менее 1% и на финальном участке некоторых кривых с интервалом неопределенности по значениям, например, предельной деформации порядка 1%. Поэтому, при определении, например, начального модуля упругости вместо аппроксимации данных использовалась двухточечная интерполяция (интерполяция является частным случаем аппроксимации) при уровне деформации 2%, 5% и 10% - в зависимости от особенностей поведения зависимости напряжение-деформация на начальном участке растяжения образца и его протяженности. Рассматривались две базовые группы кривых напряжение-деформация, полученные при варьировании условий испытаний и при варьировании структуры композиций.

Анализ полученных результатов подтвердил эффективность использования уравнения Трелоара для линеаризации нелинейных и немонотонных зависимостей напряжение-деформация, полученных в условиях одноосного растяжения образцов эластомеров и наполненных композиций на их основе, в переменных, соответствующих коэффициентам уравнений линейной регрессии. Установлено, что уравнения линейной регрессии для каждой зависимости «напряжение Муни-обратная величина удлинения», соответствующие кусочно-непрерывной линейной аппроксимации на разных участках зависимости с требованием реализации высокого значения коэффициента корреляции R (значения R^2 более 0,95), приводят к линейным зависимостям между коэффициентами уравнений регрессии с высокими значениями коэффициента корреляции R (R^2=0,994 – 1, что обеспечивает малые величины стандартных отклонений от средних значений коэффициентов уравнений корреляции). Предложен алгоритм обобщения экспериментальных данных и построена инвариантная зависимость для всей рассмотренной совокупности данных, полученных при варьировании структурных характеристик и условий испытаний образцов композиций.

В совокупности представленные результаты показывают эффективность и устойчивость рассматриваемого подхода к линеаризации экспериментальных данных и построения инвариантной к варьированию структурных характеристик и параметров испытаний образцов корреляционной зависимости напряжение-деформация.

УДК 691.175.2

ОТВЕРЖДЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ВЫСОКОЙ НЕПРЕДЕЛЬНОСТЬЮ ПОЛИМЕРОВ 1,3-ДИНИТРИЛОКСИД-2,4,6-ТРИЭТИЛБЕНЗОЛОМ

Попок В.Н.
РТУ МИРЭА
E-mail:vnpopok@mail.ru

Ключевые слова: полимеры, связующие, непредельность, сшивка, время живучести и гелеобразования, молекулярные комплексы.

Нитрил-N-оксидные соединения исследуются и применяются в качестве исходных или промежуточных соединений в синтезе и сшивке полимеров, в отверждаемых полимерных композициях, в качестве комплексообразующих соединений и в других приложениях. Высокая реакционная способность полифункциональных нитрил-N-оксидов, как низкотемпературных отверждающих агентов, существенно ограничивает технологические возможности (малые времена живучести и начала гелеобразования – от нескольких минут до десятков минут при температуре 50 ^{o}C) переработки полимеров и полимерных композиций с высокой непредельностью. В патентах и других публикациях крайне мало информации об особенностях сшивки динитрил-N-оксидными соединениями бутадиеновых, бутадиен-нитрильных, изопреновых, акрилонитрильных и других полимеров и сополимеров в составе связующих и полимерных композиций. Это ограничивает применение перспективных отверждающих агентов, разработку эффективных подходов к блокировке активности нитрил-N-оксидных соединений с использованием их молекулярных комплексов, сокристаллизатов или капсуляции.

Ниже приведена выборка результатов сравнительных исследований разными методами особенностей отверждения связующих (пластифицированных полимеров) на основе полимеров с высокой непредельностью: бутадиенового (СКД), бутадиен-нитрильного (СКН-40), полиакрилонитрила (ПАН), поли(2-метил-5-винилтетразола) - ПМВТ, получаемого по технологии тетразолирования ПАН с последующим алкилированием. Содержание нитрильных групп в ПМВТ может варьироваться в пределах 5-15 масс. % в зависимости от свойств сырья и особенностей технологии тетразолирования, но не контролируется по ТУ. Содержание аллильных групп в полимере ПМВТ на порядок, как правило, меньше содержания нитрильных групп. В качестве отверждающего агента выбран 1,3-динитрилоксид-2,4,6-триэтилбензола (ТОН-2) и молекулярные комплексы ТОН-2.

В качестве методов исследования выбраны: стандартный метод определения реокинетики изменения вязкости композиций с использованием реовискометра Гепплера, стандартный метод определения механических характеристик образцов в условиях одноосного растяжения и метод пенетрации образцов, реализованный в термомеханических анализаторах (ТМА) Mettler Toledo с заменой микроиндентора на цилиндрический диаметром 3 мм. Испытания в условиях ТМА (экспресс-метод) проводились в последовательности нагрузка-разгрузка образца. Приводятся данные для фиксированной скорости увеличения нагрузки на индентор – 5 г/мин в течение 60 мин, и последующей фиксированной скорости уменьшения нагрузки на индентор – 10 г/мин. Метод позволяет контролировать динамику изменения модуля упругости, а по остаточной деформации при разгрузке определять начало гелеобразования, его динамику и завершение процесса отверждения – совместно с данными по изменению модуля упругости.

Проведенными исследованиями установлена практически идентичная активность ТОН-2 (скорость сшивки), время живучести и гелеобразования, при сшивке связующих на основе полимеров с высокой непредельностью: бутадиеновых, бутадиен-нитрильных, акрилонитрильных, тетразольных. Показано, что молекулярные комплексы, сокристализаты ТОН-2 или его капсуляция позволяют в 2-3 раза увеличить время живучести и время начала гелеобразования при отверждении рассматриваемых связующих (пластифицированных полимеров), что существенно расширяет технологические возможности переработки композиций на их основе. Предложены способы регулирования технологических характеристик связующих и композиций использованием молекулярных комплексов и сокристаллизатов ТОН-2.

УДК 625.066

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ПОЛИЭФИРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Порошин Н.А., Вохмянин М.А., Черанев А.Н.
Вятский государственный университет
E-mail: genryforester@gmail.com

Ключевые слова: полиэфиры, полиэтилентерефталат, химический рециклинг, диамид терефталевой кислоты, поликонденсация.

Среди способов переработки полимеров большую перспективу имеет их химическое разложение и получение новых веществ. Так, из полиэтилентерефталата, путем его аминолиза можно получить диамид терефталевой кислоты (N, N'-бис(2-гидроксиэтил) терефталдиамид). После изучения химической структуры продукта разложения ПЭТ, сделано предположение о его способности вступать в реакции поликонденсации за счет наличия в строении двух концевых гидроксильных групп.

С целью изучения возможности использования полученного диамида терефталевой кислоты в качестве нового мономера при получении полиэфиров проводилась реакция гетерополиконденсации. Реакция проводилась при плавном нагреве реакционной массы при постоянном перемешивании для обновления поверхности реакционной массы, с постоянной продувкой инертным газом (аргоном) для создания инертной среды и удаления побочного продукта реакции – моноэтаноламина. Массовые доли компонентов были рассчитаны исходя их стехиометрических соотношений гидроксильных и карбоксильных групп.

Проведенную реакцию поликонденсации можно условно разделить на 3 этапа:

Первый этап – переход компонентов в расплав. Длительность данного этапа от 20 до 40 минут, в зависимости от массы навески. Смесь твердых и жидких компонентов переходила в прозрачный желтоватый расплав низкой вязкости.

Второй этап – «индукционный период». Представляет собой процесс нагревания расплава с постоянным перемешиванием. На данном этапе происходит образование ди-, три- тетрамеров и олигомерных продуктов, вязкость незначительно увеличивается. Продолжительность этапа 5 часов.

Третий этап – гелеобразование. Характеризуется экспоненциальным ростом вязкости, смесь за короткий промежуток времени (порядка 2 – 5 минут) превращается из жидкого расплава в эластичную высоковязкую массу желтовато-коричневого цвета. Частичная растворимость через стадию набухания полученного продукта поликонденсации наблюдалась в сильнополярных растворителях (диметилсульфоксид и диметилформамид).

Для изучения химического состава использовалась газовая хромато-масс спектрометрия с использованием пиролизёра (температура пиролиза 550 °С). Результаты показали наличие сложноэфирных групп, а также функциональных групп, включающих в себя атом азота, который мог встроиться в цепочку полимера только из диамида терефталевой кислоты. Совокупность данных указанного анализа подтверждает реакционную способность диамида терефталевой кислоты и его встраивание в цепочку полиэфира при протекании реакции поликонденсации.

Также была проведена термогравиметрия полученного соединения. Отсутствие характерных «ступенек» при разложении на графике ТГА говорит нам об однородности продукта реакции, температура же самого начала разложения равна 323 °С, что говорит о относительно хорошей термостойкости полученного соединения.

Таким образом, можно говорить о возможности использования продуктов химической утилизации полиэтилентерефталата в качестве одного из исходных ингредиентов для синтеза новых полиэфиров.

Сейчас можно сказать, что получаемый таким способом полимер имеет перспективы в качестве теплостойкого материала, механические свойства которого можно изменять с помощью условий синтеза и количество встраиваемого диамида терефталевой кислоты, а также корректировки исходных ингредиентов.

Получаемые таким образом полиэфиры с новым мономерным звеном могут быть использованы в качестве основы для новых конструкционных материалов. В дальнейшем планируется проведение реакции поликонденсации диамида терефталевой кислоты в сочетании с аддипиновой кислотой, а также в сочетании и частичной замене распространенных и используемых в настоящее время диолов.

УДК 577.112.4

БИОНЕРГАНИЧЕСКИЙ КОМПОЗИТНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЭКОТОКСИКАНТОВ

Пресняков К.Ю., Пиденко П.С., Пиденко С.А., Бурмистрова Н.А.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

E-mail: kirillpresnyakov1999@ya.ru

Ключевые слова: молекулярный импринтинг, импринтированные белки, глюкозооксидаза, зеараленон.

Молекулярный импринтинг является универсальным подходом создания сайтов специфического молекулярного распознавания в гомогенных полимерных матрицах. Синтез молекулярно импринтированных полимеров (МИП) основан на процессе формирования специфических участков распознавания в полимерном материале по механизму самосборки во время взаимодействия структурных компонентов полимерной матрицы с молекулами шаблона. Определённый интерес представляет использование белков в качестве матричных молекул для формирования участков распознавания, что обуславливается набором уникальных структурных свойств белков, в частности, конформационными изменениями, происходящими во время образования комплекса белок–молекула шаблона. Синтез импринтированных белков (ИБ) включает несколько основных этапов: денатурация белковых молекул, вызывающая раскручивание концов цепи, в присутствии молекул шаблона; последующее избавление от денатурирующих условий сопровождающееся ренатурацией и фиксацией конформации, термодинамически наиболее близкой к комплексу белок–молекула шаблона, а также удалением молекул шаблона из белковой матрицы.

Получаемые рецепторные элементы – ИБ, характеризуются большей биосовместимостью по сравнению с МИП на основе органических полимеров, а также преимуществами, присущими белкам и ферментам, используемыми в качестве матричных молекул при синтезе, что делает возможным их применение для создания высокоселективных катализаторов и систем анализа, а также сорбентов, отвечающим требованиям «зелёной» химии. Процедура импринтинга липаз позволяет увеличить начальные скорости ферментативных реакций в 5–10 раз, сократить время и увеличить выходы реакций. ИБ, специфичные к зеараленону (ЗЕА), изготовленные на основе овальбумина и бычьего сывороточного альбумина, характеризуются высоким значением импринтинг фактора (ИФ), равного 2,2. Выбор матричных белковых молекул с большой площадью поверхности, например, глюкозооксидазы (ГО), является одним из возможных путей повышения сорбционной ёмкости ИБ. Иммобилизация ИБ на неорганических носителях с высокоразвитой поверхностью, позволит увеличить количество сайтов связывания на единицу массы носителя, повысить стабильность и упростить извлечение ИБ, делая возможным повторное использование. В частности, использование в качестве подложек коммерчески доступных бионейтральных наночастиц оксида кремния (SiO_2) с удельной площадью поверхности ≈ 250 $м^2/г$, в сочетании с иммобилизацией ИБ, позволит создать бионеорганический композитный сорбент для решения задач экстракционной и аналитической химии.

Микотоксины – вторичные метаболиты, продуцируемые грибами родов *Aspergillus*, *Fusarium*, *Penicillium*, представляют большую опасность для здоровья людей и животных. Объектом исследования является зеараленон (ЗЕА), интерес к обнаружению которого обусловлен его наибольшей распространённостью по сравнению с другими микотоксинами. Присутствие ЗЕА в кормах и пищевых продуктах является причиной многочисленных клеточных изменений, бесплодия, снижения частоты беременностей у животных, а также гиперактивных эстрогенных нарушений у человека. Это обуславливает необходимость разработки эффективных методов концентрирования, определения и инактивации ЗЕА в природных матрицах.

В работе изучены свойства ИБ специфичных к ЗЕА (анти–ЗЕА ИБ) на основе ГО, синтезированных с использованием ЗЕА и его структурных аналогов (4-гидроксикумарин, кумарин), проявляющих более низкую токсичность в качестве молекул шаблона. Оценено влияние молекул шаблона на аналитические характеристики анти–ЗЕА ИБ, линейный диапазон определяемых содержаний и предел обнаружения составили 11–112 нг/мл и 5 нг/мл соответственно, а также на степень извлечения ЗЕА из модельных растворов. Степень извлечения возрастает в ряду анти–Кумарин, анти–4–ГК, анти–ЗЕА ИБ. При этом максимальный рассчитанный ИФ составил 2,4 для анти–ЗЕА ИБ. Оценена возможность иммобилизации анти–ЗЕА ИБ на поверхности наночастиц SiO_2, модифицированных полианилином (ПАНИ) и их использования в качестве сорбента. Иммобилизация ИБ на поверхности носителей позволяет значительно повысить сорбционную ёмкость ИБ до 7,6 мкг/мг по сравнению с имеющимися литературными данными.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, в рамках проекта № 22–16–00102.

УДК 541.64

НАНОЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ АЛЬДЕГИДСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИСАХАРИДОВ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЕЙ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Юркштович Т.Л., Голуб Н.В., Костерова Р.И., Пристромова Ю.И., Алиновская В.А.

Научно-исследовательский Учреждение Белорусского государственного университета институт физико-химических проблем

E-mail: prystromyi@gmail.com

Ключевые слова: картофельный крахмал, гидроксиэтилкрахмал, гидроксиэтилцеллюлоза, периодатное окисление, наночастицы.

Целесообразность применения альдегидсодержащих крахмала, гидроксиэтилкрахмала и гидроксиэтилцеллюлозы для получения наносомальных форм лекарственных веществ обусловлена их низкой токсичностью, биосовместимостью, способностью к биодеградации, ковалентному связыванию биологически активных веществ различной природы: противоопухолевые вещества, белки, пептиды, нуклеиновые кислоты, витамины.

Цель работы – получение наночастиц на основе альдегидсодержащих полисахаридов для применения в качестве носителей биологически активных веществ.

В качестве исходных материалов были использованы картофельный крахмал «Экстра» (амилоза 23,8 мас. %), гидроксиэтилкрахмал (степень замещения по гидроксиэтильным группам – 0,5; среднемассовая молекулярная масса 200 кДа) и гидроксиэтилцллюлоза (ЗАО «Полицелл»). Исследование процесса окисления полисахаридов водным раствором периодата натрия проводили при разном соотношении компонентов реакции (d-глюкопиранозное звено (ГПЗ):$NaIO_4$ = 0,2-0,8 моль/моль), времени (от 15 мин до 24 ч) и температуре (20-40°С). Определены условия получения диальдегидкрахмала, диальдегидгидроксиэтилкрахмала и диальдегидгидроксиэтилцеллюлозы со степенью окисления в интервале 9-68% и 10-60% соответственно.

В работе проведено сравнительное изучение двух методов синтеза наночастиц на основе окисленных крахмала и гидроксиэтилкрахмала: метод осаждения и метод самосборки гидрофобно модифицированных полисахаридов. Размер частиц опредедяди методом динамического светорассеяния с использованием Zetasizer Nano ZSP (Brookhaven Instruments Corporation).

Для получения наночастиц образцы окисленных крахмала и гидроксиэтилкрахмала предварительно растворяли в дистиллированной воде в течение 1 ч при 90°С. Методом осаждения, заключающемся в смешивании 1% водного раствора окисленных полисахаридов и этанола (объемное соотношение 1:20), были получены наночастицы на основе диальдегидгидроксиэтилкрахмала с размером 223 нм.

Для изучения процесса самоорганизации макромолекул окисленных полисахаридов в водных средах, а также физико-химических свойств образующихся наночастиц введение гидрофобной группы проводили обработкой растворов полисахаридов додециламином. Функциональный состав конъюгатов был исследован методами ИК-спектроскопии, Кьельдаля. Изучено влияние строения, степени окисления и концентрации полисахарида в растворе, а также и количества включаемого в состав полимера аминосоединения на размеры наночастиц. Определены оптимальные условия для формирования наночастиц наименьшего размера (48-250 нм) при низком индексе полидисперсности (< 0,35): растворитель – вода, концентрация полисахарида в растворе – 0,6 %, степень окисления полисахарида – 20%, степень замещения альдегидных групп додециламином – 20%-80%. Установлено, что распределение наночастиц альдегидсодержащих крахмала и гидроксиэтилкрахмала носит бимодальный характер и в полученных суспензиях имеется небольшая доля агрегировавших частиц микронного размера (около 2%), которые необходимо отфильтровывать.

Также были получены конъюгаты диальдегидгидроксиэтилцеллюлозы с додецил амином и цвиттерионными соединениями (аргинин, триптофан) они характирозовались размерами 172 и 202 нм соотвественно

Синтезированы наночастицы с включенными молекулами противоопухолевого вещества темозоломида путем ковалентного связывания его с макромолекулами диальдегидкрахмала и диальдегидгидроксиэтилкрахмала. Частицы характеризуются небольшими размерами (143-300 нм), индексом полидисперсности (< 0,42), высокой эффективностью включения БАВ (32%) .

Благодарность

Работа выполнена в рамках задания 2.2.02.01 ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», 2021–2025 гг.

УДК 677.014.5.6

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ТЕПЛОРЕГУЛИРУЮЩИМИ СВОЙСТВАМИ: СПОСОБЫ СОЗДАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕКСТИЛЕ

Прядезников Б.Ю., Прядезникова А.А., Москалюк О.А.
Балтийский федеральный университет им. И. Канта
E-mail: BPryadeznikov@kantiana.ru

Ключевые слова: теплорегулирование, материал с фазовым переходом, волокна, микрокапсулы, композиционные материалы.

При активной физической нагрузке человеческое тело вырабатывает тепло за счет метаболизма. Для удержания комфортного температурного диапазона у организма есть естественные механизмы, это потоотделение или озноба, которые неудобны или недостаточны. В настоящее время для решения данной проблемы в текстильные материалы вводят активные вещества, которые способны поглощать или освобождать тепловую энергию. В качестве теплорегулирующих компонентов используются материалы с фазовым переходом (МФП), которые выделяют/поглощают достаточное количество энергии при фазовом переходе для обеспечения полезного тепла или охлаждения. Как правило, переход происходит из одного из первых двух фундаментальных состояний материи - твердого и жидкого - в другое.

Для производства текстильного композиционного материала с теплорегулирующими свойствами, в большинстве случаев используют органическое вещество парафин с фазовым переходом. Для фиксации на волокна текстиля, МФП микрокапсулируют, это необходимо чтобы изолировать и сохранить вещество с фазовым переходом. Существуют разные способы нанесения или комбинирования микрокапсул с текстильными материалами. Одними из традиционных методов считается пропитка и штамповка активных веществ с МФП на материал. Но есть и альтернативные способы, это интегрирование МФП в волокно методом электроформования. Данный вариант модифицирования МФП характерен для синтетических материалов.

На сегодняшний день текстильные материалы с теплорегулирующими свойствами реализовываются в различных направлениях: производстве верхней одежды, обуви, белья, постельных принадлежностей и в промышленном и специальном назначении. Множество международных компаний, такие как Microtek Laboratories Inc, Outlast Technologies GmbH, Climator AB, Lavatherm GmbH, PureTemp, Crodatherm, PLUSS Advanced Technologies, занимаются разработкой и реализацией матариалов с фазовым переходом, а так же композиционного материала на основе МФП. На текущий момент существует более 50 видов МФП, большинство из которых модифицированная композиция гидратов солей, парафинов или эвтектических растворов соленой воды. МФП так же применяют в качестве специального назначения под определенное персональное применение. Например, в Германии в курортном городе Гармиш-Партенкирхен, представили карманные обогреватели для команды горноспасательной службы. Шведская компания Climator AB продает жилет с охлаждающим эффектов, обеспечивающий пользователю стабильную температуру 28 °C до 3 часов. Outlast Thermocules активно работает по реализации перчаток, обуви, курток, спальных мешков и даже нижнего белья, содержащих микрокапсулированные МФП.

Этот обзор способов и создания композиционных материалов с теплорегулирующими свойствами показывает, что сегодня МФП уже применяются в большом количестве коммерческих продуктов, во многих различных областях применения. Есть два основных способа создания материалов с МФП, это традиционный и альтернативный. Оба варианта успешно применяются, но они зависят в первую очередь от области эксплуатации, например пропитка и штамповка просты в изготовлении, но не эффективны при эксплуатации, так как нанесения МФП происходит на поверхности текстильного материала и из-за этого активные вещества могут со временем выпасть. Альтернативный метод электропрядения, наиболее эффективнее за счет того, что вещества с теплорегулирующими свойствами непосредственно внедрены во внутрь волокна. К недостатку можно отнести, что при больших объемах реализации текстильного композиционного материала с МФП, будет труднозатратным.

Благодарность
Данное исследование было поддержано из средств программы стратегического академического лидерства "Приоритет 2030" БФУ им. И. Канта.

УДК 677.014.2/.3

АНАЛИЗ ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ С ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ

Прядезникова А.А., Прядезников Б.Ю., Москалюк О.А.
Балтийский федеральный университет им. И. Канта
E-mail: APryadeznikova1@kantiana.ru

Ключевые слова: теплоаккумулирование, микрокапсулирование, материал с фазовым переходом, плавление, кристаллизация.

Для поддержания комфортного состояния человека на сегодняшний день развиваются технологии по разработке текстильных изделий с теплоаккумулирующими свойствами. В качестве таких веществ, которые отвечают заданным свойствам, выступают материалы с фазовым переходом (МФП). Область применения МФП достаточно широкая, например для аккумулирования тепловой энергии в теплоохлаждающих элементах текстиля (повседневная, спортивная, специальная одежда), электроники, техники (холодильные камеры, упаковки холодного хранения) и в строительстве (стеклопакеты, отделочные растворы) и др. Материалом с фазовым переходом называют вещество, которое при фазовом переходе способно аккумулировать и выделять скрытую тепловую энергию. Для достижения наибольшего значения плотности накопления тепла, при этом расходовая небольшой объем энергии, большинство МФП претерпевают фазовый переход между твердым и жидким агрегатным состояниям, этот процесс определяется как плавление и кристаллизация.

Одним из распространенных и первых МФП является вода в жидком и в твердом агрегатном состоянии. В древние времена воду как лед использовали для охлаждения продуктов и напитков, на сегодняшний день данное применение, в виде МФП, все так же остается актуальным. Несмотря на то, что вода безвредна, экономична и легкодоступна, но ее температурная фазовая точка перехода 0 °С и относительная высокая плотность, ограничивает диапазон применения в различных отраслях.

С развитием технологий появились новые материалы с фазовым переходом, которые обладают широкой шкалой температуры фазового перехода. Данные МФП классифицировали, на органические (парафины и жирные кислоты) и неорганические вещества (гидраты солей). Одним из важных преимуществ органических МФП, является низкая плотность по сравнения с неорганическими веществами. Множество органических веществ нестабильны при повышенных температурах из-за содержания водорода и углерода. Неорганические МФП обладают более эффективной теплотой плавления, но из-за высокой плотности и склонности к переохлаждению, сковывает их диапазон применения (основное направление-это строительство).

Для сохранения МФП в жидком или в твердом агрегатном состоянии и для того чтобы предотвратить неблагоприятные воздействия на окружающую среду, МФП удерживают и изолируют внутри оболочки. Данная технология называется микрокапсулированием. Микрокапсулирование это процесс при котором мелкие частицы, в твердом, жидком или газообразном состоянии, покрывают в оболочку из пленкообразующего материала. Для материалов с фазовым переходом оболочкой может служить стабилизирующая матрица, поверхностно-активное или любое другое полезное и нетоксичное вещество.

Применение МФП для разных видов отраслей человечества, обуславливается индивидуальным подбором материалов с необходимыми теплоаккумулирующими свойствами: температурой фазового перехода, энергией фазового перехода, коэффициентом теплопроводности и плотностью вещества. На текущий момент есть множество компаний по всему миру, которые занимаются разработкой и внедрением МФП в различные отрасли промышленности.

Данная работа посвящена обзору и анализу теплоаккумулирующих веществ с фазовым переходом. В ходе исследования было выявлено, что органические вещества с фазовым переходом, обладают обширным охватом важных отраслей для жизнедеятельности человечества: строительство, сельское хозяйство, аэрокосмонавтика, здравоохранение и текстильная промышленность. Так же анализировались коммерчески доступные материалы с фазовым переходом. Компании, которые занимаются разработкой МФП, отличаются между собой составом и теплоаккумулирующими свойствами. Наиболее распространенные компании Climator, Pluss® и Insolcorp, обладают высоким значением плотности вещества, выше 1475 кг/м^3. Это обусловлено тем, что составом МФП, является неорганическое вещество. Остальные марки теплоаккумулирующих веществ PureTemp, CrodaTherm, MikroCaps, Phase Change, Microtek laboratories Micronal и Rubitherm® Tecnologies GmbH, входят в группу веществ органического типа и имеют показатели меньше 950 кг/м^3. У всех перечисленных компаний значение энергии фазового перехода находится от 120 кДж/кг до 200 кДж/кг. Диапазон температуры фазового перехода варьируется от 20 ^{o}C до 30 ^{o}C, но большинство компаний сообщает, что могут персонально, по запросу клиента, разработать материалы с фазовым переходом с различными показателями температуры плавления и кристаллизации.

УДК 54.057

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ АЛКИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ В ПРИСУСТВИИ ПОЛИАНИЛИНА И МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Пугачёва Т.А.[1], Курбатов В.Г.[1,2]

[1]Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН

[2]Ярославский государственный технический университет

E-mail: sinichka.71@yandex.ru

Ключевые слова: полианилин, керновые пигменты, отвердение, покрытия, перекисные соединения.

Учитывая высокие защитные свойства полианилина (ПАНи) и керновых пигментов, его содержащих, а также потенциальную окислительно-восстановительную активность данного полимера они могут влиять на свойства покрытий. Введение керновых пигментов с оболочкой из ПАНи в состав покрытий может приводить к изменению процесса отверждения ряда пленкообразователей. Это обусловлено наличием ряда форм у ПАНи, способных к обратимым окислительно-восстановительным превращениям открывает возможности использовать его в качестве катализатора ряда реакций. Одной из таких реакция является реакция окислительной полимеризации в жирнокислотных остатках алкидных олигомеров, который был использован в качестве пленкообразователя. Ввиду этого было необходимо исследовать процесс отверждения алкидных покрытий в присутствии керновых пигментов с оболочкой из ПАНи.

Увеличение содержания кернового пигмента приводит к снижению количества сетчатого полимера. Зависимость начальной скорости отверждения от содержания кернового пигмента характеризуется экстремальной зависимостью с максимумом при доле кернового пигмента 2,5% масс.. При этом количество сетчатого полимера в этом образце довольно невелико. Такая зависимость может быть обусловлена тем, что в присутствии ПАНи быстрее формируется твердая пленка. Это приводит к снижению скорости диффузии кислорода, который необходим для протекания реакции отверждения. Вследствие этого, общее содержание сетчатого полимера снижается. Причиной ускорения процесса отверждения является ускорение распада перекисных соединений, образующихся при взаимодействии кислорода в жирнокислотных фрагментах масла.

Для доказательства этого факта был изучен процесс распада перекисных соединений в присутствии ПАНи и керновых пигментов его содержащих. Присутствие допированного ПАНи в системе приводит к снижению содержания перекиси бензоила практически в 2 раза при одном и том же времени выдержки в системе. Это позволяет сделать вывод о способности ПАНи и композиционных материалов на его основе ускорять разрушение перекисных соединений. Увеличение количества ПАНи и кернового пигмента с оболочкой из ПАНи также приводит к увеличению скорости распада перекиси бензоила. Увеличение скорости распада перекиси бензоила обусловлено способностью ПАНи к обратимым окислительно-восстановительным превращениям между лейкоэмеральдиновой, эмеральдиновой и пернигранилиновой формами.При использовании оболочковых пигментов скорость распада увеличивается в меньшей степени по сравнению с использованием «чистого» ПАНи. Это обусловлено меньшим содержанием ПАНи в системе. Таким образом показано, что ПАНи является катализатором распада перекисных соединений и может потенциально ускорять реакцию отверждения алкидных олигомеров.

Введение недопированного ПАНи не приводит к существенным изменениям в содержании сетчатого полимера в покрытий, а начальная скорость отверждения снижается. Следовательно, можно предположить, что недопированный ПАНи в меньшей степени проявляется каталитическое действие в процессе отверждения, что подтверждается снижением скорости распада перекисных соединений. Однако, за счет того, что покрытие формируется медленнее нет диффузионных затруднений для проникновения кислорода внутрь пленки и густота химической сетки увеличивается в присуствии керновых пигментов с оболочкой из недопированного ПАНи.

С увеличением количества кернового пигмента с оболочкой из допированного ПАНи в покрытии также снижается молекулярная масса фрагмента между узлами сшивки, доказывающая увеличение густоты химической сетки. Наиболее густая сетка получена при содержании кернового пигмента в 5% масс. Это вероятно обусловлено тем, что при данном количестве пигмента наиболее выражено каталитическое действие. При больших долях кернового пигмента (свыше 5 % масс.) в покрытии возможно протекание реакции кислотного гидролиза алкидного олигомера под действием допированного ПАНи, обладающего кислотными свойствами. Вследствие чего, возможно увеличение молекулярной массы фрагмента между узлами сшивки.

Благодарность

Работа выполнена по теме № 0074-2019-0014 Государственного задания (№ гос. регистрации АААА-А19-119101590029-0).

УДК 539.612:620.179.4

ПУТИ СНИЖЕНИЯ ВЛАГОПРОНИЦАЕМОСТИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПКМ

Кульков А.А., Антипов Ю.В., Конкина Г.Г., Пурина А.Н.

Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения

E-mail: nastya-miti@mail.ru

Ключевые слова: адгезионноспособный материал, адгезив, адгезионная прочность, модифицированный полиэтилен, сополимер этилена.

К числу важных задач при эксплуатации изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ) в среде повышенной влажности относится повышение их герметичности. Одним из методов повышения герметичности является применение герметизирующих материалов, таких как пленочные материалы. Проблемой использования пленочных материалов в составе изделий из ПКМ является создание адгезионной прочности между этими материалами.

Поэтому основной целью данной работы являлось повышение адгезии пленочного материала (адгезив) к ПКМ (субстрат).

Одним из способов увеличение адгезии является химическая модификация пленочного материала функциональными реакционноспособными группами (карбоксильными, гидроксильными, амидными и др.). Для исследования в качестве адгезивов были выбраны сополимер этилена с винилацетатом, сополимер этилена с акриловой кислотой, сополимер этилена с этилацетатом, сополимер этилена с малеиновым ангидридом.

Методом дифференциально термического анализа определено, что температуры плавления данных адгезивов лежат в интервале температур от 90°С до 110°С. Исходя из этого для исследования адгезионной прочности к ПКМ был выбран стеклопластик на основе эпоксидного связующего, начало полимеризации которого происходит при температуре от 120°С до 160°С. Адгезив при данной температуре находится в расплавленном состоянии, что является определяющим фактором для осуществления межмолекулярного взаимодействия «адгезив-субстрат».

Экспериментальные образцы для оценки адгезионной прочности были изготовлены методом прессования при разных давлениях и температурах, для оценки влияния этих параметров на адгезию на границе «адгезив-субстрат». В качестве показателя адгезионной прочности был выбран показатель прочность при отслаивании, показывающий разрушающую нагрузку соединения гибкой поверхности адгезива под углом 90° к жесткой подложке стеклопластика.

Полученные результаты показали, что в указанном интервале температур и давлений значительного изменения адгезионной прочности не происходит. Оптимальным уровнем для данного субстрата является температура 150°С и удельное давление 1,5 кгс/см^2. Величина прочности при отслаивании для всех адгезивов составила не менее 3 Н/мм (3,10 кгс/см), а наилучшие результаты показал адгезив на основе сополимера этилена с акриловой кислотой – 20 Н/мм (20, 2 кгс/см^2). При этом анализ микроструктуры показал, что при данных давлениях и температуре наблюдается затекание расплава в поры стеклопластика на глубину до 250 мкм, на границе контакта не наблюдается воздушных пузырей.

Проведенные исследования показали, что представленные химически модифицированные полимеры могут быть использованы при получении адгезионноспособных слоев в герметизирующих покрытиях на основе пленочных материалов.

УДК 541.66

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРКЕТОНКЕТОНА, ПОЛУЧЕННОГО ПО РЕАКЦИИ ФРИДЕЛЯ-КРАФТСА

Пылаев А.Е.[1], Малахо А.П.[1], Курданова Ж.И.[2], Куликов А.П.[1], Миронов В.Г.[1], Жанситов А.А.[2], Шахмурзова К.Т.[2], Хаширова С.Ю.[2]

[1] Тульский государственный университет (ТулГУ)

[2] Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (КбГУ)

E-mail: pylaev.a@graflex.ru

Ключевые слова: суперконструкционные полимеры, композиционные материалы, полиэфиркетонкетон, термоанализ.

В настоящее время активно развивается направление суперконструкционных термопластичных материалов. Эти материалы характеризуются температурой эксплуатации выше 250 °С и высокими прочностными характеристиками, что позволяет их использовать в качестве матрицы композиционных материалов для высоконагруженных деталей, используемых в машиностроении. Одним из наиболее перспективных высокотемпературных термопластичных материалов является полиэфиркетонкетон (ПЭКК). Известно, что технологические параметры, соотношение исходных мономеров и режимы постобработки существенно влияют на кристаллическую структуру и, как следствие, на теплостойкость синтезированного полиэфиркетонкетона.

В работе был синтезирован полиэфиркетонкетон методом поликонденсации по механизму Фриделя-Крафтса в среде дихлорэтана. В качестве исходных компонентов были использованы терефталоилхлорид, изофталоилхлорид, дифениловый эфир, в качестве катализатора хлорид алюминия. Соотношение терефталоилхлорид/изофталоилхлорид было выбрано 80/20, считающееся наиболее оптимальным для обеспечения хорошей технологичности и требуемых механических свойств полимера.

Синтезированный полимер был исследован методом термогравиметрического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрией (ДСК). Термические исследования проводились на приборах TGA 4000 Perkin-Elmer при скорости нагревания 10 °С/мин в среде воздуха и DSC 4000 Perkin-Elmer при скорости сканирования 10 °С/мин в среде азота.

Анализ полимера методом ДСК позволил установить температуры фазовых переходов синтезированного полимера. Температура стеклования (Tg) составила 156 °С, Температура плавления (Tm) составила 359°С. Термогравиметрический анализ синтезированного ПЭКК показал, что температура начала деструкции образца, определяемая по потере 2% массы, составляет 450 °С.

В ходе термогравиметрического исследования было обнаружено, что полученный образец содержит около 1,5 % примеси, которой соответствует потеря веса на кривой ТГА в области 300 °С, причем данная потеря веса сохраняется независимо от длительности синтеза и способов очистки. Оптимизация методик очистки позволила снизить содержание примеси до 1%, но не позволила полностью избавиться от нее. Наиболее вероятным побочным продуктом, деструктирующим при 300 °С, является трудноудаляемое комплексное соединение полимера с кислотой Льюиса, в качестве которой выступает хлорид алюминия.

Благодарность:

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке и инновациям Тульской области в рамках договора № 10 от 07.09.2022 «Разработка высокоэффективной импортозамещающей технологии получения высокотехнологичного полиэфиркетонкетона длительного срока эксплуатации».

УДК 54

ВЫСОКОПРОНИЦАЕМЫЕ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫЕ ПОЛОВОЛОКОННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНОВ РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

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

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

Ключевые слова: полифениленсульфон, синтез, половолоконные мембраны, инверсия фаз, ультрафильтрация.

По оценкам многих международных агентств, в том числе ООН, темпы роста населения Земли неуклонно увеличиваются. При этом уже сегодня человечество сталкивается с такой проблемой, как нехватка чистой питьевой воды. Растущий спрос на высококачественную питьевую воду возникает вследствие возрастающего загрязнения пресных источников, в том числе, отходами биогенного происхождения. Для получения очищенной питьевой воды, наряду с тяжелыми металлами, из нее необходимо удалять биологические загрязнения, в том числе бактерии и вирусы. Традиционные методы дезинфекции воды − обработка хлором, пастеризация, УФ-излучение, озонирование и др. − имеют ряд недостатков: образование побочных вредных продуктов и высокие энергетические затраты. В связи с этим мембранная фильтрация становится одной из востребованных альтернатив очистки воды, так как такие процессы имеют несомненные преимущества по сравнению с традиционными подходами. К ним относят малую энергоемкость, экологичность и экономичность. Однако, при фильтрации загрязненных микроорганизмами сред, к мембранам предъявляют ряд требований, к которым относятся способность к регенерации и стерилизации. Самым распространенным и дешевым методом стерилизации фильтрационных мембран является обработка перегретым паром при температуре более 100 ºС. Не многие промышленные полимерные мембраны могут выдерживать такое воздействие, тем более, на регулярной многоцикловой основе.

Полифениленсульфон (ПФСФ) является перспективным полимером для формования фильтрационных мембран, так как он обладает лучшими показателями термической стабильности, прочности и устойчивости к гидролизу среди мембранных материалов на основе полисульфонов. Температура стеклования ПФСФ (220 °С) выше, чем у полисульфона (ПСФ) (190 °С) и близка к температуре стеклования полиэфирсульфона (ПЭС) (225 °С). Однако промышленные марки ПФСФ обладают низкой, относительно других полисульфонов, растворимостью, что является немаловажной проблемой в создании мембран растворным методом. Как следствие мембраны на основе промышленных марок ПФСФ обладают низкой проницаемостью. Сегодня существуют подходы по созданию плоских мембран, основанные на модификации промышленных ПФСФ, однако они не дают желаемого эффекта, так как не могут обеспечить достаточного связывания гидрофильного агента и гидрофобной полимерной матрицы. Поэтому целью данного исследования являлось получение половолоконных ультрафильтрационных мембран, сформованных из растворов нового синтезированного ПФСФ с оптимизированной молекулярной массой и химической природой концевых групп.

В данном исследовании была синтезирована серия образцов ПФСФ различных молекулярных масс M_W = 13-100 кг/моль. На основании изучения реологических свойств полимеров для формования полых волокон был выбран высокомолекулярный ПФСФ с молекулярной массой M_W = 100 кг/моль. Для получения мембран с более высокой пористостью и гидрофилизированной поверхностью в формовочный раствор вводили порообразователь полиэтиленгликоль (ПЭГ) с молекулярной массой M_W = 400 г/моль. Добавление ПЭГ400 в формовочный раствор привело к увеличению вязкости, что позволило формовать мембраны в области более низких концентраций ПФСФ 18–20 % масс. Такие мембраны имели более рыхлую структуру с большей пористостью. Половолоконные мембраны формовали из растворов ПФСФ мокрым методом с помощью нового устройства экспресс-методом. При введении в формовочный раствор добавки ПЭГ400 проницаемость мембран резко возросла более чем на два порядка (с 0,2 до 96 л/м^2·ч·бар). В то же время мембраны имели высокие коэффициенты задерживания (99,9%) модельного красителя Blue Dextran (M_W = 69 кг/моль).

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (Проект № 22-19-00711).

УДК 541

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ СТОЙКИХ НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ НЕРАСТВОРИМЫХ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИИМИДОВ

Раева А.Ю., Анохина Т.С., Борисов И.Л., Диденко А.Л., Малахов А.О.

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН

E-mail: raevaau@ips.ac.ru

Ключевые слова: поли(уретан-имиды), нанофильтрация, термолиз, гидролиз, апротонные растворители.

Глобализация, стремительный рост населения Земли, увеличение мобильности людей в совокупности с опытом последних лет показали, что современное общество бессильно перед быстрым трансграничным распространением новых заболеваний (COVID-19, SARS, грипп H5N1 и H1N1 и др.). Так, в условиях пандемии перед фармацевтической промышленностью стояла задача по наращиванию объемов производства уже существующих и новых форм лекарственных препаратов. Синтез любых противовирусных препаратов так или иначе связан с применением био- и/или металлоорганических катализаторов, различных органических растворителей, включает в себя от 4 до 20 различных реакций, которые требуют выделения катализатора из реакционной смеси (в т.ч. для повторного использования), удаления и замену растворителей, концентрирования и выделения целевых, побочных продуктов. При этом многие стадии синтеза прекурсоров проводятся при температурах 80-250°C.

Эффективным решением задач разделения в органическом синтезе могут быть баромембранные процессы (ультра- и нанофильтрация). Разделение в этом случае происходит за счет разности размеров молекул исходной смеси: малые по размеру молекулы растворителя проходят через мембрану под действием градиента давления (движущая сила), а более крупные молекулы и частицы целевых компонентов задерживаются мембраной в исходной смеси. К одному из ключевых преимуществ мембранной фильтрации стоит отнести отсутствие фазового перехода (изотермический процесс), что позволяет, во-первых, снизить энергетические затраты по сравнению с традиционными методами разделения (дистилляция), во-вторых, выделять термолабильные соединения без их деструкции.

Полимеры ряда полиимидов представляются наиболее перспективной группой полимерных термостойких материалов для решения этой задачи. Существующие промышленные асимметричные полиимидные нанофильтрационные мембраны серии DuraMem (Evonik) получают по растворной технологии фазоинверсионным методом (из апротонных растворителей) и последующей сшивкой мембраны для повышения устойчивости в органических растворителях. Однако, число полиимидов, используемых в промышленности и в научных исследованиях, ограничивается Lenzing P84 (используется в основной части исследований и для промышленных мембран), Matrimid (чаще используется в качестве ультрафильтра/подложки) и PMDA/ODA (предложен для создания пористых подложек).

Поли-(4,4'-оксидифенилен) пиромеллитимид или Kapton широко известен, как пленочный материал с высокими показателями химической и термической стабильности, применяемый в электронике. Он имеет большие перспективы для применения в качестве мембранного материала для фильтрации органических сред ввиду высокой устойчивости в этих средах. В рамках работы был синтезирован новый растворимый сополи(уретан-имид), в котором присутствуют блоки поли-(4,4'-оксидифенилен) пиромеллитимида и блоки поликапролактона соединенные уретановыми группами. Была показана принципиальная возможность селективной деструкции блоков поликапролактона в процессе термоокислительного воздействия в присутствии воздуха и гидролиза в кислых средах. Установлено, что по мере роста температуры термолиза сополимера от 170˚C до 350˚C механические свойства полученных материалов приближаются к характеристикам полиимида. На основе термообработанных полиуретанимидов впервые получены и исследованы нанофильтрационные мембраны. Мембраны демонстрируют стабильность в среде апротонного растворителя, проницаемость по диметилформамиду 0,01 кг/(м^2 ч атм) и высокий коэффициент задерживания Brilliant Blue R (ММ = 626 г/моль) 95%.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 22-19-00831.

УДК 54.057

МОДИФИКАЦИЯ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ С ПОМОЩЬЮ ГИДРОТИОЛИРОВАНИЯ И ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Ратников А.К.[1, 2, 5], Крижановский И.Н.[1, 5], Темников М.Н.[1, 5], Ковалев А.О.[3], Капустин Ю.И.[3], Музафаров А.М.[1, 4]

[1] Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
[2] Московский физико-технический институт
[3] Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
[4] Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
[5] Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого
E-mail: ratnikovak147@yandex.ru

Ключевые слова: Нефтеполимерные смолы, антикоррозионные покрытия, гидротиолирование, импедансная спектроскопия.

Наиболее распространенным способом защиты металлов и сплавов от коррозии является нанесение защитных покрытий, например, из лакокрасочных материалов (ЛКМ). Основой любого ЛКМ является плёнкообразователь. В качестве сырья для плёнкообразователей могут использоваться нефтеполимерные смолы (НПС) – продукты полимеризации жидких отходов пиролиза. Сами по себе нефтеполимерные смолы имеют ряд недостатков, например, цветность, плохая адгезия к защищаемым металлическим поверхностям, плохие механические характеристики. При этом основными их достоинствами являются низкая цена и возможность модификации. Обычно модификации подвергают двойные связи, которые присутствуют в структуре НПС. В рамках данной работы исследовалась возможность модификации НПС с помощью реакций гидротиолирования и гидросилилирования для последующего использования в качестве защитных покрытий.

В качестве модификатора для реакции гидротиолирования использовался коммерчески доступный меркаптопропилтриметоксисилан, а для реакции гидросилилирования – триэтоксисилан. Реакция гидротиолирования представляется более перспективной, нежели реакция гидросилилирования, так как последняя ухудшает цветность продукта, требует более жёстких условий, идёт значительно дольше и подразумевает использование дорогостоящего платинового катализатора. Для реакции гидротиолирования получилось отработать и оптимизировать методику модификации, определить оптимальное количество модифицирующего агента, уменьшить время синтеза.

Чтобы оценить влияние модификации на свойства полученной смолы, была отработана методика нанесения покрытия, определены оптимальные температура и время выдержки. Методом импедансной спектроскопии была исследована защитная способность полученных покрытий. Отмечен положительный эффект модификации, защитная способность модифицированного покрытия в несколько раз превосходит защитную способность немодифицированного. Методом изгиба качественно определена адгезия покрытия к подложке. Покрытие на основе модифицированной смолы показало лучший по сравнению с немодифицированным образцом результат. Так же в рамках работы были проведены испытания в камере соляного тумана, которые показали, что модифицированное покрытие дольше защищает металл в условиях агрессивной среды. Поверхность покрытий исследовали с помощью микроскопа и дополнительно подтвердили улучшение покрывных свойств.

Учитывая все вышеперечисленные результаты, можно заключить, что НПС, модифицированные кремнийорганическими реагентами, имеют большой потенциал в качестве дешёвого и качественного сырья для производства антикоррозионных покрытий.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Минобрнауки РФ на развитие молодежных лабораторий, в рамках реализации ТГПУ им. Л.Н. Толстого программы «Приоритет 2030», согласно договору № 073-03-2023-030/2. Средства дополнительного соглашения № 073-03-2023-030/2 от 14.02.2023 к Соглашению о предоставлении субсидии из федерального бюджета на финансовое обеспечение выполнения государственного задания на оказание государственных услуг («Создание бесхлорного метода производства фенилалкоксисиланов и получение современных инновационных материалов на их основе») 073-00030-23-02 от 13.02.23.

УДК 547.16

ПОЛУЧЕНИЕ САМОЗАЛЕЧИВАЮЩИХСЯ СИЛИКОНОВЫХ РЕЗИН НА ОСНОВЕ СИЛОКСАНОВОГО РАВНОВЕСИЯ: СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ

Рашевский А.А., Дерябин К.В., Исламова Р.М.

Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: artem_rashevskiy@mail.ru

Ключевые слова: полисилоксаны, силиконовые материалы, каталитическое гидросилилирование, реакция сшивки, самозалечивание.

В 1954 году для полисилоксанов, синтезированных по механизму анионной полимеризации, было открыто силоксановое равновесие — равновесие между «живыми» анионными центрами и силоксановыми цепями (Рисунок 1). Полученные таким образом силиконовые материалы обладают свойством самозалечивания (self-healing). В прошлом веке силоксановое равновесие не вызвало бурного интереса у научного сообщества. Однако в 2012 г. группа исследователей под руководством Zheng P. показали принципиальную возможность получения самозалечивающихся силиконовых резин на основе силоксанового равновесия. Для этого была проведена анионная полимеризация с раскрытием цикла октаметилциклотетрасилоксана (D_4) в присутствии сшивателя — 1,2-бис(гептаметилциклотетрасилоксан-1-ил)этана. При этом синтез сшивающего агента проводился *in situ* с использованием пероксида бензоила, который является взрывоопасным веществом и требует специальных условий хранения. К тому же, ввиду радикального процесса синтеза сшивателя, не представляется возможным контролировать количество образующегося сшивающего агента в реакционной смеси.

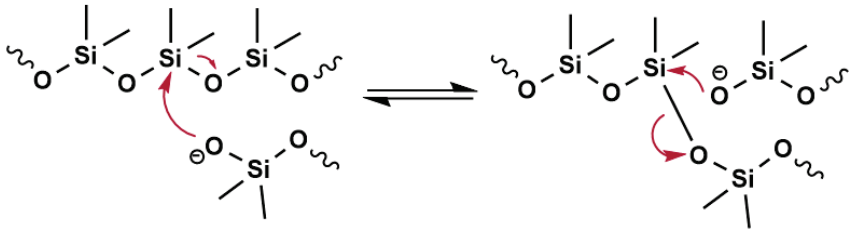


Рисунок 1. Механизм силоксанового равновесия для полисилоксанов, полученных по механизму анионной полимеризации

В связи с этим для избежание вышеупомянутых трудностей был синтезирован новый сшивающий агент *bis*-D_4 по реакции каталитического гидросилилирования между гептаметилциклотетрасилоксаном и 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксаном. Далее была проведена реакция сшивки между D_4 и *bis*-D_4 с различным содержанием сшивателя (от 0.5 до 1.0 масс.%). Были определены параметры набухания, механические характеристики и эффективность самозалечивания (η) у полученных силиконовых резин. Обнаружено, что максимальное значение η наблюдается у образца с наименьшим содержанием сшивателя и достигает 90%, при этом данный образец оказался наиболее эластичным (параметр относительного удлинения при разрыве $\boldsymbol{\varepsilon}$ = 1600%). Выявлено, что при увеличении концентрации *bis*-D_4 значительно падает эластичность и самозалечивание образцов (вплоть до η = 0%).

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (проект 94124215) с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ («Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Образовательный ресурсный центр Института Химии»).

УДК 541.64

СВОЙСТВА ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И N-ИЗОПРОПИЛАКРИАМИДА РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Реут Е.А.[1], Серхачева Н.С.[1], Черникова Е.В.[2], Прокопов Н.И.[1], Плуталова А.В.[2], Лобанова Н.А.[1]

[1] МИРЭА – РТУ, институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

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

E-mail: elliewhy5@gmail.com

Ключевые слова: амфифильные блок-сополимеры, стимулчувствительные полимеры, тритиокарбонаты, НКТР.

На сегодняшний день стимулчувствительные полимеры и сополимеры, по праву относят к приоритетным направлениям полимерной науки. Блок-сополимеры с двойным откликом - это относительно новый класс полимерных материалов, которые могут найти применение в самых разных областях, например, в биомедицине.

В настоящей работе изучали поведение водных дисперсий диблок- и триблок-сополимера, где в качестве одного из боков был выбран термочувствительный полимер - поли(N-изопропилакриламид) (ПНИПАМ) с нижней критической температурой растворения (НКТР) около 32 °С, а в качестве второго блока – pH-чувствительная полиакриловая кислота (ПАК) с pKa = 4.6. Для получения блок-сополимеров был выбран один тип реакций полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации под действием тритиокарбонатов (ТТК) в 1,4-диоксане, инициируемой динитрилом азоизомасляной кислоты. В результате был получен диблок-сополимер ПАК-*блок*-ПНИПАМ с ТТК-группой на конце цепи (M_n ~ 10600, M_w/M_n ~ 1.23) и триблок-сополимер ПНИПАМ-*блок*-ПАК-*блок*-ПНИПАМ с ТТК-группой внутри цепи (M_n ~ 14300, M_w/M_n ~ 1.25).

Так как ПНИПАМ более гидрофобен по сравнению с ПАК, то ожидается, что блок-сополимеры будут формировать частицы с морфологией «ядро-корона», причем роль ядра будет выполнять – ПНИПАМ, а роль короны – ПАК. В этом случае в определенных условиях ПАК может оказывать стабилизирующее действие на частицы. В зависимости от расположения блоков вероятнее всего частицы диблок-сополимера ПАК-*блок*-ПНИПАМ будут напоминать структуру наподобие мицеллы, а частицы триблок-сополимера ПНИПАМ-*блок*-ПАК-*блок*-ПНИПАМ – цветка.

Дисперсный состав водных дисперсий блок-сополимеров изучали методом динамического рассеяния света на лазерном анализаторе ZetasizerNanoZS фирмы «Malvern» (Великобритания). Все дисперсии характеризовались унимодальным распределением частиц по размерам (РЧР). Изучено влияние концентрации и температуры на средний диаметр частиц дисперсий блок-сополимеров, показано, что при концентрации 0.037 ммоль/л диблок-сополимер проявляет НКТР от 30 до 32 °С, т.е. поведение близкое к гомополимеру ПНИПАМ, при температурах < 32 °С наблюдается рост среднего диаметра с 80 на до 1800 нм, а при температурах > 32 °С – резкое уменьшение. В области температур от 15 до 32 °С визуально наблюдали увеличение мутности дисперсий, в остальных исследуемых температурных диапазонах дисперсии сохраняли полную прозрачность. Показано, что при низких значениях температуры чем больше концентрация сополимера, тем выше диаметр, полагаем это связно с тем, что сополимер находится в виде ассоциатов, и что с увеличением концентрации ПАК-*блок*-ПНИПАМ возможна агрегация. Похожее поведение демонстрировал и триблок-сополимер только в другом температурном диапазоне. При концентрации 0.037 ммоль/л ПНИПАМ-*блок*-ПАК-*блок*-ПНИПАМ при температуре от 20 до 25 °С средний диаметр уменьшался с 650 до 130 нм.

Оценена чувствительность блок-сополимеров к измерению pH среды. Для диблок-сополимера при pH > 5: при 40 °С наблюдали фракцию частиц 20-40 нм, при 25 °С - 320 нм, а при 10 °С фракция с диаметром около 1300 нм регистрировалась при любых pH. Для триблок-сополимера размер частиц увеличивался при pH от 5 до 9. При НКТР 25 °С, было замечено резкое уменьшение диаметра с 343 нм до 12 нм, что характерно для индивидуальных частиц. При повышенных значениях pH выше pKa ПАК происходит ионизация и раскрытие цепи ПАК до конформации открытой спирали из-за электростатического отталкивания между заряженными участками. Так размер частиц диблока при 10 °С при переходе от pH 4 до 5 снижается с 1288 нм до 83 нм. Агрегация полимера может быть уменьшена за счет ионной стабилизации блоков ПАК в растворе, что может быть продемонстрировано на примере триблок-сополимера, где по мере увеличения pH, размеры частиц возрастают. Ионизация при высоких значениях pH приводит к образованию более сильных электростатических взаимодействий, которые обуславливают увеличение размеров частиц, и при дальнейшем увеличение pH можно наблюдать индивидуальные частицы. Таким образом показано, что при низких значения pH происходит агрегация ассоциатов, причем для триблок-сополимера при 25 °С, она происходит в узком интервале значение pH.

УДК 66.01

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОСНОВНЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА

Молоканов Г.О., Ржевская Е.В., Слонов А.Л., Тлупов А.Ф., Хаширова С.Ю.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
E-mail: elena.r-1382@mail.ru

Ключевые слова: полиэфирэфиркетон, физико-механические свойства, испытания при высоких температурах испытания при низких температурах.

Синтезированный полиэфирэфиркетон был испытан в интервале температур -65 ÷250°С. Результаты измерения модуля упругости при растяжении, прочности при разрыве, удлинения при разрыве и предела текучести приведены на рисунке 1.

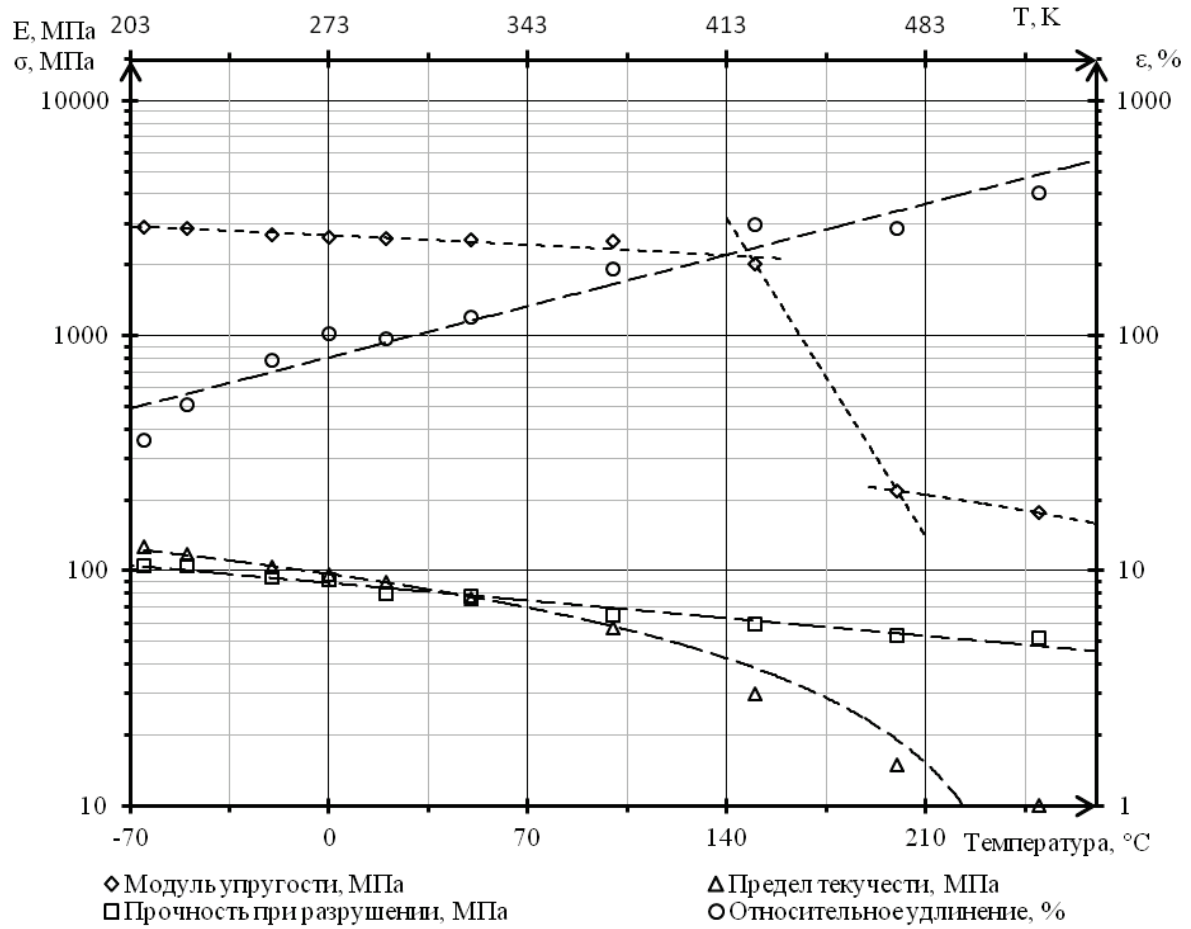


Рисунок 1. Механические свойства ПЭЭК в интервале температур -65 ÷250°С

Из рисунка видно, что в интервале температур -65 ÷150°С, модуль упругости экспоненциально снижается. Аналогичным образом снижается значение прочности при разрушении, причем во всем интервале температур, в то время, как модуль упругости, при температурах выше 150°С резко снижается. Предел текучести, при увеличении температуры, линейно снижается, а относительное удлинение экпоненциально возрастает. Стоит отметить, что нами определена температура стеклования исследуемого полимера ≈ 150°С, что может объяснить изменения функции модуля упругости. Отсутствие экстремумов функций Прочности при разрушении, предела текучести и относительного удлинения, - может свидетельствовать о очень равномерном увеличении пластичности пропорционально с увеличением температуры. Приведенные в рассуждениях закономерности функций графиков аппроксимированы с достоверностью выше 0,95.

Исследуемый материал, в процессе растяжения сильно ориентируется, по-видимому, это и является причиной отсутствия экстремумов у всех функций, кроме функции модуля упругости, и может быть связано с методикой, именно, начального определения модуля упругости.

УДК 544.723.5

ЭЛЕКТРОФОРМОВАННЫЙ КОМПОЗИТНЫЙ ХЕМОСОРБЕНТ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА НА ОСНОВЕ ОКСИДА КАЛЬЦИЯ

Родаев В.В., Разливалова С.С., Васюков В.М.

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина

E-mail:rodaev1980@mail.ru

Ключевые слова: оксид кальция, цирконат кальция, нановолокна, электроформование, структура, сорбционная емкость, механические свойства.

Сжигание ископаемых видов топлива является основной причиной накопления углекислого газа в атмосфере. CO_2 является основным парниковым газом, вызывающим глобальное потепление, которое сопровождается серьезными климатическими изменениями. В 2022 году концентрация CO_2 в атмосфере достигла рекордного уровня, поэтому проблема снижения техногенных выбросов CO_2 в атмосферу становится весьма актуальной.

В настоящее время промышленную очистку выхлопных газовых от CO_2 осуществляют, в основном, при помощи растворов аминов, физических и химических адсорбентов. При этом технология аминовой очистки имеет ряд существенных недостатков: предварительное охлаждение горячих выхлопных газов, высокая энергия регенерации, деградация абсорбента, коррозионная природа растворов аминов. В свою очередь, физические адсорбенты такие, как активированные угли, цеолиты, металлорганические соединения, мезопористые кремнеземные материалы, показывают высокие значения сорбционной емкости по CO_2 при температурах эксплуатационных ниже 100 °C и высоких давлениях. Среди используемых хемосорбентов CO_2 особое место занимает оксид кальция благодаря своей доступности, экологической безопасности, способности обратимо поглощать CO_2 при повышенных температурах и давлениях близких к атмосферному, высоким скоростям карбонизации/декарбонизации и высокой сорбционной емкости. Слабой стороной природного CaO является то, что он значительно и быстро теряет свою способность поглощать CO_2 с увеличением числа циклов карбонизации/декарбонизации из-за интенсивного спекания образующегося $CaCO_3$. В этой связи представляет особый интерес разработка доступных синтетических сорбентов на основе CaO, устойчивых к многоцикловой карбонизации/декарбонизации. Одним из наиболее эффективных способов решения данной задачи является внедрение в матрицу CaO наночастиц инертные к CO_2 соединений с высокой температурой Таммана. Существуют различные способы получения таких композитных хемосорбентов, например, золь-гель метод, соосаждение, пламенный распылительный пиролиз, механическое измельчение и др.

В данной работе композитный наноструктурированный хемосорбент углекислого газа на основе оксида кальция, функционализированный наночастицами цирконата кальция, был впервые получен при помощи метода электроспиннинга путем термообработки при повышенной температуре композитных электроформованных волокон, содержащих ацетилацетонаты кальция и циркония, а также полиакрилонитрил в качестве связующего полимера. Формовочный раствор получали путем растворения полиакрилонитрила и ацетилацетонатов кальция и циркония в диметилформамиде.

Разработанный нановолокнистый композитный высокотемпературный хемосорбент углекислого газа характеризуется средним диаметром филаментов около 160 нм, начальной сорбционной емкостью по CO_2 равной 12,1 ммоль/г, удельной площадью поверхности 79 $м^2$/г, модулем Юнга 520 МПа и твердостью 1,6 МПа. После 50 циклов карбонизации/декарбонизации поглотитель сохраняет сорбционную емкость на достаточно высоком уровне 9,7 ммоль/г благодаря равномерному распределению наночастиц $CaZrO_3$ в нановолокнах CaO. Цирконат кальция образуется при реакции CaO с ZrO_2, который является конечным продуктом разложения ацетилацетоната циркония. Наночастицы $CaZrO_3$ формируют пространственный барьер между соседними наночастицами CaO, тем самым значительно снижая степень их контакта и, следовательно, препятствуют их росту. Ингибирование роста зерен CaO предотвращает высвобождение CaO из реакции карбонизации. Для сравнения, электроформованный хемосорбент, состоящий из нановолокон не функционализированного CaO, имеет большую начальную сорбционную емкость по CO_2 равную 16,4 ммоль/г, но после 50 циклов его сорбционная емкость уменьшается до 6,6 ммоль/г. При этом наблюдается заметная деградация микроструктуры поглотителя.

Обнаружено, что сорбционная емкость изготовленного композитного хемосорбента снижается как с повышением температуры декарбонизации, так и с увеличением концентрации CO_2 в газовом потоке при карбонизации. При этом сорбционная емкость поглотителя более чувствительна к температуре декарбонизации, чем к концентрации CO_2 в газовом потоке на стадии карбонизации.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00119, https://rscf.ru/project/22-29-00119/

УДК 547-31/-39

ВВЕДЕНИЕ ДВУХ ИЗОТОПНЫХ МЕТОК [D+^{13}C] В МОМЕРНОЕ ЗВЕНО КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ ПОДХОД В ИССЛЕДОВАНИИ СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Родыгин К.С., Гырдымова Ю.В.
Санкт-Петербургский государственный университет
E-mail: k.rodygin@spbu.ru

Ключевые слова: ЯМР-спектроскопия, карбид кальция, ^{13}C изотопная метка, дейтерий.

Определение строения органических полимерных молекул является важной задачи современной химии полимеров, т.к. от строения полимерных цепей зависят свойства конечных материалов. Полимерная природа исследуемых объектов значительно затрудняет прямые исследования, например, спектроскопией ЯМР. Как правило, выбор методов исследования не велик, а выводы о строении приходится делать на основании косвенных измерений. Универсальным подходом в исследовании структуры полимерных соединений могла бы стать спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{13}C. Однако, чувствительность данного метода крайне мала (в сравнении со спектроскопией на протонах) в силу низкого природного содержания изотопа ^{13}C в природе. Это приводит к значительному уширению сигналов на спектре и делает анализ спектров затруднительным.

Введение изотопной метки ^{13}C в состав полимерных цепей позволил бы значительно увеличить концентрацию магнитно активных ядер углерода, что привело бы к значительному увеличению интенсивности соответствующих сигналов на спектрах ^{13}C ЯМР. С другой стороны, увеличение интенсивности того или иного сигнала не всегда может предоставить всю необходимую информацию о строении. Введение соседнего магнитно активного ядра, например, такого как дейтрон, приводит к характерному расщеплению сигналов атома углерода, что является прямым и удобным доказательством строения желаемого фрагмента. Несмотря на благоприятную возможность, получение дважды меченых полимеров до сих пор не нашло широкого распространения по причине отсутствия эффективных подходов к их получению.

В настоящей работе предложен подход к получению дважды меченых мономеров – перспективных мономерных звеньев для исследования строения получаемых в дальнейшем полимеров. Предлагаемый подход основан на использовании карбида кальция в качестве источника метки изотопа ^{13}C. Синтез меченого карбида проводится по простой процедуре сплавления металлического кальция и самого дешевого источника углеродной метки – меченого углерода. Источником дейтерия служит дейтерированная вода. Выделяющийся в ходе гидролиза дважды меченый ацетилен может встраиваться в широкий круг используемых мономеров с сохранением обеих меток. На примере анализа спектров ЯМР дважды меченого мономерного звена можно увидеть, что интенсивность ключевых сигналов возрастает в более чем в 100 раз (рисунок 1). В то же время, сам характер сигналов меняется, и вместо синглетов можно наблюдать триплеты триплетов и квинтеты квинтетов, что позволяет получать дополнительную информацию о строении соединения.

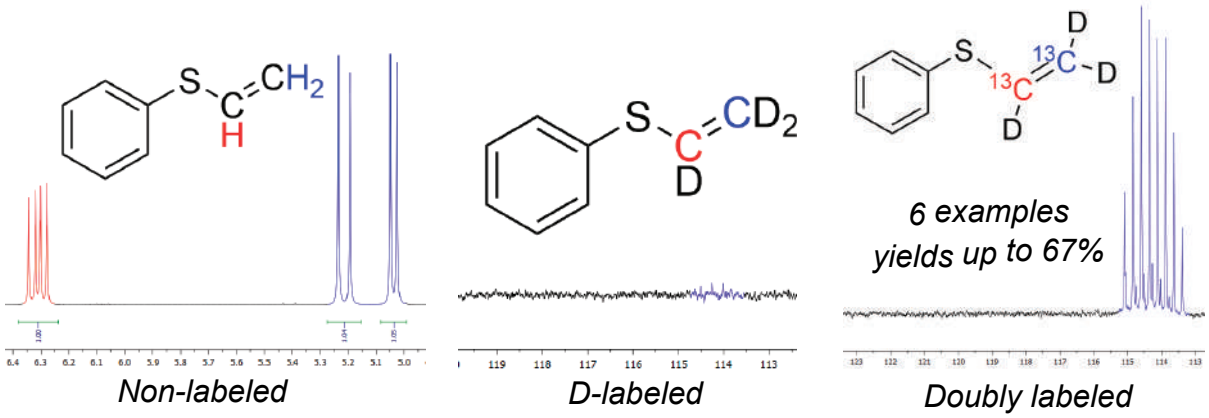


Рисунок 1. Исследование строения дважды меченых соединений методом ЯМР

Благодарность
Авторы благодарят СПбГУ за финансовую поддержку (Pure ID: 94030064).

УДК 54

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ И НАНОЧАСТИЦ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Розанова Ю.В.[1,2], **Мигулин Д.А.**[1], **Мешков И.Б.**[1], **Музафаров А.М.**[1]

[1]*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН*

[2]*Московский физико-технический институт (НИУ)*

E-mail: rozanova@ispm.ru

Ключевые слова: наночастицы серебра, сверхразветвленные полиорганоэтоксисилоксаны, координация и стабилизация, композиты.

Получен и охарактеризован ряд функциональных кремнийорганических полимеров - полиорганоалкоксисилоксанов, обладающих сверхразветвленной молекулярной структурой. Синтезированные полимеры были использованы для стабилизации наночастиц серебра контролируемого размера. Нами были продолжены исследования возможностей применения композитов на основе ряда координационноспособных азотсодержащих полиорганоалкоксилоксановых полимеров, содержащих наночастицы серебра (1-25 нм). Интерес к такого рода функциональным полимерным композитам обусловлен возможностью их использования для функционализации различных материалов и получения на их основе нанокомпозитных покрытий, представляющих практический и научный интересы.

Полученные нанокомпозитные материалы были изучены с помощью ряда современных физико-химических методов. Результаты исследований показали так же наличие у полученных материалов выраженной антибактерицидной активности.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 21-13-00437.

УДК 539.2

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ УПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОСТРАНСТВЕННО-АРМИРОВАННОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ОТКЛОНЕНИЯМИ

Аношкин А.Н., Писарев П.В., Роман К.В.

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

E-mail:kvroman@pstu.ru

Ключевые слова: пространственно-армированный композиционный материал, исследование микроструктуры, геометрическое моделирование, метод локального приближения, эффективные упругие характеристики.

На сегодняшний день полимерные композиционные материалы нашли широкое применение в ответственных конструкциях и узлах авиационной и ракетно-космической техники. Однако слоистые композиты на основе тканых армирующих наполнителей имеют недостаток в виде низкой межслоевой прочности и склонности к расслоению. Решением данной проблемы является применение композитов с пространственно-армированной ортотропной структурой, в которых слои сшиты между собой перпендикулярно плоскости укладки слоев нитей основы и утка.

Недостаток численно-экспериментальных методик прогнозирования эффективных упругих характеристик композиционных материалов с пространственной структурой плетения армирующего каркаса обуславливает интерес к развитию этих методик с использованием существующих методов. Работа посвящена численному прогнозированию эффективных упругих характеристик пространственно-армированных композиционных материалов (ПАКМ) с использованием метода локального приближения.

При разработке геометрической структурной модели представительного объема ПАКМ учитывалась схема армирования текстильного каркаса, а также технологические отклонения формы нитей, возникающие в процессе формования композита. Проведены томографические и микроскопические исследования структуры реальных образцов ПАКМ с последующей статистической обработкой полученных значений геометрических параметров структуры. Учитывались расстояния между нитями, а также форма поперечного сечения нитей и ее изменение по длине (порядка 14 параметров), что является отличительной особенностью от «стандартных» идеализированных моделей, в которых нити армирующего каркаса имеют постоянную площадь поперечного сечения по длине.

Разработан алгоритм построения геометрической модели фрагмента ПАКМ с использованием осредненных параметров структуры в системе автоматизированного проектирования SolidWorks.

Прогнозирование эффективных упругих характеристик ПАКМ выполнялось поэтапно. По соотношениям Чамиса проведен расчет эффективных упругих характеристик пропитанного связующим углеродного волокна. Полученные свойства пропитанного волокна использовались при прогнозировании эффективных упругих характеристик фрагмента композиционного материала. При этом проведено численное решение шести краевых задач на растяжение вдоль координатных осей и при сдвиге в координатных плоскостях методом конечных элементов. В соответствии с методом локального приближения искомые поля напряжений и деформаций в структурных элементах композита рассчитаны на его фрагменте (представительном объеме), содержащем одну характерную ячейку элемента структуры в центре и окруженную одним ближайшим слоем таких же ячеек. В таком случае при деформировании фрагмента в центральной ячейке формируются поля структурных напряжений и деформаций, эквивалентные тем, которые возникают в композиционном материале с бесконечно большим множеством окружающих слоев вследствие локального характера взаимодействия элементов структуры. Далее структурные напряжения и деформации осредняются по центральной ячейке фрагмента с целью определения макроскопических напряжений и деформаций эквивалентных полей, возникающих в однородной среде с эффективными механическими свойствами. По найденным значениям осредненных (макроскопических) напряжений и деформаций вычислены эффективные упругие характеристики композиционного материала.

Полученные с использованием метода локального приближения эффективные упругие характеристики ПАКМ показали отличие от результатов механических испытаний реальных образцов от 5,2% до 6,5% для модулей упругости E_x, E_y и G_{xy}. При этом диапазон разброса свойств не превышает 1,3%.

Таким образом, использование геометрической модели ПАКМ с учетом технологических отклонений параметров структуры в совокупности с численным методом локального приближения позволяет получать комплекс эффективных упругих характеристик с определенной точностью.

Благодарность

Исследование выполнено в Пермском национальном исследовательском политехническом университете при поддержке государственного задания (проект No. FSNM-2023-0006).

УДК 66.081.6-278

ЗАСОРЕНИЕ ПОЛИДЕЦИЛМЕТИЛСИЛОКСАНА ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ АБЭ-ФЕРМЕНТАЦИОННОЙ СМЕСИ: ВЛИЯНИЕ ПЕРФТОРОКИТИЛЬНОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ

Рохманка Т.Н., Грушевенко Е.А., Голубев Г.С.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

E-mail: rokhmankatn@ips.ac.ru

Ключевые слова: засорение, АБЭ-ферментационная смесь, первапорация, полиалкилметилсилоксаны, фторсодержащие полисилоксаны.

Производство биоспиртов является одним из подходов в развитии альтернативной энергетики. Наиболее ценным биоспиртом с точки зрения совместимости с двигателями внутреннего сгорания является 1-бутанол. Перспективным вариантом выделения биоспиртов из ферментационной смеси представляется первапорация. Селективность мембран по биобутанолу является ключевым фактором, влияющим на экономику его выделения из ферментационных смесей. Соответственно, задача по разработке первапорационных мембран на основе полимеров с повышенной селективностью в отношении н-бутанола актуальна. Тем не менее, помимо высокой разделительной способности мембрана должна демонстрировать стабильную работу в процессе первапорации. Серьезной проблемой в процессе непрерывного извлечения биобутанола из ферментационной смеси является загрязнение мембраны, что приводит к снижению ее проницаемости с течением времени. Введение фторсодержащих фрагментов в структуру материала полисилоксановых мембран значительно снижает их засорение компонентами ферментационной смеси и повышает стабильность транспортных свойств мембраны в процессе производства бутанола с применением первапорационого мембранного биореактора. Также при введении производных фтора увеличивается гидрофобность и липофобность поверхности селективного слоя мембраны.

В данной работе были изучены транспортные свойства композиционной мембраны на основе полидецилметилсилоксана (ПДецМС) при разделении реальной АБЭ-ферментационной смеси в процессе вакуумной первапорации до и после непрерывного контакта с ферментационной смесью в течение одного месяца. Показано, что после одного месяца непрерывного контакта с брагой наблюдается засорение поверхности селективного слоя. На основании данных элементного анализа и ИК-спектроскопии была выявлена белковая природа отложений (микроорганизмы, продукты их жизнедеятельности). После засорения селективного слоя мембраны наблюдалось уменьшение контактных углов по воде, н-бутанолу, ацетону и этанолу.

Сравнение транспортных и разделительных свойств мембран до и после месячной экспозиции в браге было изучено при первапорационном разделении реальной АБЭ-ферментационной смеси. Было отмечено, что поток засоренных мембран ниже, чем у свежих. Снижение потока связано с образованием пленки продуктов жизнедеятельности микроорганизмов на поверхности мембраны, что подтверждается данными ИК-спектроскопии. Фактора разделения АБЭ/вода мембраны ПДецМС после засорения снизились, что связано с ростом гидрофильности поверхности селективного слоя. С увеличением температуры разделяемой АБЭ-смеси наблюдалось увеличение потока пермеата. Общее снижение транспортных характеристик мембран при разделении АБЭ-ферментационной смеси говорит о необходимости их модификация для повышения стабильности при долговременном контакте с ферментационной смесью

Так, для решения проблемы засорения селективного слоя нами была проведена химическая модификация ПДецМС: в процессе синтеза от 2 до 50% боковых заместителей были заменены на 1H, 1H, 2H-перфторокт-1ен (ПФО). Для полученных образцов ПФО-ПДецМС была измерена сорбция по целевым компонентам АБЭ-ферментационной смеси. Было показано, что с увеличением содержания атомов фтора в силоксане сорбция ацетона и бутанола уменьшается, а этанола остается постоянной. Введение даже 2% ПФО привело к уменьшению сорбции бутанола в 2 раза в сравнении с исходным ПДецМС. Для оценки влияния ПФО-заместителя на зарастание мембран в АБЭ-ферментационной смеси поверхность селективного слоя данных мембран была приведена в непрерывный контакт с АБЭ-смесью длительностью 1 месяц. Сравнение транспортных и разделительных свойств мембран до и после месячной экспозиции в браге было также изучено при первапорационном разделении реальной АБЭ-ферментационной смеси. Результаты данного исследования будут представлены в докладе.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта 22-79-10332.

УДК 536.6

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МЕТОДА НАНОКАЛОРИМЕТРИИ

Рулев И.И.[1,2], **Мельников А.П.**[2], **Комов Е.В.**[2], **Ахкямова А.Ф.**[1,2,3], **Иванов Д.А.**[1,2,3]
[1]*НИТУ МИСИС*
[2]*Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова*
[3]*ФИЦ ПХФ И МХ РАН*
E-mail: irulev@misis.ru

Ключевые слова: пользовательские интерфейсы, нанокалорметрия, программное обеспечение, атомно-силовая микроскопия, язык программирования Python, высокотехнологичные исследовательские платформы.

На данный момент активно разрабатывается и улучшается широкий спектр аналитических экспресс-методов для физико-химического анализа органических соединений. В данной работе освещается разработка программного обеспечения для исследовательской платформы нанокалориметрии на чипе. Нанокалориметрия представляет собой сверхбыстрый метод анализа, обеспечивающий экспериментальное время менее 100 миллисекунд.

Дальнейшее развитие методов анализа полимерных материалов ставит перед исследователями задачу создания программного обеспечения, которое бы обеспечивало не только высокую точность анализа, но и удобство использования. Пользовательский интерфейс играет важную роль в данном контексте, поскольку он позволяет исследователям легко взаимодействовать с прибором и управлять проводимыми экспериментами.

Одним из основных требований к разрабатываемому программному обеспечению является его интуитивно понятный и простой пользовательский интерфейс. Исследователи должны иметь возможность легко настраивать параметры эксперимента, запускать и останавливать измерения, а также получать и анализировать результаты. Важно, чтобы интерфейс был информативным и отображал не только текущие результаты, но и графические представления данных, такие как кривые нагрева и охлаждения, калориметрические пики и другие характеристики.

Для обеспечения удобного взаимодействия с прибором и анализа полученных данных разрабатываемое программное обеспечение должно предоставлять широкий набор функциональных возможностей. К ним относятся возможность автоматического расчета тепловых эффектов, определения теплоемкости образцов, построение графиков и диаграмм, а также проведение статистического анализа полученных данных.

В итоге, разработка программного обеспечения для сверхбыстрой калориметрии представляет собой сложную и многогранных задачу, требующую учета множества аспектов, начиная от пользовательского интерфейса и функциональности, и заканчивая производительностью и интеграцией с другими методами анализа. Однако, благодаря использованию языка программирования Python и открытых библиотек, разработка такого программного обеспечения становится более доступной и эффективной, позволяя исследователям проводить качественный анализ полимерных материалов с высокой скоростью и точностью.

Благодарность:
Работа выполнена при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» № К1-2022-035.

УДК 541

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВОГО КЛАССА АМФИФИЛЬНЫХ КАРБОСИЛАНОВЫХ ЯНУС-ДЕНДРИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Рыжков А.И.[1], Дроздов Ф.В.[2], Черкаев Г.В.[2], Музафаров А.М.[1,2]

[1] Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

[2] Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

E-mail:ryzhkov@ispm.ru

Ключевые слова: дендримеры, лимонен, гидросилилирование, клик-химия.

Янус-дендримеры представляют собой молекулы, получаемые посредством соединения двух дендронов различных размеров или обладающих различными химическими свойствами, в результате чего образующиеся дендримеры обладают амфифильностью и мультифункциональностью. Благодаря особенностям строения, амфифильные дендримеры способны к самосборке с образованием различных структур, представляющих интерес в качестве систем доставки лекарств.

Целью работы является получение библиотеки амфифильных карбосилановых дендримеров и изучение процесса их самоорганизации.

В качестве базового вещества для получения Янус-дендримеров был выбран природный объект, лимонен, который представляет собой уникальную платформу, позволяющую формировать гидрофобные ветви дендронов, сохраняя при этом полезную функцию – циклогексеновую двойную связь. В публикациях по теме исследования была показана возможность селективного проведения реакции гидросилилирования лимонена, получения аллил-функциональных дендронов различных генераций, и дальнейшая функционализация лимоненовых монодендронов путем введения функциональных групп.

В данной работе представлен метод синтеза аллил-функциональных карбосилановых дендронов различных генераций и их дальнейшая модификация дибутилметилсиланом для формирования гидрофобных дендронов и меркапто-производным метилового эфира триэтиленгликоля для формирования гидрофильных дендронов. Полученные гидрофильные и гидрофобные монодендроны были соединены друг с другом посредством реакции азид-алкинового циклоприсоединения с образованием Янус-дендримера (Рис.1).

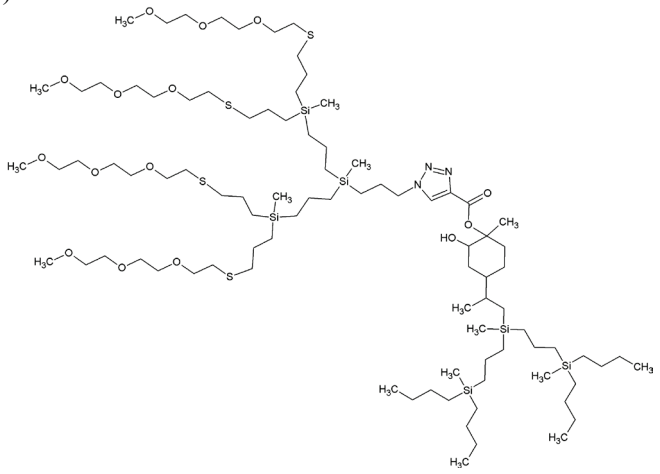


Рисунок 1. Структура карбосиланового Янус-дендримера на основе лимонена.

Благодарность:

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-13-00459).

УДК 691.175.664 + 691.175.2

УЛУЧШЕНИЕ ОГНЕСТОЙКОСТИ И ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИИЗОЦИАНУРАТНЫХ ПЕН ПРИ ПОМОЩИ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ОРГАНОГЛИНЫ CLOISITE 25A

Рябова Д.И., Власов Р.Р., Рябов С.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: dasha.ryabova2017@yandex.ru

Ключевые слова: жёсткая полиизоциануратная пена, наноразмерные добавки, органоглина Cloisite 25A, огнестойкость, прочность на сжатие, морфология ячеистой структуры.

Самым изученным способом получения материалов со значительно улучшенными функциональными свойствами на данный момент является синтез полимерных нанокомпозитов. Композиционные полимеры представляют собой гетерофазную систему, где один компонент представляет полимерную матрицу, а второй - частицы наноразмерного наполнителя, распределены в объеме определенным образом и отделенные границей раздела.

Широкое применение полиуретановые пенопласты нашли как теплоизоляционные материалы в строительной промышленности, производстве бытовой техники и холодильного оборудования, а также при теплоизоляции труб и даже баков космических аппаратов. В силу низкой огнестойкости полиуретановых пен, которые легко подвергаются горению, ведется поиск путей решения данной проблемы. И одним из предложенных решений является применение полиизоциануратных пен, которые являются сополимерами цепочек полиуретана и полиизоцианурата.

Однако и полиизоциануратные пенопласты, имея преимущество в виде высокой огнестойкости, обладают некоторыми недостатками прочностных и других физико-механических характеристик, поэтому новым направлением работ в данной сфере является исследование ПИР пенопластов, модифицированных наноразмерными частицами. Среди огромного числа известных наноразмерных добавок особую известность получили сажа, диоксид титана, углеродные нанотрубки в силу их доказанного положительного влияния на структуру ячеек полимеров и прочностные характеристики. Однако некоторые перспективные добавки остаются до сих пор недостаточно исследованными, например, органоглины, состоящие из пластинчатых частиц глинистого материала монтморрилонита, который в свою очередь, для снижения степени агломерации, модифицирован ПАВ с четвертичными аммониевыми солями и двумя длинными алифатическими цепями.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния небольших количеств органоглины Cloisite 25A на физико-механические, термические и морфологические свойства полученных композиционных ПИР пенопластов.

Исследование морфологических характеристик показало существенное улучшение микроструктуры образцов, выравнивание ячеек по размерам, что в целом наблюдалось в виде уменьшения среднего размера ячеек образцов пен. Изменения в микроячеистой структуре пенопластов оказывают непосредственное влияние на их прочностные свойства, а именно улучшение физико-механических свойств по мере уменьшения среднего размера ячеек, что было доказано проведенными испытаниями на сжатие.

Было показано значительное увеличение огнестойкости композиционных ПИР пен в процессе горения. Отмечалось, что при нахождении в открытом пламени наблюдалась стойкость к возгоранию и быстрое самозатухание, что безусловно является крайне необходимой характеристикой при использовании подобных материалов.

Подводя итоги данного исследования, введение в ПИР матрицу наполнителя Cloisite 25A оказывает крайне благоприятное влияние на функциональные свойства композиционного материала, улучшая важные для дальнейшего использования физико-механические, морфологические и термические свойства.

УДК 54.07

РАЗРАБОТКА И АПРОБИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСА МЕТОДИК ПО ОЦЕНКЕ ПОТРЕБИТЕЛЬСКИХ СВОЙСТВ БАРЬЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ БУМАГИ И КАРТОНА

Гуменникова Е.А., Савельева Н.Д., Барута Д.С., Головина С.С.
Компания Хома
E-mail: saveleva-n@homa.ru

Ключевые слова: гидрофобность, тароупаковка, температура липкости.

Наиболее распространёнными материалами для создания товарной упаковки являются бумага и картон. Для придания бумаге и картону некоторых специфических свойств применяют проклеивающие вещества. К числу проклеивающих веществ относят такие, которые придают тароупаковке барьерные свойства (паро-, газо-, водо-, жиронепроницаемости) – так называемые гидрофобизирующие вещества. К числу гидрофобизирующих проклеивающих материалов относятся: обычная и модифицированная канифоль, парафин, воск, стеараты, силиконы, битум, латекс, синтетические клеи на основе димеров алкилкетенов, квилон и некоторые другие. Эти вещества придают бумаге нужную степень гидрофобности, увеличивают устойчивость к выщипыванию. Поэтому так важно разработать комплекс методик для оценки свойств гидрофобизирующих композиций.

В данной работе исследуются такие потребительские свойства гидрофобизирующих композиций, как влаговпитываемость при одностороннем смачивании по методу Кобба, температура липкости.
На линии потребителя при проведении опытных работ столкнулись с проблемой налипания состава на валы, что неприемлемо и часто служит причиной снижения качества тароупаковки, так как эти посторонние скопления на поверхности валов могут вдавливаться в некоторых местах в бумагу и создавать на ее поверхности отпечатки, пятна и отверстия. Это связано с тем, что температура липкости используемых составов ниже, чем температурные режимы процесса сушки (80˚С). В связи с этим, крайне важно контролировать такой параметр, как температура липкости. Для этого нами был апробирован и внедрен следующий метод. Используя прибор для определения МТП COESFELD MFFT 10, гидрофобизирующую композицию, нанесенную ракелем, обеспечивающим толщину пленки 0,1 мм, высушивают в температурном диапазоне +40˚С + 80˚С в слабом потоке осушенного воздуха. После полного высыхания пленки проводят ватным диском из зоны минимальной температуры в зону большей и отмечают место, в котором происходит налипание ворсинок. Отмечают зону и соответствующую ей температуру - температуру липкости. Стоит отметить, что благодаря использованию данного метода было экспериментально доказано, что использование восковых эмульсий с большей температурой плавления не обязательно будет повышать температуру липкости.

Результаты исследования различных видов восков показали, что наибольшее влияние на температуру липкости оказывает совместимость компонентов в составе и природа воска. При использовании восков с высокой температурой было отмечено расслаивание композиции. Данный метод позволил детально изучить влияние гидрофобизирующих компонентов в составе даже в столь малых количествах (до 5 %) и подобрать наиболее оптимальных состав для внедрения его на линии потребителя.

Для определения влаговпитываемости при одностороннем смачивании по методу Кобба был взят ГОСТ 12605-97. Уникальность использования метода определения влаговпитываемости по методу Кобба состоит в том, что мы можем моделировать процесс нанесения гидрофобизирующих добавок и тем самым, контролируя параметр, $Кобб_{180}$, подобрать оптимальный слой нанесения, количество данных слоев, а также количество восковой добавки. Так, в ходе изучения влияния свойств восковых добавок на гидрофобность покрытий, было выявлено, что избыточное количество (30% от дисперсии и больше) ухудшает барьерные свойства. Оптимальным с точки зрения барьерных свойств является введение в состав композиции восковой эмульсии в количестве 5% от дисперсии.

Понятие о качестве бумажной продукции не является постоянным во времени. Та продукция, которая в какой-то период времени считалась вполне качественной, может оказаться в будущем дефектной в связи с возросшими требованиями потребителей. Разработанный и апробированный комплекс методик позволяет удовлетворить любые потребности заказчика.

УДК 678.021

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТИПА ДИСПЕРСНОЙ СТРУКТУРЫ ФИЛАМЕНТА НА ОСНОВЕ АБС-ПЛАСТИКА ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗДЕЛИЙ

Савицкая Ю.А.

РТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
E-mail:juli.ska@mail.ru

Ключевые слова: дисперсно-наполненный полимерный материал, тип дисперсной структуры, обобщённые параметры, 3D-печать.

В настоящее время во многих сферах жизни используют АБС-пластик – универсальный синтетический полимер, основу которого составляют акрилонитрил, бутадиеновый каучук и стирол. Материал отличается высокой ударопрочностью, эластичностью и износостойкостью и является самым востребованным материалом, используемым в 3D-печати.

Материал применяется в автомобильной промышленности; электрических приборах, таких как холодильники, телевизоры, стиральные машины и т.д.; в качестве строительных материалах: в сантехнике и декоративных плитах; в корпусах телефонов и компьютеров и во многих других областях.

Введение в полимерную матрицу полых стеклянных микросфер позволяет создавать композиты низкой плотности с уникальным комплексом свойств. Эти материалы традиционно широко используются для производства плавучих элементов для глубоководных транспортных средств.

Проектирование дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) может осуществляться с использованием обобщённой модели, основанной на функциональном делении полимерной матрицы на три составляющих: Θ − доля свободной полимерной части для раздвижки частиц в ДНПКМ на среднестатистическое расстояние между ними; В – доля недоступной полимерной части в ДНПКМ при максимальном содержании дисперсного наполнителя; М – доля полимерной части в граничном слое с толщиной δ.

Введение обобщённых параметров ДНПКМ позволило впервые на количественном уровне провести их классификацию по структурному принципу и разделить на четыре основные группы: разбавленные системы (РС); низконаполненные (ННС); средненаполненные (СНС); высоконаполненные (ВНС).

Для расчета обобщенных и приведенных параметров различных типов структур и классификации ДНПКМ необходимо иметь данные по максимальному содержанию частиц наполнителя (параметр φ_m, об. д.). Значение параметра φ_m для различных дисперсных наполнителей и коротких волокон можно оценить по масло- и олигомероемкости, по кривой уплотнения, по насыпной плотности и по пористости.

Цель работы заключается в исследовании влияния типа дисперсной структуры на комплекс физико-механических характеристик изделий на основе дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ), изготовленных методом аддитивных полимерных технологий.

Объектами исследования являлись General ABS POLYLAC® PA-757 (Chimei corporation, Тайвань) в качестве полимерной матрицы и полые стеклянные микросферы МС-ВП-А9 (НПО «Стеклопластик», Россия) в качестве дисперсного наполнителя.

В ходе работы определили с помощью олигомероемкости для полых стеклянных микросфер марки МС-ВП-А9 значение параметра максимального содержания дисперсного наполнителя, значение которого равно 0,63 об. д. Спроектировали (по параметру Θ) и получили ДНПКМ с разными типами дисперсных структур (РС, ННС, СНС-1, СНС-2).

Для получения образцов АБС-пластик сушили в течение 2 часов при 80°С, рассчитали навески для разных типов дисперсных структур (РС, ННС, СНС-1, СНС-2), провели смешение на двухшнековом экструдере LabTech LZ-80 / VS (Labtech Engeneering Co. Ltd., Тайланд) при 220°С, получили филамент на экструдере Scientific (Labtech Engeneering Co. Ltd., Тайланд) и напечатали лопатки типа 5 на 3D-принтере Anyform XL250-G3 High-resolution 3D printer (Total Z, Россия) с $T_{сопла}$=230°С и $T_{стола}$= 110°С, скорость печати 60 мм/с. На универсальной испытательной машине И11М (ООО «ТОЧПРИБОР-КБ») (ГОСТ 11262-2017) со скоростью 50 мм/мин провели физико-механические испытания.

Определено влияние типа дисперсной структуры на комплекс физико-механических характеристик образцов изготовленных методом FFF (FDM) 3D-печати из филамента на основе АБС-пластика и полых стеклянных микросфер с разными типами дисперсных структур.

Установлено, что при переходе от РС к СНС-2 (Θ=0,54 об. д.) с увеличением содержания наполнителя до $\varphi_н$ = 0,28 об. д. наблюдается снижение прочности на ~65%, а относительное удлинение уменьшается на ~83%.

УДК 541.64

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С КУМАРИНОМ В ЭТАНОЛЕ

Сажина Ю.А.[1], Захарова Н.В.[2], Нестерова Н.А.[2]

[1]Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

[2] Институт высокомолекулярных соединений РАН

E-mail: yuliyas_sazhina@mail.ru

Ключевые слова: кумарин, N-винилпирролидон, противовирусное средство.

Перспективным классом высокомолекулярных соединений являются сополимеры N-виниламидов с сомономерами, содержащими различные функциональные группы. Большой интерес в качестве сомономера представляет кумарин, содержащий реакционноспособное лактонное кольцо. Звенья кумарина, входящего в состав сополимера, легко подвергается химическим превращениям, в результате которых может быть получен ряд новых полимерных производных, представляющих практический интерес. Целью данной работы является синтез и физико-химический анализ новых сополимеров на основе N-винилпирролидона с кумарином, которые в свою очередь могут найти применение в медицине, в качестве противовирусных средств.

Получен ряд сополимеров (N-винилпирролидон – Кумарин) с варьируемым составом (от 10 до 44 мол. % кумарина). Синтез проводили в этаноле в присутствии инициатора - динитрила азобисизомасляной кислоты. Строение полученных сополимеров подтверждали ИК-спектроскопией по наличию полосы 1763 $см^{-1}$, соответствующей карбонилу лактонного кольца кумарина. Состав определили функциональным и элементным анализом.

Методом статического и динамического светорассеяния рассчитаны средневесовые молекулярные массы M_w (M_w – от 25 до 179 кДа) и гидродинамические радиусы R_h (R_h – от 4,2 до 5,7 нм) сополимеров в растворе DMSO. Характеристическая вязкость сополимеров [η] ([η] – от 10,5 до 21,01 $см^3/г$) измерена с помощью капиллярного вискозиметра Оствальда в растворе DMSO при 25°C.

УДК 541.64:66.095.26

ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ АМИНОЭФИРОВ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

Сазонов О.О., Панов Н.М., Дулмаев С.Э., Давлетбаева И.М.

Казанский национальный исследовательский технологический университет

E-mail:sazonov.oleg2010@gmail.ru

Ключевые слова: полиуретаны, паропроницаемость, первапорационные мембраны, гиперразветвлённые аминоэфиры борной кислоты.

В последние годы интерес в области химической, фармацевтической и пищевой промышленностях представляют полимерные мембранные материалы, способные к селективному массопереносу. Области применения таких материалов связаны с микрофильтрацией, ультрафильтрацией, диализом, газоразделением и первапорацией. Эти технологии являются энерго- и ресурсосберегающими и решают проблемы традиционных методов разделения веществ. Так, использование мембранной технологии взамен традиционных методов дистилляции и ректификации позволяет существенно снизить затраты на капиталовложения и потребление энергетических ресурсов. Использование мембранных технологий позволяет проводить эффективное разделение азеотропных и близкокипящих смесей, термически нестабильных веществ, проводить очистку воды и концентрирование растворов. Мембраны должны выдерживать режим проведения процесса, быть достаточно прочными, термически и гидролитически устойчивыми и не изменять своих свойств в ходе эксплуатации. Различают плоские, рулонные, патронные, половолоконные виды мембран. Однако, при всём их разнообразии показатели разделения определяются природой используемого селективного слоя. Наиболее развиваемым подходом в разделении близкокипящих полярных жидкостей является использование гидрофильных полимеров в качестве первапорационных мембран.

Одними из перспективных материалов в этом направлении являются полиуретаны, получаемые с использованием аминоэфиров борной кислоты (АЭБК). Использование бороорганических полиолов в синтезе полиуретановых мембран связано с особенностями их химического строения, в том числе, высокой разветвленностью, наличием концевых гидроксильных групп, а также присутствием разделенных в пространстве ионных пар.

Полиуретаны (АЭБК-ПУ), полученные с использованием аминоэфиров борной кислоты были исследованы в качестве паропроницаемых и первапорационных мембранных материалов. Было установлено, что введение аддуктов (ЭМ), синтезированных на основе эпоксидной смолы и моноэтаноламина, в состав АЭБК приводит к трехкратному повышению паропроницаемости полиуретанов, получаемых на их основе. Показано, что такое значительное повышение паропроницаемости обусловлено различиями в макромолекулярной упаковке соответствующих АЭБК и АЭБК-ЭМ. Модификация структуры АЭБК с использованием аддукта ЭМ приводит к значительному уменьшению размеров частиц АЭБК-ЭМ относительно АЭБК. Уменьшение размеров кластеров приводит к разрыхлению их плотной упаковки. Области кластеризации, обусловленные ассоциативными взаимодействиями гидроксильных групп, в совокупности с гидрофильной природой полиоксиэтиленгликоля создают зону, через которую могут проникать молекулы воды. Значения краевых углов смачивания и водопоглощения модифицированных полиуретанов при различном содержании ЭМ в составе АЭБК-ЭМ согласуются с закономерностями изменения коэффициентов паропроницаемости. Так, увеличение паропроницаемости сопровождается уменьшением значений краевых углов смачивания и увеличением водопоглощения АЭБК-ЭМ-ПУ. При низком содержании ЭМ в составе АЭБК-ЭМ основное его воздействие на свойства АЭБК-ЭМ-ПУ обусловлено процессами кластеризации, в результате которых концевые гидроксильные группы АЭБК вступают в ассоциативные взаимодействия, препятствующие образованию свободного пространства в полимерной матрице. Использование аддукта ЭМ для структурирования АЭБК приводит к частичному разрушению ассоциативных взаимодействий. В результате в полиуретановой матрице увеличивается свободное пространство в гидрофильной среде. Увеличение содержания аддукта ЭМ оказывает аддитивное влияние на исследуемые свойства полиуретанов. Однако, с увеличением содержания аддукта ЭМ зависимости перестают быть аддитивными вследствие того, что наряду с разрушением ассоциативных взаимодействий аддукт ЭМ начинает оказывать дополнительное влияние на формирование полимерной сетки. Области кластеризации за счет ассоциативных взаимодействий гидроксильных групп вместе с гидрофильной природой полиоксиэтиленгликоля создают каналы, по которым могут проникать молекулы воды.

Благодарность:

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

УДК 615.461:616-77

ТРОМБОРЕЗИСТЕНТНОСТЬ МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, КОНТАКТИРУЮЩИХ С КРОВЬЮ

Салохединова Р.Р.[1], Новикова С.П.[1], Орлова А.А.[1], Цыганков Ю.М.[1], Сергеев А.А.[1], Афанасьева Е.А.[1], Бокерия Л.А.[1], Голухова Е.З.[1]

[1]НМИЦ сердечно-сосудистой хирургии имени А.Н. Бакулева

E-mail: rrsalokhedinova@bakulev.ru

Ключевые слова: имплантируемые медицинские изделия, тромборезистентность, покрытия.

Медицинские изделия, контактирующие с кровью (протезы кровеносных сосудов, кондуиты, катетеры, протезы клапанов сердца, гемодиализаторы и др.), должны обладать определенным комплексом функциональных свойств, среди которых особо следует выделить тромборезистентность (устойчивость к тромбообразованию). Контакт крови с чужеродным материалом вызывает активацию внутреннего пути свертывания крови, адгезию белков на поверхности материала, адгезию и активацию тромбоцитов, активацию системы комплемента. Выделяют 2 основных направления в решении проблемы повышения гемосовместимости медицинских изделий: создание новых материалов и модифицирование поверхности существующих материалов и изделий, включая иммобилизацию биологически активности веществ, способных влиять на процессы тромбогенеза. В ФГБУ «НМИЦ ССХ им. А.Н.Бакулева» ведутся работы по химическому модифицированию поверхности различных медицинских изделий для кратковременного и длительного контакта с кровью с целью усовершенствования их медико-биологических свойств.

Цель данного исследования – сравнительная оценка тромборезистентности протезов кровеносных сосудов, исходных, ничем не обработанных и с модифицирующим атромбогенным покрытием.

Исследовали протезы кровеносных сосудов из разных синтетических полимерных материалов (полиэфирное волокно, политетрафторэтилен), разных конструкций (тканые, вязаные), ничем не обработанные и с модифицирующим покрытием, разработанным в НМИЦССХ им. А.Н.Бакулева. Покрытие послойно наносили на поверхность изделий, для каждого материала были подобраны свои технологические параметры нанесения покрытия (температура, время). Для придания тромборезистентных свойств использовали альбумин, гепарин, для обеспечения герметичности текстильных образцов использовали желатин. Количество иммобилизованного гепарина на поверхности материалов оценивали на спектрофотометре Shimadzu UV mini – 1240 (Япония) с применением красителя толуидинового синего (Германия). На автоматическом коагулометре ACL TOP 750 (США) исследовали уровни анти-Ха-активности гепарина, АЧТВ, антитромбина. Продолжительность взаимодействия образцов с кровью in vitro составила 90 минут. Тромборезистентность образцов сосудистых протезов оценивали в экспериментах in vitro, ex vivo. Для исследования использовали цельную кровь экспериментального животного - свиньи: нативную и стабилизированную гепарином, время контакта образцов с нативной кровью составляло 1 мин 20 с. В эксперименте ex vivo специально разработанное устройство подключали по типу экстракорпорального артериовенозного шунта в систему кровообращения свиньи, скорость перфузии составляла 200 мл/мин, перед испытанием свинье внутривенно вводили гепарин в количестве 5000 МЕ, время перфузии составляло 10 мин. После контакта с кровью образцы промывали 0,9% раствором NaCl. Количество тромботических масс, осевших на поверхности протезов после контакта с кровью, определяли гравиметрически.

Предложенный нами способ модифицирования поверхности медицинских изделий позволяет добиться формирования на поверхности сосудистых протезов из различных материалов, в том числе инертном гидрофобном материале - политетрафторэтилене антитромбогенного покрытия. На поверхности сосудистых протезов из полиэфирных материалов количество иммобилизованного гепарина в 3,5-4 раза больше, чем на поверхности образцов из политетрафторэтилена. Модифицированные образцы обладали антикоагулянтной активностью (клинически значимое увеличение анти Ха-активности гепарина, удлинение АЧТВ в 3,5-7 раз). После контакта с кровью в экспериментах in vitro, ex vivo количество адгезированных тромботических масс на образцах с модифицирующим покрытием было в 2 раза меньше, чем на исходных, ничем не обработанных материалах.

УДК 677.027.4:547.52:547-327

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КРАШЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ ИЗ МЕТААРАМИДНЫХ ВОЛОКОН

Самсонова К. А.[1], Бахтеева К. Ю.[2], Дянкова Т. Ю.[1]

[1] Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

[2] Представительство в РФ TEXTIMA

E-mail: bluscon@yandex.ru

Ключевые слова: метапараарамидные волокна, крашение, дисперсные красители.

Метаарамидные нити и материалы на их основе находят широкое применение в таких областях, как производство специальной одежды, требующей защиты от воздействий высоких температур, в отделке интерьеров общественных зданий и транспортных средств.

Материалы, изготовленные из метаарамидного волокна Арлана, обладают долговременной термостойкостью, естественной огнезащищенностью (КИ = 34 %), высокими показателями модуля упругости (12–15 ГПа) и влагоемкостью (10–12 %), что позволяет им успешно конкурировать с аналогами и обеспечивает комфортность защитной одежды. Сложности, возникающие при колорировании и отделке, обуславливаются строением макромолекул, сильным межмолекулярным взаимодействием, наличием малого количества доступных реакционноспособных групп, требованиями к сохранению функциональных свойств волокна на уровне исходных материалов, а также естественной окраской от соломенного до желто-коричневого цветов. Нами проведены исследования в области крашения ткани из волокна Арлана с использованием дисперсных красителей в присутствии вспомогательных веществ, способствующих повышению качества окрашенного материала.

В качестве красителя использовали очищенный от примесей дисперсный фиолетовый 2С, отличающийся компактностью, подвижностью и инертностью по отношению к волокнообразующему полимеру.

Исследован характер изотерм сорбции красителя дисперсного фиолетового 2С, в пределах концентраций 1–10 % от массы волокна в присутствии сорастворителя и нейтральной соли в пределах концентраций от 3–10 % от массы волокна. Интенсивность окраски, оценивали по изменению функции Гуревича-Кубелки-Мунка $\Delta F(R)$, которая была рассчитана по коэффициентам отражения R в области максимума поглощения видимого спектра окрашенного образца ткани. Результаты показали, что значение $\Delta F(R)$ достигает максимума при концентрации красителя в растворе 5 % от массы волокна. Полученные изотермы сорбции соответствуют уравнению Генри–Нернста: зависимость интенсивности окраски от концентрации в широком диапазоне концентраций близка к линейной.

Исследована кинетика сорбции красителя дисперсного фиолетового 2С метаарамидным волокном при продолжительности обработки от 10 до 40 минут при постоянном модуле ванны. Выбирание красителя достигает наибольших значений интенсивности окраски после 25 минут обработки в красильной ванне при температуре 100 °С. Крашение образцов ткани производили по периодическому режиму.

По кинетическим кривым выбирания красителя метаарамидным волокном определены параметры половинной сорбции $\tau_{1/2}$. Рассчитанное по величине $\tau_{1/2}$ значение кажущегося коэффициента диффузии составило $7{,}9 \cdot 10^{-10}$ см^2/с для используемого красителя дисперсного фиолетового 2С, что свидетельствует о высокой скорости массопереноса красителя от поверхности элементарных волокон вглубь филаментов нитей в составе ткани.

Устойчивость окраски к мыльно-содовому раствору при 40±2°С определяли по ГОСТ 9733.4-83, к сухому и мокрому трению по ГОСТ 9733.27-83. Полученные показатели соответствуют требованиям и характеризуется 5/4/5; 4 и 4 баллами по пятибалльной школе серых эталонов соответственно. Окрашенные в лабораторных условиях образцы тканей широкой цветовой гаммы отличаются равномерностью окраски и хорошей воспроизводимостью цветности в повторных технологических циклах.

Исследования в области влияния ингредиентов красильного раствора на физико-механические свойства комплексных нитей Арлана, окрашенных дисперсным красителем при различных соотношениях красителя, органического растворителя, воды и нейтральной соли, подтвердили интенсифицирующее действие состава в разработанном процессе. При оценке физико-механических свойств окрашенных нитей в ткани выявлено повышение разрывной нагрузки, которая связана с утолщением нити примерно на 10 %.

Таким образом, исследования показали эффективность использования предлагаемых интенсифицирующих добавок в процессе крашения материалов из метаарамидных волокон по периодическому режиму для получения равномерных, интенсивных, и прочных окрасок. Технология может быть реализована в условиях текстильных отделочных производств по выпуску ниток, пряжи, тканых, трикотажных и нетканых полотен на машинах и аппаратах периодического действия при температурах 100 °С.

УДК 678, 54.03

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ БЛОЧНЫМИ СОПОЛИЭФИР-ПИРРОЛАМИ

Санакоева М.О.[1], Мусаев Ю.И.[2], Мусаева Э.Б.[2], Кожемова К.Р.[2]

[1]Юго-Осетинский Государственный Университет им. А.А. Тибилова

[2]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

E-mail: maradonna.kbr@mail.ru

Ключевые слова: 3-7 модификатор, полибутилентерефталат, поликарбонат, композит, блоксополифениленэфирсульфонпирролоксимат, блоксополифениленэфирсульфонкетонпирролоксимат, поликонденсация, полигетероциклизация.

Разработка способов получения новых полимерных материалов на сегодняшний день является одним из приоритетных направлений научно-технического и инновационного развития промышленности. Создание композиционных материалов, обладающих улучшенным комплексом эксплуатационных физико-механических свойств, напрямую зависит от выбора различных органических модификаторов, применения углеродных волокон и наночастиц, введения природно-минеральных компонентов. Как правило, свойства получаемых полимеров могут быть спрогнозированы выбором исходных мономеров. В настоящее время возрастает производство конструкционных изделий для нужд медицины из поликарбоната. Достоинствами разработанных полимерных материалов, являются: высокая стойкость к агрессивным средам, ударным нагрузкам, низкая теплопроводность, небольшой вес изделий, что выгодно отличает их от материалов, применяемых в медицинских целях: поливинилхлорида, полиэтилена, полипропилена.

Цель работы – разработка модификатора, способствующего стабилизации полимера в условиях повышенных термических нагрузок. Реакциями полигетероциклизации и поликонденсации с учетом особенностей и закономерностей реакций нуклеофильного замещения S_N2 и S_N2_{Ar} были получены ароматические блок-сополифениленфирсульфонпирролоксимат (БСПФЭСПО) и блоксополифениленфирсульфонкетонпирролоксимат (БСПФЭСКПО). Была исследована возможность применения БСПФЭСПО и БСПФЭСКПО в виде модифицирующих добавок к промышленным полимерам. В качестве матрицы композиций использован полибутилентерефталат (ПБТФ) марки D-201 и поликарбонат (ПК) Carbomix 6.

По данным термогравиметрического анализа начало разложения модифицированного полибутилентерефталата намного выше начала разложения промышленного образца без добавок модификатора, причем коксовый остаток модифицированных образцов составил 10% (БСПБТФ/0,5 % ПФЭКСПО), тогда как промышленный образец полностью разложился при температуре 505°С. Область интенсивной потери массы образца чистого ПБТФ лежит в интервале 390-400 ºС, тогда как для образцов с добавками сополимеров порог интенсивной потери массы приходится на 410-415 ºС. С увеличением температуры скорость разложения снижается, и происходит структурирование с сохранением остаточной массы композита. Так, при температурах 450-650°С модифицированный полимер не разлагается полностью и содержит 5-10% от начальной массы. Этот факт позволяет использовать данные композиции в условиях повышенных термических нагрузок.

Введение в ПБТФ БСПФЭСПО и БСПФЭСКПО в зависимости от его содержания (0,5 и 1,0 масс. %) вызывает снижение ПТР композиций, а повышение содержания этих же блоксополимеров в композициях с ПК приводит к увеличению ПТР. Значения ПТР композиции ПБТФ/ БСПФЭСКПО при термостарении незначительно отличаются от исходных значений ПТР, что свидетельствует о хорошей термостабильности полученных композиций. Возрастание значений ПТР наблюдается у композиций ПК/ БСПФЭСПО. Таким образом, разработанный модификатор позволяет регулировать текучесть, вязкость, в частности, увеличивать ПТР, что облегчает процесс переработки полимера.

Введение модификаторов оказывает значительное влияние на физико-механические свойства композитов. При сравнительном изучении данных, было обнаружено, что введение незначительного количества – 0,5 масс. % модификатора БСПФЭСКПО приводит к повышению модуля упругости при растяжении. Ударная вязкость при добавлении модификатора БСПФЭСКПО к ПК с 0,5 и 1 масс. % существенно повышается и имеет максимальное значение 188,48 кДж/м^2 для композиции с меньшей концентрацией модификатора. Предположительно, это происходит благодаря межфазным взаимодействиям модификатора с матрицей полимера. Прочность при разрыве в случае использования в качестве добавки 0,5 масс. % БСПФЭСПО, как к ПБТФ, так и к ПК, также значительно увеличивается, что говорит о преимуществе использования именно малых концентраций модифицирующих добавок.

Таким образом, модификация ПК и ПБТФ разработанными модификаторами - блоксополимерами приводит к увеличению физико-механических характеристик композитов, позволяет повысить технологичность композитного материала, в т.ч. снизить температурные режимы и значительно облегчить процесс его переработки.

УДК 541.64: 539.2

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПРОЧНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С ПЛАСТИЧНОЙ МАТРИЦЕЙ

Точиев Дж.С.[1], Висханов С.С.[2], Сапаев Х.Х.[3]

[1]*Ингушскуий государственный университет*

[2]*Грозненский государственный нефтяной технический университет им. акад. М.Д. Миллионщикова*

[3]*Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова*

e-mail: netaev@yandex.ru

Ключевые слова: полимер, композит, напряжение, пластичность, кратность вытяжки.

Прочность полимерных композитов служит их фундаментальной характеристикой, что определило повышенное внимание к исследованию этой проблемы. Существует несколько моделей, описывающих прочность (напряжение разрушения) полимерных композитов $\sigma_p^к$ как функцию объемного содержания наполнителя $\varphi_н$. Как правило, $\sigma_p^к$ меньше прочности исходного полимера σ_p^n, что часто объясняется низким уровнем межфазной адгезии в них. Для учета этого фактора разработано несколько моделей и простейшей из них является следующее уравнение:

$$\sigma_p^к = \sigma_p^n\left(1 - a\varphi_н^{2/3}\right), \qquad (1)$$

где a – константа, в общем случае зависимая от предполагаемой формы и строения частиц наполнителя в модели композита. Очевидно, что произвольный выбор этой константы в уравнении (1) очень затрудняет или делает невозможным применение указанного уравнения для прогнозирования прочности композитов. Отметим, что параметр $\varphi_н^{2/3}$ учитывает снижение поперечного сечения полимерной матрицы, несущего приложенное напряжение (пересчет объемной величины $\varphi_н$ в плоскостную). Однако, параметр $\varphi_н$ не является единственным фактором, снижающим поперечное сечение матрицы композита (полиамид-6 (ПА-6) обладает предельной деформацией до разрушения ε_p порядка 200 %) наблюдается снижение этого сечения в силу вытяжки полимера, где кратность вытяжки λ_p определяется как $\lambda_p=1+\varepsilon_p$. Учет этого фактора привел к определению истинного напряжения разрушения $\sigma_p^{ист}$ ($\sigma_p^{ист}=\lambda_p\sigma_p$), где σ_p – номинальное (рассчитанное по исходному поперечному сечению образца) напряжение разрушения. С учетом этих факторов уравнение (1) можно модифицировать так:

$$\sigma_p^к = \sigma_p^n\left(1 - \lambda_p\varphi_н^{2/3}\right). \qquad (2)$$

На рисунке 1 приведено сравнение рассчитанной по уравнению (2) и полученных экспериментально зависимостей $\sigma_p^к$ от массового содержания наполнителя $W_н$ для композитов ПА-6/вермикулит (ПА-6/В) и ПА/перлит (ПА-6/П). Как можно видеть, получено их хорошее соответствие (среднее расхождение ~ 5 %).

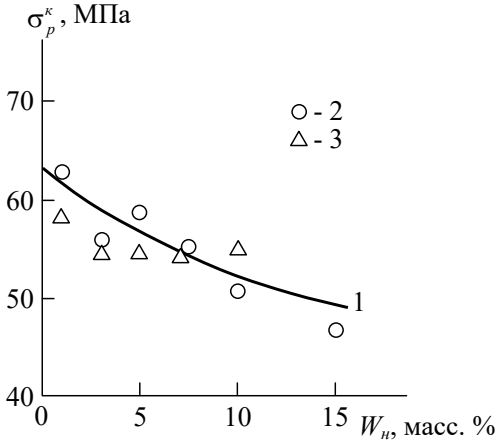


Рисунок 1. Сравнение рассчитанных согласно уравнению (2) (1) и полученных экспериментально зависимостей $\sigma_p^к(W_н)$ для композитов ПА-6/В (2) и ПА-6/П (3)

УДК 541.64: 539.2

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕАЛИЗАЦИИ МИКРОМЕХАНИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Точиев Дж.С.[1], Висханов С.С.[2], Сапаев Х.Х.[3]

[1]*Ингушскуий государственный университет*

[2]*Грозненский государственный нефтяной технический университет им. акад. М.Д. Миллионщикова*

[3]*Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова*

E-mail: netaev@yandex.ru

Ключевые слова: полимер, композит, деформация, напряжение, модуль упругости, микромеханическая модель.

Как хорошо известно, введение наполнителя в полимерную матрицу часто имеет своей целью повышение модуля упругости (жесткости) полимерных композитов по сравнению с матричным полимером. Важность этого метода предопределила появление большого числа микромеханических моделей, количественно описывающих этот эффект. Наиболее простыми из них являются модели для двухфазных материалов с параллельным и последовательным построением фазы наполнения. Для этих построений модуль упругости полимерного композита $E_к$ с объемным содержанием наполнителя $\varphi_н$ описывается следующими уравнениями, соответственно:

$$E_к = E_н\varphi_н + E_м(1-\varphi_н) \quad (1)$$

и

$$E_к = \frac{E_н E_м}{E_н(1-\varphi_н)+E_м\varphi_н} \quad (2)$$

где $E_н$ и $E_м$ – модули упругости наполнителя и полимерной матрицы, соответственно.

Для выяснения физических основ реализации уравнений (1) и (2) в качестве экспериментальных данных использованы величины $E_к$ для трех композитов на основе полиамида-6 (ПА-6), содержащих $W_н$=1-10 масс. % минеральных наполнителей: вермикулита (ПА-6/В), диатомида (ПА-6/Д) и перлита (ПА-6/П).

На рисунке 1 приведено сравнение теоретического расчета согласно уравнениям (1) и (2) и экспериментальных кривых $E_к(W_н)$ для трех указанных серий композитов, из которых следует, что зависимость $E_к(W_н)$ для ПА-6/П соответствует параллельной модели, а для ПА-6/В и ПА-6/Д – последовательной. Рассмотрим физические факторы, определяющие это различие. Параллельная модель (уравнение (1)) предполагает однородную деформацию ε в обеих фазах, а последовательная – однородное напряжение σ. Поскольку величина $E_н$ существенно выше $E_м$, то для реализации однородной деформации (ε=σ/E) в высокомодульной фазе наполнителя требуется приложенное к ней достаточно высокое механическое напряжение, т.е. эффективный перенос этого напряжения от полимерной матрицы к наполнителю или достаточно сильные межфазные связи. Это требование выполняется для ПА-6/П, тогда как ПА-6/В и ПА-6/Д отличает сильное трение между фазами при отсутствии межфазных связей.

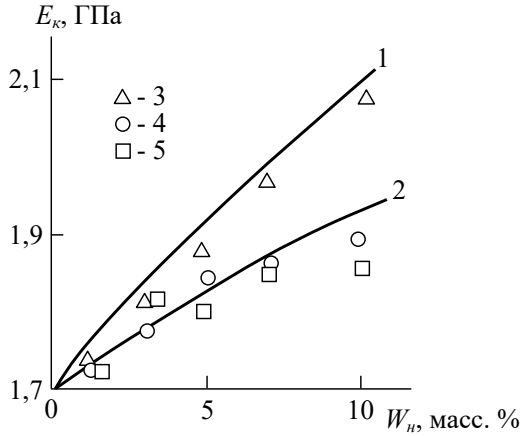


Рисунок 1. Сравнение рассчитанных согласно уравнениям (1) (1) и (2) (2) и полученных экспериментально для композитов ПА-6/П (3), ПА-6/В (4) и ПА-6/Д (5) зависимостей $E_к(W_н)$

УДК 621.9-114

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТЕКЛОПЛАСТИКОВЫХ ИЗДЕЛИЙ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ

САХАПОВА Т.С., ИГНАТОВ А.В.
МГТУ им. Н.Э. Баумана
E-mail: sakhapovats@student.bmstu.ru

Ключевые слова: технология, технологический процесс, стеклопластик, полимерные емкости, инновационный технологический процесс.

Создание сложнопрофильных стеклопластиковых изделий подразумевает под собой сложный технологический процесс, который может включать разные способы формирования конструкции. К основным методам изготовления стеклопластиковых изделий относятся: ручное формование, автоматическая укладка ленты (ATL, AFP), напыление, намотка, пултрузия, пропитка под давлением (RTM), вакуумная инфузия (RFI), аддитивные технологии. На рисунке 1 представлена схема выбора технологического процесса в зависимости от конструкции стеклопластиковых изделий.

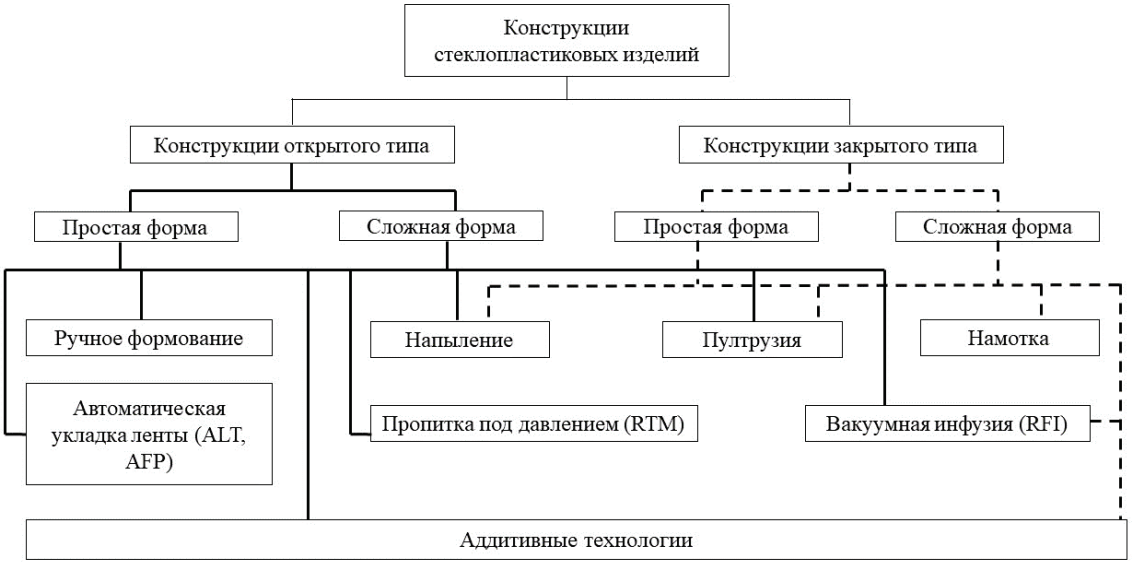


Рис. *1*. Схема группировки технологических методов изготовления стеклопластиковых конструкций в зависимости от типа конструкции получаемого изделия

Для сложнопрофильных монолитных конструкций закрытого типа можно применять такие методы, как напыление, пултрузию, намотку, вакуумную инфузию и аддитивные технологии, но с учетом ряда ограничений ни один из предложенных способов не подходит для изготовления сложнопрофильного монолитного бака из стеклопластика. Исходя из выявленных потребностей создания нового способа изготовления стеклопластиковых изделий для реализации резервуара из стеклопластика сложной формы, предлагается инновационное технологическое оборудование для формирования сложнопрофильного бака. Данный способ изготовления емкостей позволит снизить трудоемкость и себестоимость изготовления резервуаров, позволит повысить эксплуатационные характеристики емкостей за счет применения полимерного материала с высокими прочностными показателями, а также обеспечит быструю переналадку оборудования под другой типоразмер емкостей путем быстрой механической настройки оснастки без изменения технологии производства.

Инновационное технологическое оборудование будет включать несколько основных узлов: оборудование для производства стеклоткани, приспособление, в которое будет закреплен корпус бака, устройство нанесение клеевого состава, устройство полимеризации. Данный технологический процесс будет применяться для резервуаров больших размеров с монолитной стенкой для перевозки химических сред при тяжелых условиях эксплуатации (зоны добычи полезных ископаемых, труднопроходимые места нашей страны и т.д.). Принцип будет заключаться в одновременном формировании емкости сложного профиля путем намотки стеклоткани на вращающийся корпус бака, пропитки клеевым составом нескольких слоев намотки и отверждение клея в процессе намотки. При этом стеклоткань будет формироваться в установке тканеобразования.

УДК 677.467

ТЕРМОХРОМНАЯ ПЕЧАТЬ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кулешова А.Ю., Сашина Е.С.
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
E-mail:e.sashina@mail.ru

Ключевые слова: термохромный краситель, шелкотрафаретная печать, печатная краска, координаты цвета, температура цветового перехода.

В нашей работе изучены свойства термохромных красителей, обладающих способностью обесцвечиваться или изменять собственный цвет в зависимости от изменения температуры. Текстиль с термохромными свойствами незаменим в профессиональной одежде для индикации температуры, а также привлекателен в повседневной жизни или в авторских изделиях.

Для колорирования текстиля наиболее удобными являются лейкокрасители, сочетаемые с протонодонорами в среде с температурой плавления, обеспечивающей желаемую точку цветового перехода. На готовый текстильный материал термохромные краски наносят с помощью технологии шелкотрафаретной печати. Особенность техники заключается в возможности применения широкого диапазона печатных красок на различных связующих, а также использовании любых материалов основы. Шелкография позволяет наносить на запечатываемый материал красочные слои различной толщины, которая зависит от структуры сетки, используемой в качестве формы. Регулируемая толщина слоя позволяет менять интенсивность окраски, а также использовать кроющие краски на основе другого цвета.

Капсулированные термохромные красители не имеют сродства к волокну и не проникают в его структуру, поэтому фиксируются на поверхности текстильного материала за счет связующего, образующего прочную окрашенную пленку на стадии термофиксации. Доля действующего вещества, как правило, составляет от пяти до тридцати процентов от общей массы печатной краски, в зависимости от желаемой интенсивности цветового оттенка.

Одностадийная технология включает печатание, сушку, прогрев ткани для обеспечения взаимодействия между связующим и волокном, промывку и сушку термической обработки сухим горячим воздухом при температуре не более 140-160°С в течение 2-4 мин. Качество напечатанных пигментами текстильных материалов в первую очередь зависит от используемых печатных составов, основными компонентами которых, кроме пигмента, являются связующее вещество (пленкообразующий компонент), фиксатор (сеткообразующий компонент), мягчитель, эмульгатор, загуститель.

В результате проведенных исследований выявлено, что оптимальные потребительские свойства и устойчивость окраски к трению, стирке и свету при нанесении печатного рисунка на хлопчатобумажную и смесовую трикотажную ткань показал следующий состав печатной краски:
краситель термохромный 0,3-0,4 ч.;
связующее Helizarin Binder (BASF) 1,2 ч.;
карбамол ЦЭМ 0,4 ч.;
мягчитель глицерин 0,2 ч.;
загустка Tanaprint MAXX (Tanatex Chemicals) 8 ч.;
сшивающий агент хлорид магния (5% раствор) 0,2 ч.

Цветовые характеристики термохромного текстиля могут изменяться с различной скоростью в режимах нагрев-охлаждение, что определяется как составом термохромной композиции, так и составом и теплоемкостью текстильного материала. При этом разница температур точки перехода в режимах нагрев-охлаждение зависит от того, как долго материал аккумулирует тепло, сохраняя фазовое состояние термохромной композиции. Площадь петли на зависимости координат цвета в режимах нагрев-охлаждение характеризует энергию, теряемую в образце за один цикл, которая идет, в конечном счёте, на нагревание полимерного образца.

Установлено, что нанесение рисунка методом печати не приводит к существенному различию температур цветового перехода в режимах нагрев – охлаждение, обычно не более 2-4^{o}С, что связано с малой толщиной слоя печатной краски (0,2-0,5 мм).

УДК 541.64

СИНТЕЗ ПОЛИ(D, L-ЛАКТИДА) С КОНТРОЛИРУЕМОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ И ТИПОМ КОНЦЕВЫХ ГРУПП

Атаманова А.А.[1,2], Алексанян М.М.[3], Седуш Н. Г.[2,4].

[1] Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет»

[2] Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

[3]Российский научный центр хирургии им. акад. Б.В. Петровского

[4]НИЦ «Курчатовский институт»

E-mail: nsedush@gmail.com

Ключевые слова: полилактид, молекулярная масса, карбоксильные концевые группы.

Полилактид и его сополимеры широко используются в медицине для создания биоразлагаемых имплантатов для хирургии, скаффолдов для регенеративной медицины, систем адресной доставки и пролонгированного высвобождения лекарств. Решение различных задач требует получения биосовместимых полимеров с заранее заданными свойствами и скоростью деградации. Одним из эффективных инструментов регулирования кинетики разложения полилактида является варьирование молекулярной массы и вида концевых групп. Полилактиды с карбоксильными (COOH) концевыми группами демонстрируют более активное влагопоглощение и более быструю деградацию, чем полимеры с OH-группам. Поэтому актуальной задачей является разработка методов синтеза полилактида с контролируемой молекулярной массой и типом концевых групп.

В настоящей работе для регулирования молекулярной массы поли(D,L-лактида)-OH предложено использовать различную концентрацию активатора 1,12-додекандиола на стадии полимеризации с раскрытием цикла. Синтез проводили в расплаве при температуре 160 °C в течение 3 часов, в качестве катализатора использовали 2-этилгексаноат олова. Показано, что варьирование концентрации 1,12-додекандиола обеспечивает возможность получения поли(D,L-лактида) с заранее заданной молекулярной массой в диапазоне от 5000 до 143000 Да. При этом полимеры характеризуются умеренным индексом полидисперсности и низкой концентрацией непрореагировавшего мономера, что важно для последующего применения в биомедицине.

Для синтеза поли(D,L-лактида)-COOH с карбоксильными концевыми группами эффективным активатором была L-молочная кислота. Методом спектрофотометрии с использованием чувствительного к COOH-группам буферного раствора родамина 6G определена концентрация COOH-групп в полимерах. Показано, что поли(D,L-лактид)-COOH содержит в 10 раз более высокую концентрацию COOH-групп, чем поли(D,L-лактид)-OH. Кроме того, как и при использовании 1,12-додекандиола наблюдалось снижение молекулярной массы полимеров при возрастании концентрации L-молочной кислоты в реакционной смеси.

Таким образом, методом полимеризации с раскрытием цикла получены биоразлагаемые полимеры на основе D,L-лактида с контролируемой молекулярной массой от 5 до 143 кДа, имеющие заданные концевые группы.

Благодарность:
Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение № 075-15-2023-324).

УДК 615.47

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Селякова Д.Ю., Москалюк О.А., Морозкина С.Н.
Балтийский федеральный университет им. И.Канта
Email: seliakova.smartex@yandex.ru

Ключевые слова: больничный текстиль, антибактериальная активность, внутрибольничные инфекции, оценка, методы.

Внутрибольничные инфекции (нозокомиальные, ВБИ) – заболевания микробного происхождения, поражающие больного при его госпитализации или посещении лечебного учреждения. ВБИ вызывают примерно 100 000 смертей ежегодно и по-прежнему являются серьезной проблемой здравоохранения. Главной причиной нозокомиальных инфекций является группа бактерий ESKAPE, которая представляет 6 особенно вирулентных патогенов, не поддающихся действию широко используемых антибиотиков и имеющих возрастающую резистентность к нескольким группам антибиотиков сразу. Данные бактерии вызывают множество опасных заболеваний (пневмонию, менингит, урогенитальные инфекции, сепсис и др.), особую угрозу они представляют для людей с ослабленным иммунитетом.

Основным источником инфекций являются зараженные бактериями ткани в больницах. Патогены могут задерживаться в постельном белье, хирургических халатах, ковриках для обуви и другом текстиле. Таким образом, среди способов борьбы с ВБИ выделяют методы придания бактерицидных свойств материалам и нанесения антибактериальных препаратов на ткани.

Проблема поиска путей эффективной защиты текстиля от микробиологических повреждений всегда была и остается актуальной. Это в полной мере касается и защиты хлопчатобумажного бельевого трикотажа, который непосредственно контактирует с телом человека и является чувствительным одновременно к действию целлюлозоразрушительных и патогенных видов микроорганизмов. Для заключительной отделки текстильных материалов используют в основном кремнийорганические, фторорганические, карбамоильные, тиосульфонатные препараты. Также для данной цели исследуют применение наночастиц металлов, например, меди или серебра. Однако, существующие исследования пока не позволяют решить проблему нозокомиальных болезней ввиду высокой скорости передачи инфекций, формирующейся резистентности у бактерий, недолговечности антибактериальных покрытий, поэтому поиск решений активно продолжается.

В процессе проведения исследований и эксплуатации готовых материалов для оценки эффективности противомикробных свойств необходимо проводить ряд испытаний. Например, для изучения механических свойств ткани подвергают солнечной радиации и наблюдают за снижением разрывной нагрузки. В ходе оценки антибактериальной активности текстиля часто используется стандартный метод исследования чувствительности микроорганизмов к действию антибиотиков и антисептиков на твердых питательных средах (диффузионный метод бумажных дисков). Данный тест проводится в соответствии с межгосударственным стандартом и может быть модифицирован. Метод основан на диффузии антисептика в толщу агара и образовании зон ингибиции, которые сравнивают с таковыми зонами контрольных образцов. Для оценки стойкости антибактериального эффекта зоны ингибиции определяют у обработанных образцов до и после 10 циклов промывки, имитирующих циклы стирки в обычных условиях эксплуатации изделия.

В ходе данной работы были изучены подходы к анализу противомикробного действия текстиля. Рассмотрен тест AATCC 100, который обеспечивает количественную оценку бактерицидной и бактериостатической активности тканевого материала в течение 24-часового периода контакта с тестируемыми бактериями. Также изучен тест AATCC 147, способный оценить остаточную антибактериальную активность после многократных промываний (стирок).

Благодарность
Данное исследование было поддержано из средств программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» БФУ им. И. Канта.

УДК 538.951

ВЛИЯНИЕ НАНОВКЛЮЧЕНИЙ НА МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ МОДУЛИ УПРУГОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Семенов А.А., Конюх Д.А., Бельтюков Я.М.
ФТИ им. А.Ф. Иоффе
E-mail: Aleksandr.Semenov@mail.ioffe.ru

Ключевые слова: модули упругости, нанокомпозиты, полимерные материалы, аморфные полимеры.

Все большую популярность в промышленности приобретают композитные полимерные материалы. Известно, что добавление наночастиц в полимерную матрицу даже в небольших концентрациях может приводить к значительным изменениям макроскопических упругих свойств получившегося композитного материала. Также, при механической переработке полимерных материалов, для уменьшения эффекта деградации и улучшения их макроскопических свойств, в полимерную матрицу добавляются включения из других материалов. Это вызывает значительный интерес к исследованию зависимости упругих модулей композитных материалов от характеристик исходной полимерной матрицы и нановключений, как для первично созданных композитов, так и для вторичных материалов с наличием нановключений.

Большой популярностью в промышленности и, соответственно, при дальнейшей переработке, обладают аморфные полимерные материалы. В частности, такими материалами являются полистирол (PS) и полиметилметакрилат (PMMA), которые широко используются в упаковке продуктов, строительстве, технике и других сферах. Такие материалы обладают пространственно-неоднородными микроскопическими упругими свойствами из-за их неупорядоченной структуры. При этом, в данных материалах, размер нановключений может быть сопоставим с масштабом неоднородности матрицы, что приводит к неприменимости классических подходов изучающих однородные среды и необходимости учета влияния неоднородности среды на границах раздела аморфной матрицы и включений.

Для описания композитных материалов с аморфной матрицей мы разработали теоретический метод построенный на методе случайных матриц, с помощью которого можно изучать пространственное распределение упругого контраста аморфной матрицы вблизи нановключений. Данный подход позволил применить методы конечных элементов для численного расчета пространственного распределения локального упругого контраста и макроскопических упругих свойств изучаемых нанокомпозитов. Мы рассмотрели численную модель нанокомпозита с аморфной матрицей, для каждой конфигурации которой мы находили распределение локального упругого контраста. В качестве модели композита рассматривалась периодическая структура из ячеек аморфного полимерного материала со сферическим включением, расположенными в центре такой ячейки. Результаты показали, что вокруг нановключения образуется область, в которой упругие модули существенно превосходят соответствующие объемные значения. Полученное распределение упругого контраста в пространстве позволило применить классическую теорию упругости для нахождения зависимости макроскопических эффективных упругих модулей объемного сжатия K и модуля сдвига G рассматриваемого нанокомпозитного материала, в зависимости от радиуса наночастицы.

Было показано, что в среде с отсутствием беспорядка, макроскопические модули упругости композита полностью соответствуют значениям модулей посчитанных с помощью классических уравнений Мори-Танака. Однако в среде с беспорядком, значения упругих модулей композита становятся существенно превосходящими предсказания теории Мори-Танака, что происходит за счет эффективного увеличения радиуса нановключений на величину порядка масштаба неаффинных деформаций. Также, было показано, что влияние частиц на эффективные модули упругости композита существенно растет при уменьшении размеров включений до размеров, сравнимых с масштабом неоднородности среды, при той же объемной доле включений, что находится в согласии с экспериментальными данными.

Благодарность:
Авторы благодарят Российский Научный Фонд за финансовую поддержку (грант № 22-72-10083).

УДК 549.517.2 + 547.16

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРЕДКЕРАМИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ И ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ

Семенов А.В.[1], Юрков Г.Ю.[1], Солодилов В.И. [1], Щербакова Г.И.[2], Похоренко А.С.[2]

[1] ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

[2] Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений

E-mail: cemen9856@gmail.com

Ключевые слова: предкерамические полимеры, органоалюмоксановые олигомеры, феррит кобальта, оксалата железа (II), магнитные наночастицы, рентгеновская дифракция, месбауэровская спектроскопия.

Традиционным способом стабилизации железосодержащих наночастиц является их введение в матрицы различных типов. В данной работе в качестве матрицы были выбраны предкерамические поли(олиго)меры: поликарбосилан (ПКС) и органоалюмоксан. Работа направлена на изучение магнитных композиционных материалов карбидного и оксидного составов, на основе керамики и железосодержащих наночастиц. Исследовано влияние условий трансформации керамообразующих поли(олиго)меров на магнитные свойства композиций. Ожидается, что у таких материалов будет множество потенциальных применений, в том числе в решении задач электромагнитной совместимости.

Химический состав композиции, синтезированной путем разложения оксалата железа (II) в ПКС контролировали условиями трансформации ПКС в керамическую матрицу, карбидокремниевого состава. Полученная композиция разделена на четыре части. Первую часть, оставляли без изменений, как объект сравнения. Остальные три прокаливали (отжигали): при 800°С 2 часа на воздухе; при 800°С 2 часа в атмосфере аргона; последняя часть композита прокаливалась при той же температуре вначале в аргоне, а затем на воздухе, что позволило зафиксировать изменение состава и свойств композиции при эксплуатации в окислительной среде.

Средний размер железосодержащих наночастиц определен при помощи просвечивающей электронной микроскопии и составил 5 - 30 нм. После прокаливания средний размер наночастиц уменьшался. Для определения состава образцов использовали метод рентгеновской дифракции. Полевая зависимость намагниченности M(H), измеренная при комнатной температуре свидетельствует о различии в поведении образцов перед отжигом и после. Исходный образец проявлял парамагнитные свойства. Прокаленным образцам характерно ферромагнитное поведение. Результаты изучения зависимости намагниченности M(H) от величины магнитного поля хорошо согласуются с результатами, полученными при исследовании методом мессбауэровской спектроскопии.

Отжиг в аргоне, увеличивает остаточную намагниченность композитов, о чем свидетельствует большая площадь петли гистерезиса. Показано, что спектры ЭМР чувствительны к структурным изменениям. Спекание в аргоне приводит к восстановлению соединений железа. Для полного окисления железа до оксидов требуется как минимум две процедуры спекания, например, спекание в аргоне с последующим спеканием на воздухе.

В данный момент ведется работа по синтезу и исследованию ПКМ оксидного состава на основе органоалюмоксановых олигомеров и феррита кобальта. На базе нестабильных химически активных органических соединений алюминия сотрудниками ГНИИХТЭОС разработан метод синтеза гидролитически устойчивых в атмосфере воздуха хелатированных алкоксиалюмоксановых олигомеров (ХААО), которые обладают керамообразующими свойствами и являются предшественниками микрокристаллической оксидной керамики корундового состава. Отсутствие связи Al—C в ХААО снижает их реакционную способность по отношению к кислороду и влаге воздуха и позволяет работать с ними в атмосфере воздуха, а не только в инертной атмосфере, что значительно упрощает процесс получения ПКМ с керамической матрицей корундового состава.

Благодарность:
Авторы выражают благодарность Кокшарову Ю.А. и Панкратову Д.А. за помощь в исследованиях.

УДК 539.3, 519.62, 616.13

ПРОЕКТИРОВАНИЕ И РАСЧЕТ САМОРАСШИРЯЕМОГО ПОЛИМЕРНОГО ПРОТЕЗА АОРТЫ ПРИ БОЛЬШИХ ПЕРЕМЕЩЕНИЯХ

Крупнин А.Е.[1], Семенов Л.И.[2], Сорокин Ф.Д.[2], Брешенков Д.Г.[3], Чарчян Э.Р.[3]

[1] Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

[2] МГТУ им. Н.Э. Баумана

[3] РНЦХ им. акад. Б.В. Петровского

E-mail: leo.semenov1980@gmail.com

Ключевые слова: расслоение аорты, гибридный протез аорты, нелинейная механика стержней, полилактид, метод конечных элементов.

Расслоение аорты – тяжелая и распространенная патология сердечно-сосудистой системы, которая характеризуется значительной протяженностью и требует обширных реконструктивных вмешательств. В то же время замена всей аорты имеет высокую травматичность, что исключает применение данного вида реконструкции во многих случаях. Одной из методик лечения пациентов с расслоением аорты является операция Frozen Elephant Trunk с использованием гибридного протеза аорты. Однако, большинство доступных стент-графтов и гибридных протезов, изготовленных из нитинола, обладают недостатками, одним из которых является избыточная радиальная жесткость изделия, приводящая к расслоению интимы по дистальному краю и прогрессированию расслоения. Применение биоразлагаемых биосовместимых полимерных материалов и изменение дизайна конструкции гибридных протезов может решить эту проблему.

В данной работе проведен расчет конструкции саморасширяемого протеза аорты из полилактида. Использованы тензорные уравнения нелинейной механики стержней. Учтена симметрия конструкции. Построены зависимости радиальной жесткости при кримпинге (обжатии) от следующих геометрических параметров протеза: диаметр сечения, высота кольцевого элемента, количество стержневых элементов. Построены эпюры изгибающих и крутящих моментов, определены эквивалентные по Мизесу напряжения. Исследовано влияние начального диаметра протеза на величины радиальной силы и эквивалентных напряжений при кримпинге. Проведена энергетическая проверка полученного решения. Аналогичная геометрически нелинейная задача была решена в конечно-элементном комплексе ANSYS. Сопоставлены результаты аналитического и численного решений. Обсуждаются перспективы использования тензорных уравнений нелинейной механики стержней для оптимизации конструкции гибридного протеза аорты, изготовленного из биоразлагаемых биосовместимых полимерных материалов.

УДК 620.17

НЕЛИНЕЙНО-УПРУГИЕ СВОЙСТВА ПОЛИСТИРОЛА И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Семенова И.В.[1], Белашов А.В.[1], Жихорева А.А.[1], Москалюк О.А.[2], Бельтюков Я.М.[1]

[1] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе

[2] Балтийский федеральный университет им. И. Канта

E-mail: irina.semenova@mail.ioffe.ru

Ключевые слова: полистирол, нанокомпозиты, аллотропные формы углерода, бинарные смеси, нелинейные модули упругости.

Полимерные нанокомпозитные материалы находят в настоящее время все более широкое применение в таких областях промышленности, как авиа- и автомобилестроение, где они подвергаются разнообразным динамическим нагрузкам. При этом для корректного предсказания работоспособности материалов при таких нагрузках становится необходимым учет их нелинейно-упругих свойств. Многие аморфные полимеры, такие как, например, полистирол, полиметилметакрилат, поликарбонат обладают ярко выраженными нелинейно-упругими свойствами. Нанокомпозиты на их основе также демонстрируют нелинейно-упругие свойства, но при этом могут иметь отличные от матрицы физико-механические параметры.

Для описания упругих свойств материалов используется набор параметров – модулей упругости, являющихся коэффициентами в степенном разложении потенциальной энергии по инвариантам тензора деформации. При этом в линейном приближении зависимость напряжений от деформаций описывается набором из двух модулей упругости 2-го порядка (например, модулем Юнга E и коэффициентом Пуассона ν, или модулями Ламе λ и μ), а для описания нелинейных свойств используется набор модулей упругости 3-го порядка (например, модулей Мурнагана l,m,n). Для экспериментального исследования нелинейно-упругих свойств материалов и определения их нелинейно-упругих модулей чаще всего используется акустоупругий эффект и измеряется зависимость скоростей продольных и поперечных ультразвуковых волн в образце от приложенного статического давления.

В настоящей работе этот подход использовался для определения нелинейных модулей упругости блочных образцов полистирола и нанокомпозитов на его основе с включениями аллотропных форм углерода – графена, фуллеренов и нанотрубок, а также их бинарных смесей. Концентрация нановключений в полистирольной матрице составляла 5 %масс., бинарные смеси включали равное количество составляющих, по 2,5 %масс.

Было показано, что все используемые наполнители, как одиночные, так и бинарные, приводят к усилению нелинейно-упругих свойств композитов. Из одиночных наполнителей наиболее значительные изменения модулей упругости 3-го порядка наблюдались у композитов с фуллеренами C60, а из бинарных наполнителей - у смеси углеродных нанотрубок и графена. Этот гибридный наполнитель также вызвал наиболее значительные изменения линейных модулей упругости при измерениях на растяжение и трехточечный изгиб. Увеличение абсолютных значений модулей упругости l,m,n у образца с C60 по сравнению с чистым полистиролом составило, соответственно, 16, 22 и 34 раза, а у образца с бинарной смесью нанотрубок и графена – 16, 15 и 23 раза. При этом максимальное увеличение линейных модулей упругости этого образца составило всего 50%. Это показывает, что нелинейно-упругие параметры могут оказаться значительно более чувствительными к структурным изменениям материала, чем линейные.

Кроме того, было показано, что значения нелинейных модулей упругости как образцов чистого полистирола, так и нанокомпозитов, существенно зависят от частоты используемых для измерений ультразвуковых волн. Абсолютные значения всех трех модулей растут с уменьшением частоты, причем наиболее сильные изменения характерны для модуля l. Также необходимо отметить, что технология изготовления может оказывать существенное влияние на нелинейно-упругие свойства полимерного материала и нанокомпозитов на его основе, и даже небольшие изменения технологического процесса могут привести к заметному изменению модулей упругости третьего порядка.

Благодарность

Работа выполнена в рамках гранта РНФ № 22-72-10083.

УДК 678

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ТКАНЕВОГО (ВОЛОКНИСТОГО) НАПОЛНИТЕЛЯ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИКОНОВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА (ПКМ)

Семенуха О.В., Воронина С.Ю.

Сибирский государственный университет науки и технологий им. акад. М.Ф. Решетнёва

E-mail: semenukha.cool@mail.ru

Ключевые слова: ПКМ, модификация поверхности, тканевый наполнитель, электропроводность.

В данной работе в качестве матрицы ПКМ был выбран силикон, модифицированный электропроводящим углеродным наполнителем (углеродные нанотрубки). Ранее нами была исследована данная матрица на предмет изменения значения удельного сопротивления при деформации. Углеродная ткань, как основа гибкой и электропроводящей мембранной оболочки, использована для армирования нанокомпозиционного материала. Однако после отверждения силикон в качестве матрицы обладал низкой адгезией к углеродной ткани, использованной в качестве армирующего наполнителя. Для увеличения адгезии между силиконовым связующим и углеродной тканью был использован модификатор поверхности - раствор 3-аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС). Однако влияние концентрации модификатора поверхности на изменение значения удельного сопротивления при деформации не исследовано. Результаты исследования будут представлены в данной работе.

Объектами исследования выступали образцы ПКМ на основе углеродной ткани Аспро А-60 (Аспро, Россия). Углеродная ткань была предварительно обработана раствором АПТЭС (Acros Organics, Бельгия) в хлороформе с концентрациями: 5; 10; 15; 20; 25 и 30%. В качестве матрицы для ПКМ использован силикон (WACKER, Германия) с концентрацией 1 вес% проводящего концентрата на основе одностенных углеродных нанотрубок MATRIX 601 (OCSiAl, Россия) для придания материалу электропроводящих свойств. Удаление растворителя с поверхности волокнистого материала проводилось в сушильном термошкафу при температуре 80˚С в течение 2 часов.

Электропроводящие образцы ПКМ были подготовлены методом контактного формования по технологии, представленной на рис. 1.

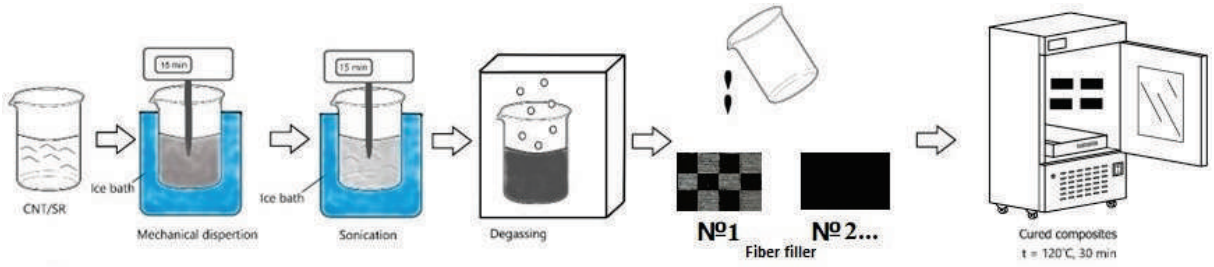


Рисунок 1. Технология изготовления электропроводящих образцов ПКМ

Образцы ПКМ представляли собой пластины размером 110×20 мм, с толщиной 0,2…0,5 мм.

Измерение электросопротивления образцов ПКМ было осуществлено цифровым мультиметром АРРА-80. Базовая погрешность измерений 0,1 %.

Обработка АПТЭС оказывает незначительное влияние на электропроводность образцов ПКМ: от 5 до 15% АПТЭС – наблюдается увеличение электропроводности, а с 20 до 30% - отмечено её снижение.

Благодарность

Участие в «XIX международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» по проекту № 2023030909499 осуществлено при поддержки Красноярского краевого фонда науки.

УДК 547.599+547-32+54-126+578.282

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ СИСТЕМЫ КОМБИНИРОВАННОГО ПРОТИВОДЕЙСТВИЯ ВИРУСАМ – БИО-НАНО-КОМПОЗИТНЫМ ГЕНЕТИЧЕСКИМ ПАРАЗИТАМ

Сербин А.В.[1,2], Егоров Ю.А.[2], Алиханова О.Л.[1,2]

[1]Научно-инновационный фонд Здоровья

[2]Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

E-mail: serbin@ips.ac.ru

Ключевые слова: синтез полиэлектролитов, модификация, вирусы, нанокомпозиты, противовирусные ингибиторы.

Стержнем молекулярной эволюции биологической жизни являются биополимеры (**БП**), объединяющие химические структуры «малых» молекул в стабильно целостные цепочки (и сети). В отличие от «малых» молекул, разрозненных энергией теплового движения, именно БП накапливают основной структурно-функциональный и энергетический потенциал устойчивой самоорганизации в более сложные надмолекулярные системы биологических форм жизни. Круг наиболее значимых БП можно обозначить, начиная с полиметилен содержащих липидов (основы клеточных мембран), до полисахаридов, белков (структурно-функциональной базы) и нуклеиновых кислот (носителей генома). Размеры БП и их комплексов соответствуют масштабам нанообъектов. Они типичны практически для всех живых организмов, включая мельчайшие пограничные формы жизни – вирусы (БП-композитные нанокомплексы).

Современные противовирусные препараты на основе «малых» молекул могут эффективно нейтрализовать сопоставимо малые молекулярные мишени, и лишь небольшие фрагменты макромолекул БП. Поэтому значимые защитные эффекты низкомолекулярных лекарств (**НМЛ**) возможны, в основном, на этапе внутриклеточной репликации вирусов. Именно там соразмерно небольшие структуры метаболитов и реакционных центров специфических ферментов массово вовлечены в биосинтез. Напротив, на начальных и завершающих этапах инфекционного вторжения вирусов в клетки и их репродукции доминирующую роль играют наноразмерные макромолекулы. Это предопределяет фундаментальную неадекватность попыток противопоставить им «малые» молекулы традиционных НМЛ. Указанная несоразмерность критически ограничивает диапазон эффективности известных препаратов, облегчая мутационную адаптацию и экспансию новых лекарственно резистентных вирусных популяций, что становится острейшей проблемой медицины и экологии в области медикаментозной защиты от вирусных угроз.

Принципиально новые возможности открываются на пути создания ингибиторов следующего поколения – на основе полимерных молекул, подобных БП, но генетически безопасных и искусственно «программируемых» на избирательную блокаду вирусных БП, либо на конкуренцию с ними. Среди потенциальных мишеней наноадекватной противовирусной защиты следует отметить: I – внеклеточные вирионы (30-500 нм); II – медиаторы входа вируса в клетку – шипы (гликопротеины) вируса во взаимодействии с рецепторами клетки (5-20 нм); а также IV – (нано) комплексы сборки реплицируемых клеткой вирусных белков и РНК/ДНК в новые частицы вирионов – на выходе вирусного потомства из клетки.

В качестве «нанокомпетентной» платформы нами изучены и отобраны растворимые в физиологических средах, малотоксичные и заряд-избирательные анионные полиэлектролиты (**АПЭ**), включающие в состав цепи структуры янтарной кислоты и гетероциклические фрагменты имитации природных БП, предпочтительно полисахаридов или остова нуклеиновых кислот. Исходный ряд АПЭ.0 – не модифицированных кандидатов оптимизировали с учетом непрямой – иммуностимулирующей активности, включая индукцию интерферона и ускорение антителообразования. Итоговый защитный эффект оценивали in vivo против опасных нейровирусных инфекций, как в режиме использования только АПЭ.0 (эффект сопоставим с вакцинами), так и в комбинации АПЭ.0 + вакцины (наблюдается усиленная защита).

Дополнительной модификацией боковых позиций цепи получены ряды новых АПЭ производных, прямо ориентированных на широкий круг вирус-специфических объектов. Усиление отрицательного заряда АПЭ.SO_3- нацелено на перехват положительно заряженных вирионов в конкуренции с отрицательным зарядом рецепторов клеток. Фактор гидрофобности АПЭ.Ad/Nb/Chol фокусирует защиту на клеточные мембраны, при этом модификации Ad/Nb способны активировать блокаду слияния вирусных оболочек с мембранами, а Chol акцентируют действие на “raft”-домены мембран – эпицентры проникновения вирусов. Пептидные вставки АПЭ.$Pept^{Cell\ Rec}$ мощно усиливают рецептор-конкурентный перехват вирионов, а АПЭ.$Pept^{Vir}$ – активно подавляют сборку вирионов на завершающем этапе.

Результаты испытаний на экспериментальных моделях in vitro в сопоставлении с моделированием in silico подтвердили исключительную эффективность адекватно соразмерных многоточечных воздействий на ключевые нано мишени вирусов (ВИЧ, грипп, герпес и др.) для усиления противовирусной защиты и предотвращения вирусной резистентности. Это свидетельствует о высоком практическом потенциале дальнейшего развития предложенных подходов.

УДК 678.743.3 – 134.345

ЛАКОВЫЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Сивова О.А.[1,2], Ладилова Н.Ю.[1], Корниенко П.В.[1]

[1] НИИ химии и технологии полимеров им. акад. В.А. Каргина с опытным заводом

[2] Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: sivova@nicp.ru

Ключевые слова: лак, защитные покрытия, сополимер трифторхлорэтилена с винилиденхлоридом, модификация.

Наличие комплекса уникальных физико – химических свойств, обусловленных своей химической природой, позволяет использовать галогенсодержащие (фтор-, хлор- и фторхлорсодержащие) полимеры во многих областях промышленности. Лаковые покрытия – одна из наиболее распространенных областей их применения. Такие покрытия, нанесенные на различные поверхности и эксплуатируемые в различных средах, отличаются химической инертностью, низкой горючестью, высокой термо- и атмосферостойкостью, превосходными влагозащитными свойствами. В настоящее время в производстве лакокрасочных покрытий используются сополимеры на основе винилхлорида, винилиденхлорида (ВДХ), винилиденфторида, тетрафторэтилена, трифторхлорэтилена (ТФХЭ) и др.

Известно, что некоторые галогенсодержащие гомополимеры, например, поли (ТФХЭ) или поли (ВДХ), обладают высококристаллической структурой и тем самым плохо растворимы в распространенных органических растворителях для лаковых композиций. Их модификация (со)мономерами аморфной структуры (винилиденфторид, нитрил акриловой кислоты и др.) позволяет получать лаковый материал. В частности, известны лаки на основе (со)полимеров ТФХЭ с винилиденфторидом и ВДХ с нитрилом акриловой кислотой. Но барьерные свойства лаковых покрытий, полученные на основе модифицированных фторхлорсодержащих полимеров, ухудшаются.

Можно предположить, что покрытия на основе органорастворимого сополимера ТФХЭ с ВДХ должны обладать высокими барьерными показателями. Однако сведения о данном (со)полимере отсутствуют. Поэтому комплексные исследования в области получения и оценки физико-химических свойств покрытий на основе сополимера ТФХЭ с ВДХ является актуальной задачей.

В настоящей работе исследовалось влияние состава и молекулярно-массовых характеристик сополимеров на свойства покрытий на их основе. Установлена возможность получения пленкообразующего сополимера ТФХЭ-ВДХ с содержанием звеньев ВДХ от 25 до 50 % масс. и молекулярной массой 20-40 тыс. г/моль. Недостаточное или избыточное количество звеньев хлорсодержащего мономера по отношению к ТФХЭ позволяет получать сополимер с высокой степенью кристалличности, что в свою очередь, приводит к потери растворимости в растворителях для лаковых композиций.

Показано, что повышение стабильности лаковой системы и увеличение физико-химических параметров покрытий на основе сополимеров ТФХЭ-ВДХ возможно за счет введения в сополимер модифицирующих мономеров – акрилонитрила, метакрилата, винилхлорида и др., что позволяет повысить не только его молекулярную массу (до 200 тыс. г/моль), но и качество самих покрытий. Определено принципиальное влияние химической природы и концентрационного фактора функциональных звеньев в составе сополимера на реологические свойства лаковых покрытий. Покрытия полученные на основе терполимера с нитрилом акриловой кислоты обладают более высокими техническими свойствами по сравнению с полимерами, содержащие метакрилатные или винилхлоридные звенья.

Таким образом, проведенные исследования позволили сравнить и оценить лаковые покрытия, полученные как на основе сополимера ТФХЭ с ВДХ, так и терполимера с содержанием определенных количеств функциональных звеньев. Лаковые покрытия с наиболее высокими прочностными и барьерными свойствами образуются на основе тройного полимера с молекулярной массой 150-200 тыс. г/моль и массовым составом звеньев ТФХЭ, ВДХ и нитрил акриловой кислоты, равном (10-15):(87-80):(3-5) соответственно.

УДК 691.175.2

ВЛИЯНИЕ ТОКОФЕРОЛА АЦЕТАТА НА ОКИСЛИТЕЛЬНУЮ СПОСОБНОСТЬ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Сидорова Д.Н., Спиридонов А.М., Троев И.П., Маринова Л.Г., Дьяконов А.А., Пальшин Г.А., Заровняева Р.Г., Борисова Р.В., Лазарева Н.Н., Охлопкова А.А.

Северо-Восточный федеральный университет им. И.К. Аммосова

E-mail: dolguyaana.sidorova@bk.ru

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, ацетат токоферола, имплант, биосовместимость.

Тотальное эндопротезирование суставов является единственным полностью эффективным методом лечения пациентов, страдающих терминальной стадией дегенеративного артроза. Число эндопротезирований будет постепенно увеличиваться в течение следующих 20-30 лет по всему миру. Наиболее частыми видами хирургических вмешательств являются тотальное эндопротезирование тазобедренного сустава (ТБС) и коленного сустава (КС). Независимо от того факта, что результат зависит от многих переменных, включая время эксплуатации замененного сустава, физическую активность пациента, размещение и тип имплантата, по меньшей мере 100 000 пациентов на каждый миллион проведенных эндопротезирований могут подвергнуться повторной операции в течение первых 15 лет службы.

В большинстве случаев ревизионные операции происходят из-за воспалительной реакции, возникающей вокруг имплантата. Образование частиц износа в ходе эксплуатации протеза вызывает появление перипротезного воспаления. Ввиду этого снижение окисляемости и повышение износостойкости являются основными задачами при разработке композиционных материалов на основе СВМПЭ.

Одним из часто используемых методов решения данной проблемы является добавление в матрицу полимера антиоксидантов. Таковыми могут являться ацетат токоферола и α-токоферол (витамин Е), которые могут бороться с воспалительным процессом, возникающим при эндопротезировании, и сводить его к минимуму. Они устраняют долгосрочные неблагоприятные последствия окисления после облучения и может легко смешиваться со СВМПЭ, поскольку защищают свободные радикалы на молекулах липидов от дальнейших реакций с кислородом. Многие исследования доказали, что токоферолы могут защитить СВМПЭ от окисления и повысить его износостойкость и усталостную прочность после ускоренного старения.

Целью данного исследования является выявление действия антиоксиданта-ацетата токоферола на окислительную способность СВМПЭ.

Одним из лучших и перспективных биосовместимых материалов синтетического происхождения является сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), подходящий для использования его в медицинских целях в эндопротезировании суставов. В данной работе мы использовали СВМПЭ марки GUR 4150 (Celanese, Китай) с молекулярной массой 8,7·106 г/моль и ацетат токоферола (Sigma-Aldrich, Германия).

Перемешивание ацетата токоферола с полимером происходило на ротационном испарителе Hei-VAP Precision (Heidolph, Германия) с использованием ультразвуковой ванны Skymen JP-009 (Skymen, Китай). Полученную смесь спекали в вулканизационном гидравлическом прессе (Импульс, Россия) при температуре 175°C с давлением 10 МПа.

Износостойкость материала определялась на трибологической машине UMT-3 (CETR, США) по схеме трения «палец – диск» с удельной нагрузкой 1,9 МПа и скоростью скольжения 0,5 м/с. Испытание проводилось в течение 3 часов, контртелом служит диск из стали с твердостью 45–50 HRC

Для выяснения проявления антиоксидантных свойств проводили ИК-спектроскопию образцов до и после трения. ИК-спектры получали на ИК-спектрометре с Фурье преобразованием Varian 7000 FT-IR (Varian, США). Наблюдается, что при малых количествах наполнителя не были зарегистрированы характерные полосы окисления полимера. С увеличением концентрации ацетата токоферола после трения все же было выявлено окисление материала.

Для достижения лучших результатов планируется добавление в полимер α-токоферола и рассмотрение различных методик, направленных на изучение износостойкости наиболее похожих на процессы трения в суставах коленного и тазобедренного суставов.

Таким образом, были проведены исследования на износ и ИК-спектроскопия композиционных материалов с добавлением ацетата токоферола различной концентрации. Существует перспектива создания материала с малым значением массового изнашивания, способный противостоять процессам окисления, которые возникают при длительной эксплуатации.

Благодарности: Работа выполнена в рамках проекта FSRG-2023-0026.

УДК 544.476:661.183.123.2

ИЗУЧЕНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ ПЕКТИНОВЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ МЕТОДОМ КОМБИНИРОВАННОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

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

[1] Государственный университет «Дубна», НОЦ «Физхимбиофарм»

[2] ООО «МЕЗОН»

[3] Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

E-mail: dar.slobodova@gmail.com

Ключевые слова: пектиновые полисахариды, микрогель, олигосахариды, биополимеры, медицина.

Биополимерам, в том числе пектиновым полисахаридам, присуща неоднородность не только по молекулярно-массовым характеристикам, но и по составу и структуре, что может негативно сказаться на их дальнейшем применении в области медицины. Решением данной проблемы является создание метода их извлечения, позволяющего регулировать параметры целевых продуктов, что возможно за счет комбинации процессов гидролиз-экстракции и фракционирования. Разработанными методами комбинированного фракционирования при атмосферном давлении и барофракционирования при повышенном давлении, на примере альбедо помело (Пмл), свекловичного жома (Св) и корзинок подсолнечника (КП), было установлено, что процесс извлечения пектиновых полисахаридов из фитомассы протекает с последовательным увеличением численных значений выходов пектиновых веществ (ПВ) и олигосахаридов (ОС). Кривая выхода микрогеля (МГ) проходит через максимум, смещающийся к началу координат при повышенном давлении, что указывает на протекание сложной химической реакции поэтапного превращения нативного протопектина (ПП) в МГ, затем в ПВ и далее в ОС. Изменение основных физико-химических характеристик пектиновых полисахаридов, а именно содержания остатков звеньев галактуроновой кислоты (ГК), степени ее этерификации (СЭ) и молекулярной массы, также проходят через область максимумов, совпадающих с выходами фракций, что дает основание предположить, что при комбинированном фракционировании происходит не только разделение биополимеров по молекулярной массе, но и по структуре. При максимальном выходе фракций удается получить высококачественные образцы МГ и ПВ с очень высоким содержанием ГК и СЭ.

В формировании структуры макромолекул пектиновых полисахаридов важное участие принимают звенья нейтральных сахаров (НС): арабинозы (Ara), рамнозы (Rha), глюкозы (Glc), маннозы (Man), ксилозы (Xyl) и галактозы (Gal). Вне зависимости от метода получения, в микрогеле, пектиновых веществах и олигосахаридах помело состав нейтральных сахаров представлен, в основном арабинозой, галактозой и рамнозой. В продуктах распада протопектина свеклы преобладают звенья галактозы, рамнозы и арабинозы, при полном отсутствии ксилозы. Для фракций МГ, ПВ и ОС корзинки подсолнечника характерно высокое содержание рамнозы, отсутствие маннозы. Для всех видов фитомассы характерно присутствие звеньев арабинозы, что указывает на лабильность связей Rha и Ara в протопектине и продуктах его распада, а также на локализацию рамнозы в боковых цепях рамногалактуронана и возможность разрыва связей по данным участкам, что существенно улучшает физико-химические свойства целевых продуктов.

Изменение значений характеристической вязкости фракций микрогеля и пектиновых веществ происходит аналогично закономерности изменения значений их выходов, проходя через соответствующие области максимумов. При этом наблюдается совпадение значений характеристической вязкости исходных и прошедших фракционирование биополимеров, что доказывает разделение целевых продуктов по молекулярной массе. Рассчитанная константа Хаггинса для микрогеля и пектиновых веществ во всех фракциях превышает 0,5 что свидетельствует о «плохом» качестве растворителя, т.е. о его взаимодействии с макромолекулами полимера, несмотря на их раздробленность. При помощи уравнения Марка-Куна-Хаувинга найдены средние значения константы α, равные 0,63 для микрогеля и 0,74 для пектиновых веществ, хорошо согласующиеся с представлением о конформации пектиновых макроколекул в разбавленных растворах. Необходимо отметить достаточно высокое совпадение экспериментальных и расчетных значений молекулярных масс, как для МГ, так и для ПВ. Данный факт демонстрирует успешность применения разработанного подхода к совмещению процессов гидролиз-экстракции и фракционирования пектиновых полисахаридов с получением чистых веществ. Достаточно однородный моносахаридный состав фракций, как микрогеля, так и пектиновых веществ, указывает на однородность полученных веществ не только по составу, но и по структуре основных цепей макромолекул, что хорошо согласуется с данными ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Таким образом, полученные данные демонстрируют молекулярно-массовую и конформационную неоднородность структуры пектиновых полисахаридов исследованных сырьевых источников и обуславливают актуальность применения разработанных методов комбинированного фракционирования для получения чистых веществ с однородной структурой и составом.

УДК 541.64:542.953

ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ ПОЛИ-2-АЛКИЛ-2-ОКСАЗИНОВ

Смирнова А.В., Кирилэ Т.Ю., Родченко С.В., Козина Н.Д., Зеленцов М.Д., Филиппов А.П.
Институт высокомолекулярных соединений РАН
E-mail: av.smirnova536@gmail.com

Ключевые слова: термочувствительные полимеры, поли-2-алкил-2-оксазины, самоорганизация, фазовый переход.

Получение новых полимерных материалов медицинского назначения является важной задачей современной химии высокомолекулярных соединений. Поскольку при лечении различных заболеваний до сих пор острой остается проблема токсичности используемых препаратов, например, цитостатиков, активно ведется разработка систем направленного транспорта лекарственных веществ (ЛВ), чтобы снизить концентрацию препарата в организме. Использование в качестве матрицы для доставки ЛВ термочувствительных полимеров, способных изменять гидрофильно-гидрофобный баланс при изменении температуры, требует комплексных исследований данных полимеров по разным направлениям, имеющим самостоятельную научную значимость и новизну. В работе в качестве термочувствительного полимера выбраны поли-2-алкил-2-оксазины (ПАОЗи). Они являются нетоксичными и биосовместимыми полимерами, а их термочувствительность легко регулируется варьированием строения мономерного звена. Для ПАОЗи обнаружено хорошее связывание низкомолекулярных соединений, что определяет перспективы их использования в биомедицинских приложениях.

В условиях живой катионной полимеризации с раскрытием цикла в ацетонитриле при 70°C синтезированы линейные блок-сополимеры поли-2-этил-2-оксазина и поли-2-изопропил-2-оксазина (Рисунок 1). Структура исследованных полимеров подтверждена методом ЯМР-спектроскопии.

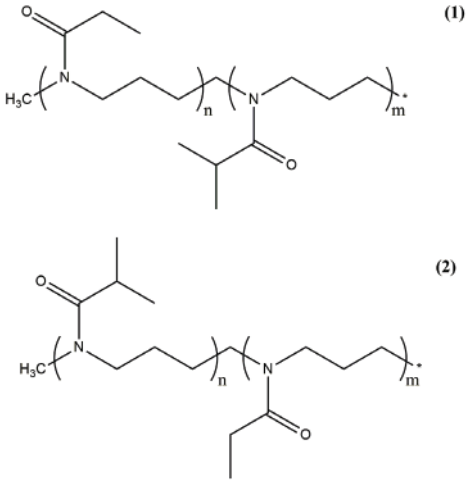


Рисунок 1. Линейные блок-сополимеры поли-2-этил-2-оксазин-блок-поли-2-изопропил-2-оксазин (1) и поли-2-изопропил-2-оксазин-блок-поли-2-этил-2-оксазин (2)

Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики линейных блок-сополимеров были определены в органических растворителях методами ГПХ, статического и динамического рассеяния света. Термочувствительное поведение блок-сополимеров изучено в водном и физиологическом растворах. Для блок-сополимеров полиоксазинов температуры фазового перехода лежат между температурами, полученными ранее для линейных гомополимеров ПЭОЗин и ПИПОЗин. При переходе от водного раствора к физиологическому наблюдается незначительное снижение температур фазового перехода.

Благодарность
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00205, https://rscf.ru/project/23-13-00205/.

УДК 004.942 : 544.165 : 616.003.821

ДОКИНГ ПЕПТИДНЫХ МОЛЕКУЛ В БЕЛКИ-МИШЕНИ АМИЛОИДОЗА СЕРДЦА

Снетков П.П.[1], Петухов М.Г.[2], Морозкина С.Н.[1], Успенская М.В.[1]

[1] Национальный исследовательский университет ИТМО

[2] Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова

E-mail: ppsnetkov@itmo.ru

Ключевые слова: амилоидоз, белки-мишени, молекулярный докинг, короткие пептиды, лиганды.

Амилоидоз представляет собой группу системных заболеваний, вызванных формированием и отложением нерастворимых фибрилл, состоящих из белков с нарушенной пространственной укладкой. Отложения амилоидных фибрилл могут поражать различные участки, в частности, нервную систему, кожу, глаза, сердце, сосуды, органы дыхательной системы и т.д. Одном из наиболее опасных локализаций амилоидоза является сердечная мышца и окружающие ткани, так как эта патология вызывает значительные нарушения структурных и функциональных характеристик сердца, что в конечном итоге может привести к смерти.

Существующие лекарственные препараты, направленные на лечение амилоидоза, имеют ряд существенных недостатков. Так, препарат Дифлунизал, изначально используемый в качестве нестероидного противовоспалительного препарата, имеет высокий уровень побочного связывания с нецелевыми мишенями, что вызывает ряд серьезных побочных эффектов. Другой препарат, Тафамидис, несмотря на доказанную высокую эффективность и низкий уровень побочного связывания, является чрезвычайно дорогим (стоимость одной упаковки 20 мг. х 30 капсул по данным на май 2023 года составляет 1’200’000 руб.), что делает его недоступным для повседневной и длительной терапии.

В этой связи поиск новых и доступных лекарственных препаратов, имеющих низкий уровень побочного связывания с нецелевыми белками, и обладающих высокой эффективностью против отложения амилоидных фибрилл, является на сегодняшний день актуальной задачей. Короткие пептиды являются перспективными представителями лекарственных препаратов, потенциально эффективных при лечении амилоидоза. Оптимальным решением является предварительное молекулярное моделирование и докинг пептидных молекул в белки-мишени амилоидоза сердца с последующим пептидным синтезом и анализом на животных моделях амиолидоза. Такой метод позволяет существенно сократить время, необходимое на экспериментальную апробацию синтезированных молекул *in vivo*.

В данной работе с помощью пакета программ ICM-Pro (Molsoft LLC, США) были построены регуляризированные модели пространственных структур исследуемых амилоидных фибрилл различного размера, а также пространственные структуры библиотек всех возможных дипептидов (400 молекул) и трипептидов (8000 молекул) со свободными N- и C-концами.

Докинг лигандов в центральной полости амилоидных фибрилл TTR, имеющих 3, 4 и 5 белковых цепей проводился с помощью метода ICM-Dock в силовом поле ICMFF и с использованием стандартных протоколов ICM для докинга лигандов, реализованного в утилите DockScan пакета программ ICM-Pro (Molsoft LLC). Расчеты выполнены с использованием суперкомпьютерного кластера Петербургского Института Ядерной Физики им. Б.П. Константинова (НИЦ «Курчатовский институт»).

В результате исследования были отобраны четыре пептида, разработана методика синтеза и произведён их синтез, очистка, и установление структуры на каждой стадии синтеза. Дизайн синтеза разработан с применением подходов, исключающих рацемизацию и сводящих к минимуму образование побочных продуктов реакции. Синтезированные пептиды после дополнительных исследований на животных моделях амилоидоза могут быть рекомендованы для терапии амилоидоза сердца.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, научный проект № 21-74-20093. Ссылка на информацию о проекте: https://rscf.ru/en/project/21-74-20093/.

УДК 661.183.12, 628.544

ИОНООБМЕННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С НОВЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Содикова М.Р.

Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии

E-mail: munsod@mail.ru

Ключевые слова: ионообменные смолы, синтез, полимерно-дисперсные материалы, ДЖКХС, ОЕ.

Совершенствование существующих технологий синтеза ионообменных смол, разработка новых малоотходных технологических процессов, соответствующих требованиям ресурсосбережения, приобретает все большую актуальность и значимость в экологизации отраслей и дает возможность использования вторичных продуктов как сырьевые источники при создании новых материалов.

Масложировое производство и отрасли основного органического синтеза обусловлены образованием жидких и твердых токсичных и малотоксичных отходов, содержащие ценные компоненты, применение которых позволит сократить нормы расхода сырья и уменьшить нагрузку на окружающую среду. Для создания ионообменных смол с применением вторичных продуктов масложирового производства (СГ, ДЖКХС) и других отходов химической отрасли применима методология подхода выбора сырьевых компонентов для ионитов различного назначения с учетом эксплуатационных требований.

Исследования направлены на комплексное решение технологических вопросов, направленных на разработку и создании полимер – полимерных ионообменных материалов многофункционального назначения с высокими функциональными и эксплуатационными характеристиками применения.

Проведены комплексные исследования закономерностей процессов синтеза ионообменных матриц в присутствии отработанных ионитов как полимерно – дисперсных наноматериалов, выявлены особенности структурообразования ионообменных матриц в таких системах и анализа установленных взаимосвязей структуры и свойств ионообменных материалов впервые сформулированы технологические основы получения поликонденсационно наполненных полимерных материалов многоцелевого назначения. Поскольку коллоидно-химические свойства отработанных ионитов изменяются в процессе измельчения и зависят от дисперсности, то требуемую степень измельчения материала определяли с учетом направления использования ионита. Изучены физико-механические и технологических свойства разработанных ионообменных материалов с применением вторичных полимеров и отработанных ионитов в качестве активных, наполнителей, а также модифицирующих добавок различного назначения.

Таблица 1. Свойства разработанных материалов

Соотношение исходных реагентов, мас.ч.	ОЕ, мг-экв/г, по 0,1н. раствору		Массовая доля влаги, %	Выход, %	Внешний вид	Гранулы зерен, мм
	HCl	NaOH				
амфотерный ионит на основе ДЖКХС, ПЭПА, ЭХГ (AR&ISM-1)						
0,5:1,0:1,0	1,2	4,2	не более 10	91,8	Коричневые или красновато-коричневые зерна неправильной формы	0,4-2,0
1,0-1,25:1,0:1,0	5,9-6,0	4,8-5,0		91,6		
1,5-2,0:1,0:1,0	3,4-3,2	4,8-3,6		90,8		
2,5:1,0:1,0	3	3,2		84		
амфотерный ионит на основе ДЖКХС, ПЭПА, ДЭА, ЭХГ (AR&ISM-2)						0,4-2,0
1,0:0,8:0,2:1,0	4,7	4,6	не более 10	92,6		
1,0:0,6:0,4:1,0	5,6	4,4		90,8		
амфотреный ионит на основе ДЖКХС, ПЭПА, ДЭА, ЭХГ, КА (AR&ISM-3)						0,4-2,0
1,0:0,6:0,4:0,4:0,6	3,2	3,4	не более 10	91,8		
1,0:0,6:0,4:0,2:0,8	3,4	3,6		93		
1,0:0,6:0,4: 0 :1,0	2	2,5		94		
амфотерный ионит на основе ДЖКХС, ПЭПА, КА (AR&ISM-4)						0,4-2,0
0,5:1,0:1,0	3,8	2,4	не более 5	92		
1,0:1,0:1,0	2,8	3,2		93,5		
2,0:1,0:1,0	1,4	2		95		
амфотерный ионит на основе ДЖКХС, ОИС-К, ПЭПА, ЭХГ (AR&ISM-5)						0,4-0,25
1,0:0,25-0,75:1,0:1,0	6,0	5,2	не более 15	93,8		
амфотерный ионит на основе ДЖКХС, ОИС-А, ПЭПА, ЭХГ (AR&ISM-6)						
1,0:0,25-0,75:1,0:1,0	6,4	5,0	не более 15	94,2		
амфотерный ионит на основе ДЖКХС: ВП, ПЭПА, ЭХГ (AR&ISM-7)						0,4-2,0
1,0:0,25-0,75:1,0:1,0	5,8-6,6	5,0-5,8	не более 15	93,8		

УДК 628.544:678.046.7

ИОНООБМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДИСПЕРСНОЙ СТРУКТУРЫ В ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

Содикова М.Р.

Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии

E-mail: munsod@mail.ru

Ключевые слова: отработанные ионообменные смолы, сульфокатионит, сажа, резиновая смесь

Проблема утилизации отработанных ионообменных смол, исчерпавшие свой ресурс остается актуальной, так как складирование и захоронение их экономически неэффективно и учитывая, что их эксплуатационные качества претерпевают весьма незначительные структурные изменения, что обусловливает возможность и даже необходимость их вторичной переработки или применения.

Всесторонне проведены исследования и апробация вторичного сырья процессов водоподготовки – отработанных ионообменных смол, как химикат-добавок (ингредиента) с целью их использования взамен технического углерода (сажи) и других ингредиентов в резиновых смесях и обеспечения его локализации. На основе изучения научно –технических достижений в области переработке отработанных ионообменных смол – катионитов, предложен метод их тонкого измельчения для повторного использования в рецептуростроении, оптимизация составов резиновых смесей в производстве резинотехнических изделий, в т.ч. конвейерных лент.

В рецептуростроении конвейерных лент (таблица 1) использован тонко измельченный сульфокатионит был апробирован в качестве наполнителя взамен сажи №330 и сажи №660, так при замене сажи №330 технологические и физико-механические показатели резиновых смесей и резины находятся на уровне стандартных показателей. При частичной замене сажи №660 технологические свойства резиновых смесей соответствуют стандартной рецептуре (исследуемой резиновой смеси №201 предназначенных для конвейерных лент). Показатели вулканизационных характеристик вулканизуемых резиновых смесей с использованием безроторных реометров приведены в таблице 2.

Таблица 1. Рецептуростроение конвейерных лент

наименование рецепта (номер) 201				наименование рецепта (номер) 201			
№	наименование сырья	марка	в граммах	№	наименование сырья	марка	в граммах
1	натуральный каучук	3L	130	2	бутадиен-стирольный каучук	1500	130
3	цинковые белила		13	4	стеариновая кислота		1,3
5	противостаритель	4010NA	3,9	6	окись магния		1,3
7	гончарная глана		7,8	8	борил кобальта		4,7
9	противостаритель	SP	1,6	10	крепитель	KOTA	7,8
11	сопряженный агент	NW-2	7,8	12	сажа	N660/ N330	31,2/125
13	отстойная белая сажа		19,0	14	хлорированный парафин	70%	13
15	ароматическое масло		34	16	замедлитель вулканизации	CTP	0,26
17	крепитель	ADA	10,4	18	ускоритель	NS	4
19	сера		6,5				
итого 552,0							

Таблица 2. Вулканизационные характеристики резиновых смесей

Условия испытаний		180°C*4мин			
№	Состав (соотношение)	Показатели реометра верхнее (в) среднее (с) нижнее (н) значения			
		T10 s	T90 s	ML dNm	MH dNm
норм. документам		77/60/43	205/170/135	3,5/2,0/1,0	25/20/14
1	Рез/смесь № 201	55,69/54,86/55,49	178,83/177,62/178,15	1,84/1,83/1,84	20,22/20,23/20,12
2	Сажа N 660 / проба 75/25	52,97/54,76/54,49	179,92/180,59/177,61	1,55/1,58/1,62	19,2/19,09/20,19
3	проба 50/50	54,09/54,83/54,3	173,59/176,47/175,48	1,89/1,87/1,87	19,92/19,5/19,46
4	проба 25/75	56,55/55,74/54,84	177,68/176,91/176,35	1,64/1,67/1,67	17,34/17,62/18,04

ML/MH -значение крутящего момента *S″* при минимальном/максимальном крутящем моменте *S'*.

УДК 66.081.6-278

ПОЛИТЕТРАДЕЦИЛМЕТИЛСИЛОКСАН: ПОЛИМЕР ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Соколов С.Е., Малахов А.О., Грушевенко Е.А., Бахтин Д.С., Волков В.В.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

E-mail:sokolovste@ips.ac.ru

Ключевые слова: политетрадецилметилсилоксан, мембраны, газоразделение, углеводороды, полисилоксаны.

Рациональное использование попутного нефтяного газа (ПНГ) – важная проблема нефтегазовой отрасли, наиболее остро стоящая в России, где значительная доля ПНГ сжигается на газовых факелах. Одним из методов разделения углеводородов, основных компонентов ПНГ, является мембранное газоразделение. Традиционно для выделения C_{2+} углеводородов используют мембраны на основе сорбционно-селективных полимеров, таких как полисилоксаны, в частности, полидиметилсилоксан (ПДМС). Именно повышенная сорбция тяжёлых углеводородов в ПДМС обеспечивает их селективный транспорт через мембрану в смеси с метаном. Между тем, при переходе к реальным смесям газотранспортные свойства мембран на основе ПДМС ухудшаются за счёт набухания полимера. Одним из методов модификации полисилоксанов, снижающих их набухание, является присоединение к полимерной цепи длинных *н*-алкильных заместителей. В данной работе впервые исследованы сорбция и транспорт углеводородов (метан, этан, бутан) через мембрану на основе политетрадецилметилсилоксана (ПТДМС) в температурном диапазоне 5-35 °C, включающем точку кристаллизации фазы, образованной боковыми цепями.

Полимер получен реакцией гидросилилирования в присутствии катализатора Карстеда при 60 °C:

$$\sim[HSiCH_3O]\sim + CH_2{=}CH{-}(CH_2)_{11}{-}CH_3 \rightarrow \sim[C_{14}H_{29}SiCH_3O]\sim$$

Сорбция углеводородов определялась гравиметрическим методом (XEMIS-02, Hiden Isochema), а коэффициенты диффузии были оценены из кинетических кривых сорбции при разных давлениях и температурах. Проницаемость мембраны на основе ПТДМС была независимо определена манометрическим методом (HZG Gas and Vapor Permeability Test Unit).

Изотермы сорбции метана линейны при всех исследованных давлениях (до 10 атм) и температурах. Изотермы сорбции этана начинают отклоняются от линейной зависимости при 5-10 °C, а изотермы сорбции бутана вогнуты относительно оси давлений во всём диапазоне 5-35 °C. На основе полученных данных были рассчитаны коэффициенты растворимости S_0 углеводородов в ПТДМС, и была обнаружена их неаррениусовская температурная зависимость. Так, для метана и этана с понижением температуры в области 10-35 °C коэффициенты растворимости растут, однако при достижении 5 °C величины S_0 резко уменьшаются. В случае бутана коэффициент растворимости не уменьшился, однако в области 5 °C заметно отклонение от линейной зависимости *lnS (1/T)*. Объяснением этого эффекта может служить образование в полимере новой фазы, обусловленной кристаллизацией *н*-алкильных заместителей.

Коэффициенты диффузии D_0 при $p \rightarrow 0$ уменьшаются в ряду $CH_4 > C_2H_6 > n\text{-}C_4H_{10}$, что согласуется с размерами молекул пенетрантов. С падением температуры коэффициенты диффузии уменьшаются, при этом при достижении 5 °C наблюдается резкое падение D_0 для всех трёх газов. Такое ограничение в подвижности молекул, по-видимому, также обусловлено образованием кристаллической фазы.

Коэффициенты газопроницаемости, измеренные непосредственно и рассчитанные из сорбционных данных ($P_0=D_0S_0$), согласуются друг с другом. С понижением температуры проницаемость всех углеводородов падает, что отличается от температурных зависимостей других полисилоксанов (ПДМС, ПОМС, ПДецМС), в случае которого падала только проницамость метана. При температуре 5 °C коэффициент газопроницаемости резко уменьшается, однако при этом возрастает селективность разделения бутан/метан прежде всего за счёт сорбционной составляющей. Так, при 5 °C селективность разделения бутан/метан в ПТДМС составила $\alpha_{C4H10/CH4} = 22.6$ при проницаемости бутана $P_{C4H10/CH4} = 445$ *Баррер*.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта РНФ № 19-19-00647, https://rscf.ru/project/19-19-00647 .

УДК 54

СИНТЕЗ СИЛОКСАНОВЫХ КАУЧУКОВ С ПЕРФТОРАЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Солодухин Д.А.[1,2], Шкинёв П.Д.[1], Дроздов Ф.В.[1], Музафаров А.М.[1]

[1]Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

[2]Московский физико-технический институт

E-mail: solodukhin.da@phystech.edu

Ключевые слова: силоксаны, каучуки, перфторалкильные заместители, полимеризация.

Полиорганосилоксаны – это большой класс соединений, которые обладают химической и биологической инертностью, имеют большой интервал рабочей температуры, а также их свойства зависят от заместителей, поэтому полиорганосилоксаны можно использовать в различных сферах и варьировать их свойства за счет заместителей под условия их применения.

Широко известны такие ценные свойства фторуглеводородов как термостойкость, смазывающая способность и гидрофобность. В свою очередь, полиорганосилоксаны обладают низкой температурой застывания и малой зависимостью вязкости от температуры. Поэтому интерес представляет сочетание свойств указанных классов органических веществ в таких соединениях как фторорганосилоксаны. Подобные вещества используются в промышленности, но, к сожалению, все фторорганосилоксаны производятся за рубежом, в основном в Китае.

Целью работы было получение силоксановых каучуков с перфторалкильными заместителями путем реакции раскрытия цикла и по реакции поликонденсации, а также сравнение их с известными аналогами.

Помимо этого, было изучено влияние условий на реакцию полимеризации с раскрытием цикла и изучены молекулярно-массовые характеристики, полученных полимеров.

Благодарности:

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант номер 22-13-00459).

УДК 691.175.5/.8

МОДИФИКАЦИЯ АМИНИРОВАННОГО ГРАФЕНА ОЛИГО-/ПОЛИ(ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТОЙ) ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-ε-КАПРОЛАКТОНА

Соломаха О.А.[1], Степанова М.А.[1], Гофман И.В.[1], Рабчинский М.К.[2], Нащекина Ю.А.[3], Нащекин А.В.[2], Коржикова-Влах Е.Г.[1]

[1]Институт высокомолекулярных соединений РАН
[2]Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
[3] Институт цитологии РАН
E-mail: solomanya@bk.ru

Ключевые слова: поли-ε-капролатон, аминированный графен, модификация аминографена, олиго/поли(глутаминовая кислота), композиционные материалы.

При возникновении костных дефектов процесс саморегенерации кости осложняется образованием отека и гематомы, а также сопровождается слабо выраженным ростом новых сосудов и соединительной ткани. Кроме того, возникновение механической нагрузки на кость дополнительно затрудняет ее полноценную регенерацию в месте дефекта. В таких случаях требуется выполнение костной пластики с привлечением специализированных поддерживающих материалов, которые должны обеспечить временную механическую поддержку, обладать биосовместимостью, а также остеокондуктивными/остеоиндуктивными и остеопротекторными свойствами.

Данная работа посвящена получению новых композиционных материалов на основе поли-ε-капролатона (ПКЛ) с различным содержанием модифицированных и не модифицированных частиц аминографена (АГ) олиго- и поли(глутаминовой кислотой) (АГ-ОГлу, АГ-ПГлу). ПКЛ представляет собой биодеградируемый синтетический полимер, широко изученный для биомедицинских применений. Материалы на основе данного полимера демонстрируют хорошую биосовместимость и удовлетворительные механические свойства. В то же время, они обеспечивают низкую адгезию клеток и практически не обладают остеокондуктивными свойствами. Недостатки данного полимера можно устранить путем введения в его состав различных функциональных добавок. Частицы АГ представляют интерес в качестве наполнителя, поскольку им свойственна высокая механическая прочность и биосовместимость, а наличие первичных аминогрупп позволяет проводить модификацию специфическими (био)молекулами. В частности, модификация поверхности АГ олиго- и полимерными производными глутаминовой кислоты должна способствовать формированию кальций содержащих отложений, улучшать остеоинтеграцию биоматериалов, а также снижать негативные эффекты АГ на клетки.

Модификация частиц АГ осуществлялась с использованием 2 различных подходов: (1) прививкой олиго(глутаминовой кислоты) от поверхности АГ в условиях вариации температуры (35°C и 45°C); а также (2) прививкой цепей предварительно синтезированной ПГлу (M_n = 7 200) на поверхности АГ. Прививка ОГлу и ПГлу была подтверждена методами ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР), термогравиметрического анализа, динамического и электрофоретического рассеяния света. Кроме того, модифицированные частицы АГ подвергались полному кислотному гидролизу с последующим количественным определением содержания глутаминовой кислоты в образцах при помощи ВЭЖХ-анализа, благодаря чему была показана низкая эффективность модификации в случае прививки «на поверхности». На основе ПКЛ были изготовлены композиционные пленки с различным содержанием АГ, АГ-ОГлу, АГ-ПГлу (0.5, 1.0 и 3.0 масс%). Морфология поверхности полученных материалов была изучена методом оптической и сканирующей электронной микроскопии и было показано, что частицы АГ-ОГлу и АГ-ПГлу лучше распределяются в массе полимера, в отличии от не модифицированных частиц АГ, а так же оказывают сильное влияние на пористость изготовленных пленок. Механические испытания на разрыв полученных материалов продемонстрировали, что добавление в матрицу ПКЛ АГ-ОГлу и АГ-ПГлу приводит к увеличению модуля упругости, предел пластичности и прочность остается на том же уровне, а предельная деформация до разрушения резко увеличивается. К тому же, было показано, что увеличение содержания АГ до 3 масс% негативно сказалось на механических свойствах получаемого материала. Исследование биологических свойств продемонстрировали, отсутствие цитотоксичности частиц в отношении остеобластоподобных клеток, улучшение адгезии и дифференцировки МСК в направлении формирования кальцийсодержащих образований на поверхности изготовленных композитов. Таким образом, разработанные частицы АГ-ОГлу и АГ-ПГлу способны улучшить механические параметры композита на основе ПКЛ, а также, способствуют адгезии МСК на поверхности композиционных материалов и стимулированию биоминерализации.

Благодарность

Исследования методом СКР были проведены в РЦ ОЛМИВ СПбГУ в рамках проекта Министерства образования и науки № 075-15-2021-637.

УДК 577.325:54.057

РАЗРАБОТКА НОВЫХ БИОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Сорокин А.В.[1, 2, 3], **Лавлинская М.С.**[1, 2, 3], **Гончарова С.С.**[2], **Файзуллин Д.А.**[4], **Кондратьев М.С.**[2, 5], **Холявка М.Г.**[2, 3], **Зуев Ю.Ф.**[4], **Артюхов В.Г**[2].

[1] *Воронежский государственный университет инженерных технологий*

[2] *Воронежский государственный университет*

[3] *Севастопольский государственный университет*

[4] *Казанский институт биохимии и биофизики ФИЦ КазНЦ РАН*

[5] *Институт биофизики клетки РАН – обособленное подразделение ФИЦ «Пущинский научный центр биологических исследований РАН»,*

E-mail: andrew.v.sorokin@gmail.com

Ключевые слова: привитые сополимеры, радикальная полимеризация, карбоксиметилцеллюлоза, иммобилизация протеаз, молекулярный докинг, ИК-спектроскопия, каталитическая активность ферментов.

Целью настоящей работы является разработка новых биокатализаторов на основе привитых сополимеров карбоксиметилцеллюлозы и некоторых цистеиновых протеаз – бромелина (КФ 3.4.22.32/ 3.4.22.33), папаина (КФ 3.4.22.2) и фицина (КФ 3.4.22.3).

В работе осуществлена разработка способа получения стимулочувствительных привитых сополимеров натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы с *N*-винилимидазолом или *N*,*N*-диметиламиноэтилметакрилатом растворной радикальной полимеризацией. Оптимизированы состав и количество инициирующей смеси, количество мономера, время и температура реакционной смеси для достижения максимальных значений эффективности прививки мономеров.

Методом комплексообразования получены иммобилизованные препараты, папаина, бромелина и фицина. Исследование механизма образования комплексов привитой сополимер-фермент осуществлено методами гибкого молекулярного докинга и ИК-спектроскопии. На основании проведенных исследований сделаны предположения о топологии образующихся комплексов, изменении вторичной структуры белков и вовлеченности аминокислот, образующие активные центры ферментов, во взаимодействия с привитыми сополимерами.

Протеазную активность полученных ферментных препаратов оценивали в экспериментах с гидролизом субстрата азоказеина. Установлено, что удельная протеазная активность иммобилизованных ферментов выше, чем у нативных. Обусловлено это взаимодействием с привитыми сополимерами на основе карбоксиметилцеллюлозы, приводящим к изменениям во вторичных структурах бромелина, папаина и фицина, а также модуляцией активных центров энзимов.

Таким образом, комплексообразование бромелина, папаина и фицина с привитыми сополимерами натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы с *N*-винилимидазолом или *N*,*N*-диметиламиноэтилметакрилатом перспективный способ повысить каталитическую активность ферментов и получить новые эффективные биокатализаторы.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук, номер гранта МК-2517.2022.1.3.

УДК 666.651

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПТФЭ МАТРИЦЫ С ДОБАВЛЕНИЕМ ДИОКСИДА ТИТАНА РАЗЛИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Сосунов А.М., Комлев А.Е., Алтынников А.Г., Платонов Р.А.

Санкт-Петербургский государственный университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

E-mail: 3xempl@gmail.com

Ключевые слова: СВЧ материалы, диэлектрический композит, политетрафторэтилен, диоксид титана.

Диэлектрические материалы находят широкое применение в различных областях науки и техники. С точки зрения микроэлектроники, композиционные диэлектрические материалы являются одним из базовых материалов в технологии изготовления печатных плат СВЧ диапазона. В виду специфики разработки СВЧ устройств возникает ряд требований к электрофизическим параметрам (в частности, диэлектрическая постоянная, тангенс угла диэлектрических потерь, проводимость металлизированной поверхности и т.д.) композитных диэлектриков. Большая часть фольгированных диэлектрических ламинатов, доступных на мировом рынке, изготавливается на основе политетрафторэтилена (фторопласт-4, ПТФЭ). В качестве диэлектрической матрицы композитного материала, как правило, используются различные смолы и полимеры. Широкое применение находит политетрафторэтилен (ПТФЭ) благодаря таким свойствам как высокая температура плавления, что позволяет проводить технологические операции поверхностного монтажа электронных элементов и компонентов на печатную плату устройства, а также низкие значения тангенса угла диэлектрических потерь в широком диапазоне частот. Подтверждением этому является использование ПТФЭ в сериях СВЧ ламинатов, выпускаемых компаниями Rogers Inc. и Taconic, являющихся крупнейшими производителями материалов для изготовления СВЧ печатных плат. Одним из способов управления величиной диэлектрической постоянной является введение керамических порошков с более высокой диэлектрической постоянной в матрицу ПТФЭ, в частности диоксида титана, титаната стронция, диоксида кремния и т.д.

В данной работе проведено исследование свойств композитного материала на основе ПТФЭ с добавками порошков TiO_2 различной кристаллической структуры (рутил и анатаз), при различной их концентрации. Методом Николсона-Росса-Вейра было проведено экспериментальное исследование электрофизических параметром изготовленных образцов, а именно диэлектрической постоянной и величин тангенса угла диэлектрических потерь в диапазоне частот 812 ГГц. Помимо этого, было исследовано влияние добавок диоксида титана на механические свойства композитного материала. Установлено, что при одинаковых процентных содержаниях, добавление TiO_2 с кристаллической структурой анатаз приводит к большему увеличению значения диэлектрической проницаемости композитного материала по сравнению с рутилом. Отмечено, что при малом процентном содержании диоксида титана (510%) наблюдается отличие в механических свойствах композитного материала в зависимости от кристаллической структуры добавки. При большем увеличении (до 20%) разница в механических свойствах исследованных образцов была минимальна.

Исследование выполнено в рамках государственного задания № 075-01438-22-07 от 28 октября 2022 года (FSEE-2022-0019).

УДК 66.095.262-911.48

СИНТЕЗ АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ СТРУКТУРЫ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» МЕТОДОМ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Спиридонова Е.В., Анисимова С.В.
ООО «Компания Хома»
E-mail: spiridonova-e@homa.ru

Ключевые слова: эмульсионная полимеризация, акриловые сополимеры, структура полимера «ядро-оболочка».

Современные технологии производства лакокрасочных материалов и получения покрытий интенсивно развиваются в направлении сокращения выделения летучих органических соединений. Этому способствует прежде всего использование в качестве связующих водных дисперсий сополимеров, получаемых эмульсионной полимеризацией. В настоящих исследованиях синтезированы водные дисперсии акриловых сополимеров с морфологией частиц «core-shell» («ядро-оболочка») для решения задач формирования лакокрасочных покрытий при естественной сушке без использования растворителей и коалесцентов, обладающих высокими декоративными свойствами (блеск, твердость), имеющих адгезию к минеральным поверхностям и древесине, отличающихся качественной цветопередачей, термостабильностью, атмосферостойкостью и долговечностью.

Связующие получены методом эмульсионной полимеризации в два последовательных этапа – сначала формирование в дисперсных частицах «жесткого ядра» (Tg ~65°C), а затем «мягкой оболочки» (Tg ~0°C). Для этого выбраны и обоснованы соотношения акриловых мономеров (бутилакрилат, метилметакрилат, 2-этилгексилакрилат, бутилметакрилат) и введение на определенной стадии полимеризации специальных функциональных мономеров (непредельных карбоновых кислот и амидов). Соединение «ядра» и «оболочки» достигнуто на стадии синтеза, что подтверждено возрастанием диаметра частиц во времени и получением конечного продукта с мономодальным распределением частиц. Образование трехмерной сетчатой структуры при пленкообразовании из дисперсии было обеспечено постдобавками, взаимодействующими с кетонными и альдегидными группами.

Наличие композиционного состава, состоящего из специально создаваемых структурных образований, а именно объединения и совместной работы различных сополимерных звеньев и функциональных групп, доказано методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Процесс полимеризации проводился в течение 6-8 часов при поддержке температуры +78÷88°C в присутствии водорастворимого инициатора и анионных эмульгаторов. Рассмотрены различные приемы введения мономеров и эмульгатора в зону синтеза для обеспечения отсутствия коагулюмообразования. Получены устойчивые полимерные дисперсии с диаметром частиц 70-90 нм (измерения произведены методом динамического рассеивания света) с содержанием нелетучих веществ 45-50% при конверсии мономеров более 99,96% (контроль методом газо-жидкостной хроматографии). Минимальная температура пленкообразования водной дисперсии полимеров фиксируется на уровне 0- +5°C, что подтверждает наличие «мягкого ядра» и его вклад в свойства. Свободные полимерные пленки (толщина 0,27-0,32 мм) при температуре (+23±2°C) имеют повышенную механическую прочность (предел прочности при растяжении 6-20 МПа) с проявлением эластичности (относительное удлинение при разрыве 200-700%). Это обусловлено присутствием «жесткого ядра» в полимерных частицах.

Выявлен вклад вида эмульгатора в свойства получаемых полимеров. Направленный выбор и снижение уровня эмульгатора позволили обеспечить снижение водопоглощения полимерных пленок при статическом действии воды и повышение термостабильности до температур + 200°C.

Оптимальный режим синтеза акриловых сополимеров структуры «ядро-оболочка» определен и апробирован при масштабировании в лабораторных условиях и в промышленном реакторе объемом 1т.

При тестировании и использовании синтезированных связующих (содержание от 20 до 45% в составах интерьерных красок) получены покрытия с требуемыми свойствами.

По освоенному методу синтеза продолжаются исследования по возможности получения акриловых и стирол-акриловых сополимеров, востребованных в технологиях производства строительных материалов, в бумажной промышленности и других отраслях.

Благодарность
Авторы благодарят сотрудников, принимающих участие в работе: Левицкую А.В., Коробову Н.А.

УДК 544.777

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

Стаценко Т.Г.[1,2], Кольцов С.И.[1], Морозова С.М.[1,2]
[1]*НОЦ «Композиты России» МГТУ им. Баумана*
[2]*Институт физиологически активных веществ РАН*
E-mail: tatianastatsenko@yandex.ru

Ключевые слова: латексные наночастицы, наноколлоидные чернила, 3D-печать

Трехмерная (3D) печать – это метод аддитивного производства, где материал (чернила), осаждается на подложке посредством управления компьютерной численной обработки. Ранее нами было доказано, что на основе разноименно заряженных латексных наночастиц (НЧ) можно получить тиксотропные гели пригодные для 3D-печати. В продолжении данной темы нами были синтезированы новые ряды сшитых латексных НЧ и изучены их процессы взаимодействия и гелеобразования.

Проведены исследования влияния межчастичных контактов твердо-жестких, жестко-мягких или мягко-мягких путем проведения экспериментов ниже и выше температур стеклования, Tg полимера. Коллоидная сеть формируется только жесткими НЧ, образующими жесткие контакты. Формирование кластеров и сетей было изучено для положительно и отрицательно заряженных поли(этилметакрилатных) (p(EtMa)) и сшитых N,N'-метиленбисакриламидом (MBAA) (0.5, 1, 5 вес.%) поли(винилацетатных) (p(VAc)) латексных НЧ (рис. 1а,б). Температура стеклования p(EtMa) составляла 75 °C. Размеры и дзета-потенциалы НЧ не изменились в температурном интервале от 25 до 80 °C. Исследован диаметр и дзета-потенциал полученных латексных НЧ на основе p(VAc).

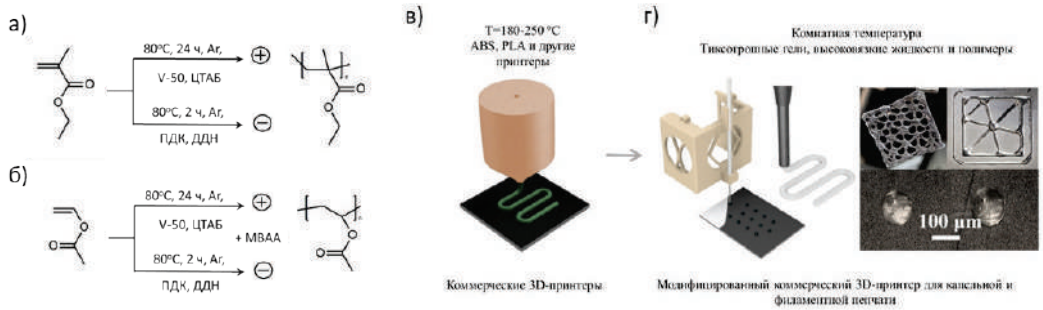


Рисунок 1. Наноструктурированные полимерные материалы для 3D-печати. а) схема синтеза эмульсионной полимеризации p(EtMa) с использованием инициаторов (V-50 - 2,2'-азобис(2-амидиноппаран)дигидрохлорид, ПДК - пероксодисульфат калия) и поверхностно-активных веществ (ЦТАБ - цетилтриметиламмония бромид, ДДН - додецилсульфат натрия), б) схема синтеза эмульсионной полимеризации p(VAc) с использованием сшивающего агента MBAA - N,N'-метиленбисакриламид, в) схема работы коммерчески доступных принтеров (ABS – термопласт на основе сополимера акрилонитрила, бутадиена и стирола; PLA – термопласт на основе полилактида, г) – схема модификации принтера для двух типов печати полимерных гидрогелей: капельный и филаментный

При смешивании дисперсий НЧ при T<Tg и T>Tg наблюдалось два различных состояния системы, когда общая объемная доля НЧ превышала пороговое значение, при T<Tg образовывался коллоидный гель, твердые НЧ жестко-жесткие контакты. При T>Tg дисперсионная фаза разделялась на жидкую и выпадшие в осадок агрегаты НЧ, мягкие НЧ, образующие мягко-мягкие контакты.

В тоже время была проведена работа по оптимизации модификации имеющегося в продаже принтера с технологией моделирования методом наплавления (FDM) (рис. 1в) для реализации экструзионной печати гидрогелей. На исходном FDM-принтере были изготовлены и совмещены с модифицированным принтером новые детали, а именно плунжерная система и части системы подачи геля. Были оптимизированы два типа печати полимерных гидрогелей: капельный и филаментный режимы (рис. 1г). Были указаны пригодные для печати реологические диапазоны для каждого метода, а также разрешение полученных образцов и алгоритмы создания g-кода с помощью скриптов Python. Предлагаемая схема является простым, недорогим и удобным решением модификации экструзионного принтера FDM для печати гелей. Преимущество в том, что основные детали создаются на оригинальном принтере, а расходные материалы доступны для покупки физическими лицами. При этом достигаемое разрешение печати сравнимо с коммерческими принтерами. Предлагаемая модификация будет интересна как исследовательским группам из-за достаточно хорошей точности формирования рисунка, так и образовательным группам из-за простоты и экономичности предлагаемой конструкции принтера.

Благодарность:
Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект №21-79-20113) и с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ.

УДК 677.027.625.121:677.494.675

КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ПРИДАНИЯ УСТОЙЧИВОСТИ К ИЗНОСУ ОТ ПОТЕРИ СЦЕПЛЯЕМОСТИ МЕЖДУ ПЕТЕЛЬНОЙ И КРЮЧКОВОЙ СОСТАВЛЯЮЩИМИ ЛЕНТЫ-ЗАСТЁЖКИ

Степанов М.Г., Дянкова Т.Ю.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
E-mail: dmmaxst3690@gmail.com

Ключевые слова: полиамидные тканые изделия, гидрофобность, грязеотталкивание, олеофобность.

Перфторированные (ПФ) соединения являются эффективными агентами для придания волокнистым материалам, в том числе полиамидным (ПА), водомаслостойкости и устойчивости к загрязняемости веществами различной химической природы благодаря низкой поверхностной энергии (6-8 мН/м) и наличию неполярных групп $–CF_3$ и $–CF_2$-. Для обеспечения устойчивости отделки в состав молекулы препарата вводят функциональные группы, обеспечивающие химическое взаимодействие с волокнообразующим полимером.

Придание гидро- и олеофобности изделиям из полиамидных (ПА) волокон является актуальной задачей. Объектом исследования являются двуслойный материал, сформированный из ПА нитей различной линейной плотности, отличающихся по упруго-эластическим характеристикам. Проблема придания износостойкости ПА ленте-застёжке связана с потерей сцепляемости составляющих изделие лент при использовании в качестве фурнитуры в процессе носки защитной одежды, что, в свою очередь, является следствием накопления загрязнений веществами различной химической природы на поверхности обеих частей застежки. Определённым ограничением в выборе средств интенсификации, условий формирования плёнки является требование к изделию о сохранности физико-механических характеристик и геометрических размеров мононитей в составе изделия на уровне исходных необработанных образцов.

Нами исследованы гидрофобные свойства текстильных крючковой (КЛ) и петельной (ПЛ) составляющих изделия, а также тканой (ТЛ) основы, выработанной из комплексных нитей меньшей линейной плотности. ПФ препарат наносили методом аппретирования составов, включающих от 0,65 до 2,40 % основного продукта при его нейтрализации водной 1,0–2,5%-й дисперсией аммиака. Продолжительность пропитки составляла 1 мин при комнатной температуре. Аппретированные образцы крюковой и петельной составляющих высушивали горячим воздухом и выдерживали в термостате при температуре 120^{o}C до постоянной массы, после чего подвергали термической обработке при температуре 150^{o}C в течение 3,5 мин. Результаты исследования величин краевых углов смачивания θ по воде показали различную эффективность обработки на тканевой ПА основе, крючковой и петельной составляющих ленты-застёжки. При изменении концентрации ПФ препарата в условиях эксперимента значения θ достигают 129^{o} для петельной составляющей, что превышает показатели для крючковой части ленты.

Проверка изменения уровня разрывной нагрузки и относительного удлинения при разрыве показала незначительную потерю прочности нитей при обработке с использованием указанного интервала концентраций ПФ и увеличение показателей упруго-эластических свойств: по сравнению с исходными мононитями в составе лент КЛ, ПЛ и ТЛ удельное относительное удлинение при разрыве повысилось соответственно на 7; 3 и 1 %, что может быть связано с усадкой волокнообразующего полимера в основе нитей различной линейной плотности при термической обработке аппретированных образцов. Для оценки изменения диаметров аппретированных мононитей выделенных из аппретированных образцов, использовали микроскоп «Микмед-6». Сравнение срезов аппретированных и исходных образцов показало отсутствие изменения диаметра мононитей в пределах погрешности измерений, что соответствует требованиям стандарта на готовое изделие.

Проведены исследования по определению степени загрязнения составляющих ПА ленты-застёжки. В качестве загрязняющих веществ использован активированный осветляющий уголь со средним размеров частиц 0,1 мм; а также чёрный ПА флок с длиной волокна 0,2 мм, окрашенный в массе перед экструзией и модифицированный для повышения электропроводимости. Для сравнения эффективности обработок загрязнению активированным углем подвергали образцы лент после антистатической отделки смесью катионактивных и неионогенных поверхностно-активных веществ. Оценку степени потемнения образцов, сопровождающей загрязнение, проводили с помощью спектрофотометра «color i5» в программе ProPalette Textile 0,7. По данным спектрофотометрии в видимой области рассчитывали показатели интенсивности окрасок K/S функция Гуревича – Кубелки - Мунка (ГКМ). Значения коэффициента отражения соответствовало λ_{max} = 540нм.

Таким образом, повышение уровня загрязняемости крючковой и петельной составляющих ПА ленты-застежки достигается в процессах гидро-и олеофобной обработки нейтрализованными составами фторкарбоновых каучуков или антистатической заключительной отделки с помощью смесей поверхностно-активных веществ.

УДК 615.462

3D-ПЕЧАТНЫЕ МАКРОПОРИСТЫЕ СКАФФОЛДЫ НА ОСНОВЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИЭФИРОВ И МОДИФИЦИРОВАННОЙ ОЛИГО(ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТОЙ) НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ КОСТНОЙ ТКАНИ

Степанова М.А.[1], Соломаха О.А.[1], Гофман И.В.[1], Нащекина Ю.А.[2], Сердобинцев М.С.[3], Виноградова Т.И.[3], Коржиков-Влах В.А.[1, 4], Коржикова-Влах Е.Г.[1]

[1] Институт высокомолекулярных соединений РАН

[2] Институт цитологии РАН

[3] Санкт-Петербургский научно-исследовательский институт фтизиопульмонологии

[4] Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: maristepanova@gmail.com

Ключевые слова: полилактид, поликапролактон, модифицированная нанокристаллическая целлюлоза, композиционные материалы, 3D-печать, скаффолды, инженерия костной ткани.

На сегодняшний день разработка биосовместимых, биоразлагаемых и биофункциональных материалов и создание на их основе изделий для тканевой инженерии представляет собой одно из ведущих направлений исследований биотехнологии, а также представляет значительный интерес для коммерциализации. Такие материалы должны характеризоваться схожестью с костной тканью по механическим свойствам, наличием взаимопроникающих макропор, способностью к клеточной адгезии и стимулированию формирования минеральных отложений с целью ускорения восстановления кости, а также возможностью простого и дешевого изготовления на их основе изделий индивидуальных форм и размеров. В данном ключе наиболее перспективным представляется применение таких биорезорбируемых и термопластичных полимеров, как сложные полиэфиры алифатических гидроксикислот (полилактид, поликапролактон, полигликолид и т.п.). Однако гидрофобность и как следствие отсутствие биологической активности данных полимеров ограничивают их успешное применение в данной области. Использование в качестве наполнителя микро(нано)кристаллической целлюлозы благодаря ее гидрофильности, низкой стоимости, наличию пригодных для модификации биолигандами функциональных групп и превосходных механических свойств позволяет решить данную проблему.

Целью настоящей работы являлось получение трехмерных макропористых матриц (скаффолдов) для инженерии костной ткани на основе биосовместимых и биоразлагаемых поли(D,L-лактида) (ПДЛЛА) и поли(ε-капролактона) (ПКЛ), содержащих в качестве наполнителя модифицированную олиго(α,L-глутаминовой кислотой) (ОГлу) нанокристаллическую целлюлозу (НКЦ). Модификация НКЦ была проведена путем прививки на ее поверхность предварительно синтезированной и содержащей остаточные бензильные защитные группы ОГлу. Наличие -COOH групп в данном полимере позволит эффективно связывать ионы кальция, что тем самым обеспечит улучшение биоминерализации в зоне имплантации. В свою очередь, содержащиеся в ОГлу остаточные защитные группы, способствующие ее гидрофобизации, позволят добиться более равномерного распределения частиц модифицированной НКЦ (НКЦ-ОГлу) в матрице полиэфира. Полученные частицы НКЦ-ОГлу были охарактеризованы рядом физико-химических методов (ИК- и ^{13}C ЯМР спектроскопия, термогравиметрический анализ, динамическое и электрофоретическое рассеяние света). С добавлением различного количества (5 и 10 масс%) наполнителя НКЦ и НКЦ-ОГлу методом 3D-печати (послойное наплавление) были изготовлены трехмерные макропористые ПДЛЛА и ПКЛ матрицы и исследованы их морфология, механические и биологические свойства (in vitro и in vivo) в сравнении с ненаполненными полиэфирными материалами. Показано, что использование в качестве наполнителя НКЦ-ОГлу приводит к получению более однородных (по сравнению с ПКЛ/НКЦ), пригодных по механическим характеристикам для восполнения костных дефектов различных локаций и биосовместимых с мезенхимальными стволовыми клетками (МСК) композитов. Вместе с тем, наблюдалось улучшение биоминерализации данных материалов как в модельных растворах, так и в результате остеогенной дифференцировки МСК, при этом наибольшее содержание кальцийсодержащих отложений было зафиксировано для материалов состава ПКЛ/НКЦ-ОГлу. Проведенные для всех образцов тесты по подкожной имплантации (крысы) продемонстрировали менее выраженный воспалительный ответ также для материалов на основе ПКЛ и НКЦ-ОГлу. Имплантация наиболее перспективных композитов на основе ПКЛ/НКЦ-ОГлу в бедренную кость кроликов показала более низкую воспалительную реакцию спустя 1 и 3 месяца и в зоне имплантации и в окружающих тканях, а также более высокую скорость формирования новой костной ткани по сравнению с «чистым» ПКЛ, при этом предимплантационная адгезия МСК на поверхности материалов обеспечивала усиление положительного эффекта.

Благодарность

Сканирующая электронная микроскопия и ИК-спектроскопия выполнены при поддержке Минобрнауки России (Мегагрант № 075-15-2021-637) с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии» и «Методы анализа состава вещества», соответственно.

УДК 547.78:542.87:66.095.833

ИМИДАЗОЛСОДЕРЖАЩИЕ ТЕРМО- И РН-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ

Стрелова М.С., Даниловцева Е.Н., Зелинский С.Н., Пальшин В.А., Анненков В.В.
Лимнологический институт СО РАН
E-mail: mariya.strelova.96@mail.ru

Ключевые слова: стимул-чувствительные сополимеры, имидазол, светорассеяние, кислотно-основные свойства, полиэлектролиты.

«Умные» полимерные материалы имеет огромный потенциал в области направленной доставки лекарственных средств. Защита биологически активных веществ от разрушения, повышение растворимости в биологических средах, управляемое высвобождение препарата – основные причины интереса к системам направленной доставки. Решением для таких задач могут быть так называемые «умные» полимерные материалы, способные изменять свои свойства и характеристики в ответ на изменение условий окружающей среды. Изменения температуры и кислотности для чувствительного к ним полимера могут вызвать изменение его конформации, гидрофильности/гидрофобности, что в свою очередь может привести к высвобождению препарата в заданном месте. Температура и pH фазовых переходов полимера зависят от природы функциональных групп и их соотношения в случае сополимеров, и это дает возможность управлять условиями перехода. В данной работе синтезированы термо- и pH-чувствительные производные полиакриламида модификацией полиакрилоилхлорида диэтиламином и аминопропилимидазолом (Рисунок 1).

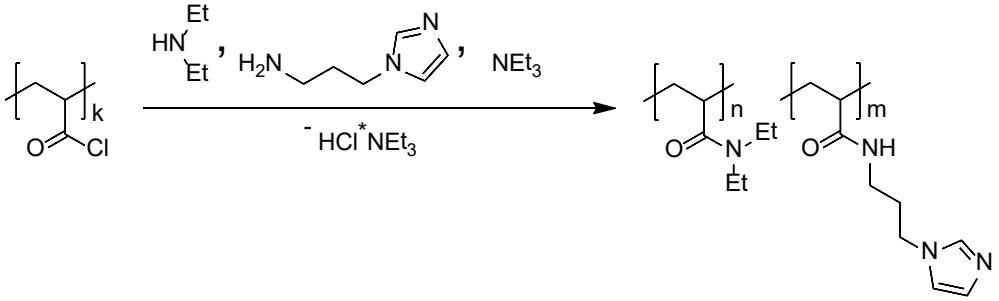


Рисунок 1. Схема синтеза термо- и pH-чувствительных полимеров.

Получен ряд водорастворимых полимеров с молекулярными массами 29-34 kDa и содержанием пропилимидазольных звеньев 13, 23 и 54% мол. Образцы, содержащие 13-23% мол. пропилимидазольных звеньев, при температурах 13-40°C растворимы во всем изученном интервале pH (2.5-11.5), и демонстрируют области нерастворимости при 50°C и 60°C. Для образца с 54% пропилимидазольных звеньев области нерастворимости изменяются, начиная с 13°C при pH 7.5-11 до 60°C при pH 6.5-10.2 . Кислотно-основные свойства определяются долей имидазольных групп в составе полимера. Повышение температуры приводит к увеличению кислотности полимеров. Нагревание водных растворов полимеров с pH 7.4 приводит к обратимому их помутнению при 56°C, 36°C и 22°C для образцов с 13, 23 и 54% мол. звеньев пропилимидазола соответственно. В растворах полимеров присутствуют частицы размерами до 10 нм, соответствующие мономолекулярным клубкам, и частицы 300 и более нм, являющиеся ассоциатами макромолекул, причем доля последних растет с повышением температуры. Полученные данные дают возможность настраивать условия фазового перехода полимера, что можно использовать для создания систем с контролируемым высвобождением целевых соединений.

Благодарность
Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-15-00268).

УДК 621.792

ТЕХНОЛОГИЯ БЕСКОНТАКТНОГО НАНЕСЕНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ПРОПИТАННОГО ВОЛОКНА

Субханкулов Р.М., Игнатов А.В.

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

E-mail: subtem@rambler.ru

Ключевые слова: машиностроение, полимер, обогрев, технология, автоматизация, сборка.

Ежегодно растет потребление композитов в машиностроительном производстве. Быстрый рост требует значительного снижения трудоемкости процесса изготовления и уменьшения производственного цикла. С этой целью разрабатываются различные решения, которые позволяют автоматизировать этапы технологического процесса. В последнее время получили особенное развитие различные роботизированные комплексы по выкладке, позволяющие выполнять этап нанесения предварительно пропитанного упрочняющего волокна, используя контактную роликовую головку, которая перемещается с помощью манипулятора по сложной поверхности формообразующей оправки. Выкладочная головка оснащается различными системами для более качественной выкладки без остановок: инфракрасным нагревателем, автоматическим резаком и т. д.

Инновационное решение авторов состоит в применении горячей направленной струи из форсунки при выкладке в качестве бесконтактного средства, замещающего ролик, и позволяющего обойти его недостатки.

Цель работы – разработка оригинального технологического метода и технологической оснастки, позволяющих повысить стабильность качественных характеристик и снизить трудоемкость изготовления многослойных изделий переменного сечения из полимерных композиционных материалов.

Научная новизна исследования состоит в выявлении закономерностей выполнения и управления технологическим процессом изготовления композиционных изделий переменного сечения.

Практическая значимость исследования заключается в предложении оригинального технологического метода изготовления композиционных изделий переменного сечения, разработке методик управления характеристиками метода и технологической отработки конструкции регулируемых изделий переменного сечения.

Внедрение результатов исследования позволит расширить возможности по применению современных композиционных материалов при изготовлении элементов пространственно сложной геометрической формы.

Расчет основных конструктивных элементов инновационного оборудования, реализующего метод, производится по оригинальной методике, позволяющей последовательно выявлять основные параметры проектируемой оснастки, обеспечивающей заданные технологические режимы.

Предложенная методика расчета основных конструктивных элементов прототипа оборудования, состоящая из 5 этапов, позволяет последовательно рассчитывать основные параметры оснастки, обеспечивающие заданные технологические режимы. Методика универсальная и может быть использована при расчете линейки оборудования для бесконтактной выкладки изделий с требуемыми для заказчика показателями.

УДК 691.175.2

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕН-ДИЕНОВОГО КАУЧУКА И ЭТИЛЕНВИНИЛАЦЕТАТА С ДОБАВЛЕНИЕМ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ЦЕНОСФЕР

Сухарева К.В.[1,2], Михайлов И.А.[1,2], Булучевская А.Д.[1], Сухарев Н.Р.[2], Романов Р.Р.[1], Попов А.А.[1,2]

[1]Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова

[2]«Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля

E-mail: sukhareva.kv@rea.ru

Ключевые слова: алюмосиликатные ценосферы, полимерный композит, этилен-пропилен-диеновый каучук, этиленвинилацетат, ЭВА, оптическая микроскопия, устойчивость к набуханию.

Алюмосиликатные ценосферы образуются в составе золы уноса при сжигании угля на тепловых электростанциях. В рамках данной работы было определено влияние введения алюмосиликатных ценосфер в полимерный композит СКЭПТ/ЭВА с различным соотношением полимеров на морфологию и стойкость эластомерных композитов к агрессивным средам.

Компаундирование тройных полимерных композитов проводили на лабораторных смесительных вальцах (UBL-6175-BL, КНР). Смешение проводилось при температуре валков 70°С в течение 10 минут при скорости вращения валков 12 об/мин. Прессование плёнок толщиной 1,5-1,7 мм проводили с помощью гидравлического ручного пресса РПА-12 (Биолент, Россия) при температуре 150°С и давлении 5 МПа. Время прессования составляло 5 минут. Исследование структуры распределения ценосфер в матрице эластомера проводилось с помощью оптического микроскопа Olympus BX3M-PSLED (Япония) при увеличении 50× и 200× в отраженном и проходящем свете. Стойкость исследуемых образцов к агрессивным средам была оценена по степени их набухания в различных средах: NaOH (30% водный раствор), индустриальное масло (И-40А). Были использованы образцы пленок размером 20×20×1,5 мм. Образцы погружали в агрессивные среды в чашках Петри. После этого образцы через 2 часа, 4 часа, 6 часов, 10 часов, 24 часа и 48 часов образцы вынимали из агрессивной среды, обмакивали фильтровальной бумагой с обеих сторон и измеряли вес набухших пленок.

С помощью метода оптической микроскопии было исследовано диспергирование золы-уноса в полимерной матрице полученных смесей. Наполнитель внедряется в каучуковую матрицу, как правило, в виде крупных скоплений агрегатов и агломератов, внутри которых зачастую находится эластомер, захваченный ими при смешении на вальцах, что свидетельствует о неравномерного распределения наполнителя по всей каучуковой матрице и приводит к плохой совместимости наполнителя с полимером на границе раздела фаз. При этом уже в композите СКЭПТ/ЭВА/ЦС с соотношением полимеров 80:20 наблюдается равномерное распределение ценосфер по всему объему композита и с увеличением доли ЭВА в смеси изменение характера распределения наполнителя в композите не наблюдается. Введённый ЭВА в данном случае выполняет роль диспергатора для ценосферного наполнителя.

Анализ зависимости степени набухания полимерных композитов от соотношения полимеров в смеси показал, что с увеличением содержания СКЭПТ повышается степень набухания композита в индустриальном масле. Анализ зависимости времени набухания в 30% водном растворе гидроксида натрия показал, что в смесях с высоким содержанием СКЭПТ наблюдается незначительное набухания на начальном этапе и постепенное снижение степени набухания, вероятно, за счет вымывания части алюмосиликатных сфер с поверхности образца. При этом смеси с высоким содержанием ЭВА за счет способности винилацетатных звеньев к взаимодействиям с водными растворами характеризуются увеличением степени набухания со временем.

По результатам работы изучена возможность использования алюмосиликатных ценосфер в качестве наполнителя для композиционных материалов на основе СКЭПТ/ЭВА. Введенный в состав полимерного композита ЭВА уже в количестве 20% выполняет роль диспергатора для алюмосиликатных ценосфер и улучшает их распределение в каучуковой матрице, предотвращая агломерацию и агрегацию наполнителя. Увеличение содержания СКЭПТ в смеси приводит к повышению степени набухания в индустриальном масле, при этом смеси в высоким содержанием ЭВА приводит со временем к увеличению степени набухания в водных растворах щелочей.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г.В. Плеханова». Исследования выполнены с использованием оборудования Центров коллективного пользования РЭУ им. Г.В. Плеханова и ИБХФ РАН.

УДК 66.071.6

ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИФЕНИЛЕНОКИСИДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

Сырцова Д.А.[1], Зиновьев А.В.[2], Пискарев М.С.[2], АлентьевА.Ю.[1], Кузнецов А.А.[2]

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

[2] *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН*

E-mail:syrtsova@ips.ac.ru

Ключевые слова: полимерные мембраны, поверхностная модификация, газоразделение, низкотемпературная плазма.

В связи с активным развитием мембранной науки и технологии в последние годы, включающим поиск новых областей и направлений применения мембранного метода разделения газов, в частности процессы с использованием полимерных мембран с непористыми селективными слоями, сохраняет актуальность разработка новых мембран с улучшенными разделительными, механическими и другими свойствами. В этом направлении наряду с синтезом новых полимерных структур, существует большой интерес к применению различных методов физико-химической модификации уже существующих газоразделительных мембран и мембранных материалов. Одним из наиболее перспективных направлений изменения параметров мембран, например, повышение их газоселективности, является применение различных физико-химических методов модификации поверхности мембраны с использованием, например, низкотемпературной плазмы, позволяющей изменить структуру поверхностного слоя, и, как результат, его физико-химические свойства при сохранении объемных характеристик исходной полимерной матрицы. Еще одним преимуществом такого способа обработки является экологичность подхода, основанного на безрастворных технологиях. Ранее эффективность такого подхода бала показана на примере пленок и композиционных мембран из поливинилтриметилсилана.

Целью данной работы являлось изучение влияния условий односторонней обработки поверхности гомогенных пленок из поли (2,6-диметил-1,4-фениленоксида) (ПФО) методом низкотемпературной плазмы на воздухе на их газотранспортные и селективные свойства. Полимер был предоставлен НПО «Гелиймаш».

В представленной работе в качестве объекта исследования были выбраны гомогенные пленки ПФО, полученные поливом из раствора полимера в хлороформе на целлофан с последующей откачкой остаточного растворителя до достижения постоянного веса образца. Толщина пленок составляла 40-45 мкм. Модификацию проводили в разряде постоянного тока пониженного давления на аноде при температуре 25°С, давлении рабочего газа (воздуха) в реакционной камере ~15 Па, токе разряда 50 мА. Время обработки составляло от 10 до 30 с. Контактные свойства поверхности характеризовали величинами краевых углов смачивания, измеренных с помощью прибора Easy Drop DSA100 (KRUSS, Германия) по деионизованной воде. Исследование влияния модификации на газопроницаемось проводилось дифференциальным методом с газохроматографическим окончанием при t^o = 22-23 ^oC и перепаде давления на мембране 1 атм. В качестве исследуемых газов были выбраны He, H_2, O_2, N_2, CO_2 и CH_4. В качестве газа-носителя были выбраны He и N_2.

Изучение газотранспортных свойств пленок из ПФО показало, что модификация снижает проницаемость N_2 в большей степени, чем других газов, приводя к увеличению селективности разделения по парам O_2/N_2 и CO_2/N_2. Установлено, что эффект модификации сохраняется как минимум в течение 2 месяцев, причем, итоговая селективность по паре O_2/N_2 увеличивается в 2 раза, а по паре CO_2/N_2 – в 3 раза относительно значений для исходных пленок при сохранении высокого уровня потока как для O_2 так и для CO_2.

Таким образом, на примере ПФО показано, что предложенный метод модификации поверхности полимерных пленок и мембран в плазме позволяет существенно улучшить разделительные характеристики коммерческих мембранных полимеров, обеспечивая при этом высокую производительность мембранного модуля.

Благодарности

Работа выполнена в рамках Гос.задания ИНХС РАН.

УДК 66.099:667.6

ПРИМЕНЕНИЕ КАРБОЦЕПНЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ НЕСТЕРОИДНЫХ ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНЫХ ПРЕПАРАТОВ

Грехнёва Е.В., Лагутина А.С., Сычев А.В., Кудрявцева Т.Н.
Курский государственный университет
E-mail: lagutina210@gmail.com

Ключевые слова: микрокапсулирование, мелоксикам, поливиниловый спирт, адресная доставка, биодоступность.

На сегодняшний день в фармакологии регулярно проводится разработка способов адресной доставки биологически активных веществ и лекарственных соединений, а также предлагаются новейшие пути решения трудностей, связанных с повышением биодоступности некоторых лекарственных препаратов. Одним из способов повышения биодоступности является микрокапсулирование. Капсулы дают возможность переносить препарат, никак не изменяя его химических свойств и эффективности.

Нестероидные противовоспалительные препараты (НПВС) применяются в лечении заболеваний, сочетающих болевой синдром и воспаление. Однако классические лекарственные формы НПВС могут вызвать определенные трудности, связанные с их невысокой биодоступностью и возможными побочными эффектами. По этой причине ищут новые варианты и методы формирования наиболее результативных и не опасных лекарственных форм на основе НПВС. Одним из таких способов является их микрокапсулирование в водорастворимые карбоцепные полимеры.

Для микрокапсулирования НПВС, в данном случае мелоксикама, был выбран поливиниловый спирт (ПВС) (Alfa Aesar CAS: 9002-89-5). Выбор полимера обусловлен его большим спросом в фармацевтической промышленности. Известно, что добавление поливинилового спирта в таблетки НПВС увеличивает их растворимость и биодоступность, а заключение нерастворимого в воде вещества в оболочку из водорастворимого полимера, приведет к получению продуктов, способных образовывать устойчивые в большей или меньшей степени водные суспензии. Для микрокапсулирования мелоксикама были использованы несколько видов поливинилового спирта: низковязкий (low), средней вязкости (medium) и высокой вязкости (high). Важно было выбрать схему процесса, которая обеспечивала бы формирование мелкодисперсного, сыпучего продукта, поэтому для микрокапсулирования НПВС применялся физико-химический метод, который состоял в осаждении полимера на поверхности капсулируемого вещества путем замены растворителя.

Количественный состав полученных микрокапсул определяли методом градуировочного графика на спектрометре УФ/видимой области UV-1800 (Shimadzu). Структура подтверждалась методом инфракрасной спектроскопии с использованием ИК - Фурье-спектрометра «ФСМ 1201» оснащенного приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Размер и морфология поверхности изучались методом электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе «QUANTA FEG 650». Некоторые особенности процесса, а также получаемого продукта приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика процесса микрокапсулирования

Вещество	Полимер	Соотношение вещество-полимер	Объем 5 %-ного раствора полимера, мл	Объем осадителя, мл	Выход, %	Количество мелоксикама в капсулах, %
Мелоксикам	ПВС (low)	1:1	9,5	40,0	76,0	46,1
	ПВС (low)	1:2	21,0	80,0	76,0	25,3
	ПВС(medium)	1:1	12,5	40,0	85,0	40,0
	ПВС (high)	1:1	14,5	40,0	84,0	36,0

Таким образом, подобрана оптимальная методика микрокапсулирования НПВС в поливиниловый спирт, обеспечивающая практически количественный переход вещества в капсулу. Последующие исследования дадут возможность усовершенствовать технологию создания подобных лекарственных форм, увеличить их эффективность и безопасность. Исследования, связанные с использованием карбоцепных водорастворимых полимеров в лекарственных формах НПВС, показали их результативность в улучшении биодоступности и повышении длительности действия веществ.

УДК 621.792

ПОВЫШЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ШЕРОХОВАТОСТИ ПРИ ОБРАБОТКЕ РАСТОЧНЫМИ ОПРАВКАМИ С ЭФФЕКТОМ ВИБРОГАШЕНИЯ

Игнатов А.В., Карпачев А.Ю., Тагильцев С.В.
МГТУ им. Н.Э. Баумана
E-mail: sveti63@yandex.ru

Ключевые слова: виброгасящий удлинитель расточной оправки, сборная расточная оправка, гашение вибраций, снижение трудоемкости и себестоимости, клеевая композиция.

Теоретические исследования показывают, что наиболее существенное влияние на качество обработанных поверхностей оказывают именно колебания режущего инструмента, который в технологической системе является наиболее слабым звеном.

Именно вибрация расточного инструмента оказывает наибольшее влияние на качество обработанной поверхности отверстия. Анализ большинства изготовителей современных расточных оправок с эффектом виброгашения показал общий недостаток. Снижая вибрацию, они усложняют конструкцию удлинителя, тем самым увеличивают ее себестоимость и ограничивают область применения данных удлинителей. Таким образом, исследование, разработка и внедрение научно обоснованных технических решений по снижению вибрации удлинителей расточных оправок и увеличению стойкости инструмента, а также уменьшению себестоимости и трудоемкости выпускаемого изделия представляет собой актуальную проблему отечественного машиностроения.

В качестве решения задачи снижения вибрации в диссертационной работе представлена конструкция виброгасящего удлинителя расточной оправки. Разработанный виброгасящий удлинитель расточной оправки представляет собой конструкцию, состоящую из заднего фланца с конической поверхностью для установки в шпиндель станка, удлинителя и переднего фланца с отверстием под крепление резцовой головки. В полость удлинителя будет введена клеевая композиция на эпоксодиановой основе. Для обеспечения жесткости конструкции внутри удлинителя стягиваются металлические тросы. Количество тросов и их диаметр выбирается из конструктивных параметров переднего и заднего фланцев, а также диаметра удлинителя. С обоих концов тросы обжимаются втулками. Тросы в сборе, обжатые втулками, крепятся с двух сторон резьбовыми втулками к переднему и заднему фланцам.

Оригинальным решением данной конструкции является использование клеевой композиции в качестве основного материала поглощающего вибрационную волну, обеспечивающее жесткость режущего инструмента, предотвращающего раскрытие стыков под действием сил резания. Текучие свойства клея позволяют расположить внутри конструкции расточной оправки все коммуникационные элементы для обеспечения оптимальной работы инструмента и комфортного стружкоотделения. Следует особо отметить, что ценовые характеристики современных адгезивных материалов позволяют говорить о снижение себестоимости изготовления режущего инструмента при указанном конструктивном решении. Таким образом, завершающим элементом конструкции является клеевая композиция, которая заливается внутрь полости удлинителя. Одним из основных преимуществ клеевых соединений является гашение вибраций.

Разработанная конструкция виброгасящего удлинителя была испытана при обработке опытных образцов из Ст20, 30ХГСА и ВТ6. Представлены рекомендации по применению расточных оправок с виброгасящими удлинителями при растачивании различных материалов. Данные рекомендации позволяют повысить параметр шероховатости Ra заготовок из материала ст 20, 30ХГСА и ВТ6 в 4 раза по сравнению с цельным удлинителем. При обработке отверстий расточными оправками с виброгасящим удлинителем параметр шероховатости Ra составлял 0,8. Параметр шероховатости Ra при обработке заготовки расточной оправки с цельным удлинителем составлял Ra 3,2. В диссертационной работе получены значения шероховатости отверстий обработанных расточной оправкой с виброгасящим удлинителем близкие по своим показателям к шероховатости после окончательного шлифования. Данные преимущества позволяют значительно сократить себестоимость обработки изделий из ст 20, 30ХГСА и ВТ6 за счет сокращения отделочные методы обработки.

УДК 541 (64+515):547:39

СИНТЕЗ БИОСОВМЕСТИМЫХ (СО)ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ТАРГЕТНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

Таранкова К.А., Григорьева А.О., Зайцев С.Д.

Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского

E-mail: csenia7@gmail.com

Ключевые слова: RAFT-полимеризация, ROP-полимеризация, метакриловая кислота, адресная доставка.

Потребность в фармацевтических препаратах в мире возрастает с развитием патологий и устойчивых к антибиотикам бактерий. Разработка новых лекарств ограничивается в первую очередь долгим временем проведения клинических испытаний. В результате исследователи все чаще обращают внимание на новые способы селективной доставки имеющихся лекарств, а не на создание новых.

Полимерные носители лекарственных средств решают проблему токсичного воздействия на организм. Благодаря высоким значениям молекулярной массы (ММ) полимеры увеличивают время циркуляции и улучшают процесс захвата лекарственных средств опухолевыми клетками. Важной актуальной проблемой является создание систем доставки противоопухолевых препаратов, усиливающих, а не только сохраняющих цитотоксическое действие препарата на опухолевые ткани и одновременно снижающих его токсическое действие на другие органы, а также создание средств для активации иммунных противоопухолевых механизмов. Следует отметить, что большинство исследований по созданию полимерных систем доставки лекарств, основано на биополимерах. Известно, что синтетические полиэлектролиты усиливают иммунный ответ при введении вместе с антигенами, выступая в роли адъювантов. Преимущество этого свойства было использовано при разработке вакцин. Иммуностимулирующая активность полимерных адъювантов основана на их макромолекулярной природе. По этой причине в данном исследовании выбор был остановлен на синтетических биосовместимых полимерах, в частности, полиметакриловой кислоте.

Одним из методов контролируемого синтеза среди радикальных процессов является полимеризация по механизму обратимой передачи цепи (RAFT-полимеризация). Данный подход позволяет не только получить полимеры с низкими значениями ММ и молекулярно-массового распределения (ММР), но и осуществить направленный синтез биосовместимых (со)полимеров различного строения.

Целью данной работы явилось изучение особенностей RAFT-полимеризации метакриловой кислоты в присутствии агентов обратимой передачи цепи различного строения.

В ходе работы исследована RAFT-полимеризация полиметакриловой кислоты в присутствии N-гидроксисукцинимид 2-(додецил-тритиокарбонат)-2-метилпропаноата, 2-(додецил-тритиокарбонат) пропионовой кислоты и 2-фенилпропан-2-илбензодитиоата в качестве RAFT-агентов. Показано, что последний является наиболее эффективным из исследованных агентов. Синтезирована серия образцов полиметакриловой кислоты с различной молекулярной массой с сохранением и удалением концевых групп агента передачи цепи. В экспериментах на лабораторных животных (крысы линии Wistar) было показано, что наилучшим иммуномодулирующим действием обладает полиметакриловая кислота с молекулярной массой 30 кДа.

УДК 544.431.7

ПЕРЕДАЧА ЦЕПИ С ДЕСТРУКЦИЕЙ ПРИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ

Тарасов А.Е.[1], Подвальная Ю.В.[1], Грищук А.А.[1], Захарова А.Д.[2], Бадамшина Э.Р.[1]

[1] *ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН*

[2] *Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева*

E-mail: atarasov@icp.ac.ru

Ключевые слова: полиакрилонитрил, передача цепи на полимер, деструкция, третичные амины.

Полимеры акрилонитрила преимущественно линейного, реже разветвленного строения нашли широкое применение в промышленности для изготовления мембран, пленок, в качестве различных функциональных добавок. В настоящее время практически весь производимый полиакрилонитрил используется в качестве сырья для обширного спектра волокон: химических и углеродных. Последние используются и как самостоятельный материал, и как составная часть различных композитов.

Существующая технология производства полиакрилонитрила базируется на радикальном механизме полимеризации, но изучение анионной полимеризации акрилонитрила как альтернативного способа получения полиакрилонитрила продолжается. Связано это с тем, что синтез полиакрилонитрила по анионному механизму характеризуется высоким выходом полимера, возможностью проведения реакции при высоких скоростях и при температурах от криогенной до комнатной, возможностью контролировать молекулярно-массовые характеристики полимера, а также получать полиакрилонитрильное волокно непосредственно из реакционного раствора. Однако анионная полимеризация акрилонитрила, осуществляемая под действием большинства известных инициирующих систем, характеризуется большей по сравнению с радикальными процессами интенсивностью протекания реакций передачи цепи на полимер с образованием полиакрилонитрила различной степени разветвленности.

Впервые образование разветвленных структур в процессе полимеризации акрилонитрила было зафиксировано в 1958 году, а в 1962 г. было установлено, что разветвленный ПАН образуется за счет передачи цепи на полимер. Передача цепи на полимер при анионной полимеризации АН может протекать как межмолекулярно с образованием длинноцепных разветвлений, так и внутримолекулярно с формированием короткоцепных разветвлений. Структура полимерной цепи в после протекания передачи цепи на полимер была идентифицирована с помощью ^{13}C ЯМР-спектроскопии.

В ходе исследования влияния условий проведения анионной полимеризации акрилонитрила на интенсивность протекания реакции передачи цепи на полимер нами было обнаружено, что регулировать степень разветвления полиакрилонитрила без изменения молекулярной массы образующегося полимера не представляется возможным. Молекулярная масса линейно зависит только от степени разветвления полимера вне зависимости от условий полимеризации. Эта зависимость объясняется деструкцией полиакрилонитрила в ходе протекания передачи цепи на полимер. Это было подтверждено проведением анионной полимеризации акрилонитрила в присутствии его полимера. При избытке количества полимера над мономером в реакционной массе передача цепи преобладает над реакцией роста. Если бы передача цепи не сопровождалась деструкцией, в результате этой реакции должен был образоваться продукт, имеющий структуру полимерной щетки. При этом молекулярная масса полимера должна была увеличиться относительно добавленного в реакционную массу полиакрилонитрила, однако молекулярная масса продукта значительно снизилась относительно добавленного полиакрилонитрила. Передача цепи с деструкцией протекает при инициировании анионной полимеризации акрилонитрила различными циклическими аминами. Строение циклического амина влияет на интенсивность протекания этой реакции.

Благодарность

Работа выполнена по теме № 0089-2019-0008 Государственного задания (№ государственной регистрации АААА-А19-119041090087-4) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

УДК 54.057

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА И МЕТИЛАКРИЛАТА ДЛЯ ФОРМОВАНИЯ ВОЛОКОН ИЗ РАСПЛАВА

Таратина В.А.[1], Томс Р. В.[1], Гервальд А.Ю.[1]
[1] *Российский Технологический Университет*
E-mail: varia.taratina@icloud.com

Ключевые слова: полиакрилонитрил, ПАН-прекурсор, расплавное формование, ДСК.

Волокна из сополимеров на основе акрилонитрила (АН) используют в качестве прекурсоров углеродного волокна (УВ). ПАН-прекурсоры УВ получают формованием из раствора. В настоящее время этот способ широко распространен. Однако имеет ряд недостатков, которые значительно повышают стоимость как ПАН волокон, так УВ. Главным недостатком является использование дорогостоящих растворителей в большом объеме с последующей их регенерацией, что также негативно влияет на окружающую среду. Более экологичным и экономически выгодным является способ формования волокон из расплава. Однако существует ряд факторов, которые не позволяют использовать расплавную технологию для сополимеров на основе АН. Температура плавления ПАН составляет около 300℃, при этом реакция циклизации нитрильных протекает при более низкой температуре (от 220 до 300℃). Таким образом в первую очередь протекает циклизация, а не плавление. Следовательно, необходимо снизить температуру плавления ниже температуры циклизации нитрильных групп. Для получения пригодного для переработки из расплава ПАН используют пластификатор. При этом введение внутреннего пластификатора эффективнее, чем использование внешнего пластификатора. Например, вода в совокупности с высоким давлением позволяет сформовать волокно из расплава, но при ее последующем удалении в волокне образуются пустоты, которые снижают прочность волокна. В качестве внутренних пластификаторов используют сомономеры, которые должны отвечать ряду требований. Важно, чтобы сополимер имел небольшую молекулярную массу (ММ), а сомономеры не ускоряли реакцию циклизации. В качестве таких сомономеров используют алкилакрилаты или алкилметакрилаты.

Сополимеры ПАН обычно получают растворной полимеризацией. Однако такой способ также требует больших затрат, связанных с регенерацией растворителя, а предельная конверсия полимеризации не превышает более 70 %. Более экономичным способом является сополимеризация в воде, предельная конверсия которой достигает 90 %.

Целью работы является синтез сополимера акрилонитрила с метилакрилатом осадительной сополимеризацией в воде и изучение свойств полученного продукта, способного к расплавному формованию волокна.

Сополимеризацию АН с МА проводили в воде при 55℃, использовали окислительно-восстановительную систему, состоящую из персульфат калия (ПК) и метабисульфит натрия (МБ), в качестве регулятора ММ использовали меркаптоэтанол (МЭ). Содержание МА изменяли в интервале от 7,5% до 17,5 %. ММ определяли методом ГПХ. Были получены сополимеры со средневесовыми ММ в диапазоне от 30 до 50 кДа, при этом значение индекса полидисперсности был в диапазоне от 1,6 до 1,95.

Исследовали термические свойства сополимеров методом ДСК в динамическом режиме. Термический анализ методом ДСК показал, что увеличение содержания МА в сополимере существенно смещает пик циклизации, в сторону больших температур. Сравнение термограмм ДСК для сополимеров близкого состава, полученных растворной сополимеризацией и осадительной, не показало существенных различий.

Для оценки скорости циклизации использовали метод ИК-спектроскопии. Образцы готовили в изотермических условиях в среде аргона при 225 и 250 ℃. Установлено, что увеличение содержания МА в сополимере приводит к замедлению процесса циклизации. Из полученных сополимеров проводили при 225 ℃ формование волокон из расплава. Сополимеры с содержанием МА от 15 до 20 % мол. успешно переходили в расплав, из которого возможно было вытянуть волокно. При меньшем содержании МА в сополимере не целесообразно проводить формование из расплава, так как в этом случае необходима более высокая температура, которая обуславливает повышение скорости циклизации, уменьшая время жизни расплава.

Полученные результаты показывают, что сополимер ПАН, полученный осадительной полимеризацией в воде, может быть использован для формования ПАН волокон из расплава.

УДК 54.057

РАБОТЫ В ОБЛАСТИ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЫ ФОТОРЕЗИСТА ДЛЯ ARF ЛИТОГРАФИИ

Пугачёва Т.А.[1], Тарусина К.А.[1], Малков Г.В.[1], Курбатов В.Г.[1,2]
[1]ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН
[2]Ярославский государственный технический университет
E-mail: ktarusina@bk.ru

Ключевые слова: фотолитография, фоторезист, полиметакрилаты, сополимеры, молекулярная масса.

Производство интегральных схем (ИС) включает много десятков технологических операций. Одними из наиболее важных являются фотолитографический процесс формирования рельефных покрытий на функциональных поверхностях подложек с использованием фоторезистов (ФР). ФР представляет собой светочувствительный технологический материал, который наносят на подложку с целью получить соответствующее фотошаблону расположение окон для обработки поверхности – для доступа травящих веществ, металлизации и другим операциям, необходимым для изготовления полупроводниковых приборов и устройств. Композиции ФР для фотолитографии с актиничным излучением 193 нм в настоящее время в России не производятся.

В качестве объектов исследования использовался ряд сополимеров, полученных на основе 3-гидроксиадамантан-1-ил метакрилата (ГАМА), 2-этил-2-адамантил метакрилата (ЭАМА), (5-оксооксолан-3-ил)-2-метилпроп-2-еноата (βГБЛМА), малеинового ангидрида (МА). Адамантильные фрагменты несут функцию плазмостойкости, гидроксильная/ангидридная группа необходимы для оптимизации полярности, лактонная/ангидридная – для улучшения адгезии к подложке (слою антиотражающего покрытия). Сополимеры были получены радикальной сополимеризацией в растворе тетрагидрофурана.

Все полученные экспериментальные образцы, полученные на основе мономеров (мет)акрилового ряда характеризуются высокими значениями полидисперсности. Причем снижение содержания βГБЛМА приводит к получению полимеров акрилового ряда с более узким распределением. Замена βГБЛМА на МА позволяет снизить показатель полидисперсности Pd = 4-6 до Pd = 2,6-3,7. Следует отметить, что сополимеры с МА, характеризуются также и более низкими молекулярными массами, по сравнению с продуктами, полученными на основе (мет)акриловых мономеров. Полученные полимеры по своим молекулярно-массовым характеристиками близки к параметрам полимерных основ, используемых в настоящее время в производственном процессе.

С помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии определены полосы поглощения характерные для каждого из входящих с состав сополимера мономеров. На основе соотнесения сигналов используемых мономеров и сигналов в ЯМР спектрах полученных полимеров рассчитаны составы сополимеров. Составы полученных сополимеров близки к составам мономерных смесей, загружаемых в реакционную массу, что позволяет косвенно говорить о близких значения констант сополимеризации для применяемых акриловых мономеров.

С использованием методов дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа были проанализированы теплофизические свойства полученных сополимеров. Наличие в составе сополимеров βГБЛМА и МА не позволило определить их температуру стеклования, которая, судя по всему, совпадает или превышает температуру начала потери массы сополимеров ~150°С и ~190°С соответственно.

На основе синтезированных сополимеров получены фоточувствительные композиции. Проведены их испытания на линии по производству микроэлектронных изделий. Показано, что полученная полимерная основа позволяет снизить дозу экспонирования по сравнению с фоторезистом, используемым в производстве практически в два раза.

Благодарность
Работа выполнена по теме № 0074-2019-0014 Государственного задания (№ гос. регистрации АААА-А19-119101590029-0).

УДК 547.1

ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНЫ. ОТ ЭЛЕМЕНТАРНОГО КРЕМНИЯ ДО НОВЫХ СТРУКТУРНЫХ ФОРМ.

Темников М.Н.[1, 2], Хасяк Я.К.[1, 2], Крижановский И.Н.1,[2], Ершова Т.О.[1, 2], Анисимов А.А.[1, 2], Музафаров А.М.[1, 3]

[1] Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого
[2] Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
[3] Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАН
E-mail: temnikov88@gmail.com

Ключевые слова: прямой синтез, тетраэтоксисилан, фенилтриэтоксисилан, фенилсилсесквиоксан, лестничный полисилоксан, сверхразветвленный полисилоксан.

Полиорганосилсесквиоксаны общей формулы RSiO1,5 – важный класс кремнийорганических полимеров. Благодаря синергии свойств органических и неорганических соединений они находят широкое применение в самых разных областях промышленности и быта. Особое место среди этого класса полимеров занимают полифенилсилсесквиоксаны (PPSQ). Фенильный радикал при атоме кремния придает данным соединениям повышенную термо- и радиационную стабильность. В сочетании с прекрасными диэлектрическими свойствами, гидрофобностью и растворимостью, это позволяет широко использовать их в качестве защитных покрытий для электронных приборов. Покрытия на основе коммерческих фенилсилсесквиоксановых (или его сополимеров с дифункциональными мономерами) лаков обеспечивают длительную работу приборов в условиях повышенной влажности при 250-300 ^{o}C. Оптическая прозрачность и высокий показатель преломления делают полифенилсилсесквиоксаны привлекательными объектами для оптики и оптоэлектроники. Они находят применение в качестве волноводов и покрытий для оптических приборов.

Как видно из вышесказанного, PPSQ находят применение в различных направлениях человеческой деятельности. При этом их применяют как в чистом или сополимерном виде (лаки, компаунды), так и в композиционных материалах. Причем в композитах PPSQ может использоваться в качестве полимерной матрицы, наполнителя или модификатора.

Такое многообразие областей применения связано не с особой универсальностью PPSQ, а с многообразием структурных форм, соответствующих одному и тому же химическому составу полимера. В большинстве перечисленных случаев оптимизация свойств PPSQ для того или иного практического применения проводилась эмпирическим подбором условий синтеза. Чувствительность структуры PPSQ к условиям его синтеза подразумевает возможность решения задачи оптимизации свойств в координатах структура-свойства.

В настоящем докладе представлены разработанные направленные способы получения фенилсилсесквиоксанов двух вырожденных структурных форм. То есть полностью полициклических (лестничных) PPSQ и полностью ациклических (сверхразветвленных) PPSQ. Проведен сравнительный анализ их физико-химических свойств, оценены области практического применения. Освещены последние достижения в области синтеза как самих структурных форм PPSQ, так и аспекты получения их исходных мономеров и переработки полимеров. Особый акцент сделан на экологической составляющей цикла получения-переработки PPSQ.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Минобрнауки РФ на развитие молодежных лабораторий, в рамках реализации ТГПУ им. Л.Н. Толстого программы «Приоритет 2030», согласно договору № 073-03-2023-030/2. Средства дополнительного соглашения № 073-03-2023-030/2 от 14.02.2023 к Соглашению о предоставлении субсидии из федерального бюджета на финансовое обеспечение выполнения государственного задания на оказание государственных услуг («Создание бесхлорного метода производства фенилалкоксисиланов и получение современных инновационных материалов на их основе») 073-00030-23-02 от 13.02.23.

УДК 541.64:547.78

СИНТЕЗ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ И ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ЩЕТОК НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРНЫХ ПОЛИОКСАЗОЛИНОВ

Теньковцев А.В.

Институт высокомолекулярных соединений РАН

E-mail:avt@hq.macro.ru

Ключевые слова: привитые сополимеры, полиоксазолины, звездообразные полимеры, катионная полимеризация.

Последние три десятилетия пристальное внимание исследователей привлекают так называемые “умные полимеры” (smart polymers), что обусловлено широкими возможностями их применения. Особое место среди них занимают термочувствительные полимеры сложной архитектуры - многолучевые звезды, сверхразветвленные полимеры и молекулярные щетки. Введение в архитектуру полимера фрагментов, готовых к эффективному связыванию низкомолекулярных соединений, является новой стратегией конструирования супрамолекулярных коллоидных структур, что позволяет моделировать процессы, протекающие в живой природе. В докладе рассматриваются синтетические подходы к звездообразным поли-2-алкилоксазолинам с каликсареновым центральным ядром. Описаны синтетические подходы к получению гибридных полимеризационно-поликонденсационных щеток с использованием мультицентровых полиэфирных инициаторов для катионной полимеризации оксазолинов. Рассмотрено влияние строения лучей (гомо-, блок- и градиентные структуры) на термочувствительность полученных полимеров полиоксазолинов.

УДК 544.02

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ АГРОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИЭФИРОВ

Тертышная Ю.В.[1,2], Скороходова А.Н.[3], Карпова С.Г.[1], Подзорова М.В.[1,2]

[1] Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

[2] Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова

[3]Российский государственный аграрный университет - МСХА им. К.А. Тимирязева

E-mail:terj@rambler.ru

Ключевые слова: полилактид, полигидроксибутират, волокнистые матрицы, электроформование, биодеградация, агроматериал.

Большинство материалов для сельского хозяйства изготавливают из полимеров на нефтяной основе. Для снижения потребления нефтепродуктов, а также воздействия на окружающую среду, связанного с их потреблением, недавно было предложено использовать полимеры на основе возобновляемых ресурсов для изготовления мульчирующих пленок и нетканых материалов для выращивания сельскохозяйственных культур.

Из доступного диапазона полимеров на биологической основе полилактид (ПЛА) и поли-3-гидроксибутират (ПГБ) являются ключевыми кандидатами для агропромышленного применения. Преимуществом этих материалов является их биоразлагаемость, что потенциально решает растущую проблему загрязнения окружающей среды пластиковыми отходами.

Композиции на основе полилактида применяют для предпосевной обработки семян, а также для изготовления укрывных и мульчирующих материалов. В последнее время также разработана технология посева семян зерновых в ленту. Такие материалы не только обеспечат семенам защиту от воздействия агрессивных факторов внешней среды, но и создадут необходимый микроклимат для благоприятного прорастания семян и развития растений. Опыт успешного применения биоразлагаемых материалов, таких как полигидроксибутират (ПГБ), полилактид (ПЛА) и смесей на их основе, в различных отраслях промышленности описан во многих работах.

Полигидроксибутират – полиэфир, относящийся к классу полигидроксиалканоатов, высококристаллический полимер, синтезируемый микроорганизмами Ralstonia eutropha, Alcaligenes eutrophus, Azotobacter chroococcum и некоторыми другими. ПГБ синтезируется в клетках микроорганизмов как запасное вещество. Полилактид – бесцветный, прозрачный, термопластичный полимер, который получают из природного сырья путем молочнокислого брожения сусла кукурузы, картофеля или зерновых культур.

Перспективными областями использования ПГБ являются производство биоразлагаемых пластмасс, упаковок и материалов одноразового пользования; создание систем медленного высвобождения удобрений и агрохимикатов; медицинских материалов и матриц для доставки лекарств. Изделия из ПЛА характеризуются высокой прочностью, прозрачностью и блеском, а также лучшей способностью сохранять форму после сжатия или кручения по сравнению с полипропиленом.

В нашей работе волокнистые материалы из ПЛА и ПГБ получены методом электроформования из раствора. Процесс электроформования основан на комбинации механических и электростатических сил, приложенных к раствору или расплаву полимера, ориентированному в электрическом поле. Функциональность волокнистых материалов обусловлена высоким отношением поверхности к объему отдельного волокна, возможностью модификации его поверхности, регулируемыми физико-механическими характеристиками и особенностями диффузионного транспорта в сочетании с природой биоразлагаемых полимеров.

Проведены эксперименты по выращиванию различных культур на полимерных субстратах из ПЛА и ПГБ. Определены морфрофизические показатели растений и всхожесть. Полимерный волокнистые матрицы охарактеризованы различными методами исследования: спектральными, термическими, структурно-динамическими и другими.

УДК661.717.5

ПОЛИМОЧЕВИНЫ С ПОВЫШЕННОЙ СТОЙКОСТЬЮ К КИСЛОТАМ

Панов Ю.Т., Тимаков Е.А., Головатюк А.А.
ВлГУ им. Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых
E-mail: okakie@yandex.ru

Ключевые слова: полимочевина, эпоксидные олигомеры, химическая стойкость, физико-механические свойства.

Полимочевины (ПМ), как современные высокотехнологичные покрытия, широко используются в строительстве и добывающей промышленности. Они применяются для различных целей, например для футеровки труб в горнодобывающей промышленности. В этом случае к покрытию предъявляются высокие требования по износостойкости и химической стойкости.

В настоящее время подбор рецептуры в основном определяется технологическими требованиями, которые связаны с использованием оборудования для нанесения таких покрытий. Практически отсутствуют работы, связывающие состав композиций с эксплуатационными свойствами готового материала. Поэтому актуальность разработки покрытий на основе полимочевин, свойства которых будут превосходить их аналоги, не вызывает сомнений.

Как известно, особенностью синтеза полимочевин в отличие от полиуретанов является высокая скорость реакции изоцианатных и аминных групп, которая практически в 100 раз превышает скорость реакции между изоцианатными и гидроксильными группами. Поэтому к составу компонентов предъявляются повышенные требования по вязкости. Это вводит жесткие ограничения на технологию получения. В настоящее время, большие поверхности покрывают полимочевиной, применяя специальное оборудование, работающее под давлением порядка 2000-3000 атм. Ранее были проведены исследования, которые показывают, что оптимальным изоцианатным компонентом является предполимер на смеси 2,4- и 4,4-изомеров МДИ с конечным содержанием NCO-групп 15,5%, повышающий срок службы ПМ в условиях агрессивных сред. Также в предыдущих работах авторов описаны способы получения композиций с увеличенным сроком жизни (до 15 минут), путем введения в состав предполимера аспартатов. Создание рецептуры с таким временем жизни позволяет использовать полимочевинные покрытия для ремонта и нанесения в труднодоступных местах.

Создание «ручной» полимочевины позволяет целенаправленно изменять состав как аминного, так и изоцианатного компонента. Повысить химическую стойкость полимочевины было предложено за счет введения в композицию эпоксидных олигомеров (ЭО). Была изучена возможность введения ЭО в изоцианатный компонент и аминный компоненты. Установлено, что оптимальной является использование ЭО в виде аддукта (продукта конденсации аминов с ЭО), и добавление этого аддукта в аминный компонент системы. Приготовление аддукта происходило следующим образом: в разогретый до 60℃ реактор загружали аминный и эпоксидный компоненты в заданном соотношении; затем при перемешивании температура поднималась до 90°С и при достижении этой температуры синтез проходил 90 минут.

Методом ИК-спектроскопии исследован химизм реакции аминов с эпокси- и ОН-группами ЭО. Показано, что в аддукте уменьшается количество обоих реакционных групп ЭО. Изучены реологические свойства аминного компонента и разработана технология получения полимочевин ручного нанесения.

Полученные образцы модифицированной ПМ показали увеличение химической стойкости готового продукта на 60% по отношению к неорганическим кислотам (соляная, серная). Физико-механические свойства полученных полимочевин не снизились относительно уровня классических рецептур. Прочность на разрыв у готовых образцов составила 20-22 МПа, относительное удлинение при разрыве не менее 510%, индекс истирания по Таберу 87-93. Время жизни композиции при этом составило не менее 11 минут.

Полученные материалы можно использовать для создания напыляемых и наносимых вручную покрытий, которые эксплуатируются в среде с повышенной кислотностью.

УДК 678

БАРЬЕРНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С НАНОКОМПОЗИТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

Тептина А.И., Тимошина Ю.А., Вознесенский Э.Ф.

Казанский национальный исследовательский технологический университет

E-mail: teptinaalyona@gmail.com

Ключевые слова: упаковочный материал, полимерная пленка, биаксиально-ориентированный полипропилен, нанокомпозитное покрытие, поливинилхлорид, барьерные свойства.

Мировой тенденцией в производстве барьерных упаковок являются гибкие многослойные упаковочные материалы. Для получения барьерной упаковки в ее составе используются слои на основе сополимеров этилвинилового спирта и поливинилового спирта, тонкие металлсодержащие, керамические и нанокомпозитные покрытия. Несмотря на использование мировыми и отечественными компаниями различных технологий и подходов в производстве барьерных упаковочных материалов, принцип их действия основан на снижении скорости диффузии низкомолекулярных веществ через толщу материала. На барьерные свойства полимерных материалов оказывает влияние химический состав, молекулярная и надмолекулярная структура полимера, размеры молекул и свойства проникающего низкомолекулярного вещества, а также способность полимера и проникающего вещества к взаимодействию.

Для создания образцов барьерных материалов в качестве основы использовалась биаксиально-ориентированная полипропиленовая (БОПП) пленка (ООО «Биаксплен», Нижегородская обл.). Для создания барьерного покрытия использовались поливинилхлоридный (ПВХ) лак марки PVC Roto Extender (ООО «Принт Колор», г. Домодедово) и наполнитель на основе органомодифицированного монтмориллонита (АО «МЕТАКЛЭЙ», г. Карачев). Нанокомпозитное покрытие, с введенной в матрицу полимера 10% дисперсией наночастиц, наносилось на БОПП пленку с помощью роликового аппликатора. Исследование поверхности и поперечного среза БОПП пленок с нанокомпозитными покрытиями проводилось с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа (КЛСМ) LEXT OLS 4000 (OLYMPUS Corporation, Япония). Определение проницаемости по кислороду полученного материала проводили в соответствии со стандартной методикой по ASTM D-3985 на тестере скорости пропускания кислорода Mocon OX-TRAN 2/21 (Mocon, США).

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что в покрытии на основе ПВХ лака и органомодифицированного монтмориллонита присутствуют агломераты наполнителя. Поверхность БОПП пленки с покрытием характеризуется значениями шероховатости Ra = 0,119 мкм и Rz = 0,679 мкм, что может учитываться при создании многослойных гибких упаковок на основе данных материалов. Толщина нанокомпозитного покрытия составляет 4,6 мкм.

Результаты оценки барьерных свойств исследуемых образцов пленочных материалов показали, что для образца БОПП пленки без покрытия значение проницаемости по кислороду составляет 2267 $см^3/м^2$/24 ч; для образца БОПП пленки с ПВХ покрытием – 1919 $см^3/м^2$/24 ч; для образца БОПП пленки с нанокомпозитным покрытием на основе ПВХ и органомодифицированного монтмориллонита – 1517 $см^3/м^2$/24 ч.

Разработка пленочных материалов с барьерными свойствами, рынок которых на протяжении последних десятилетий демонстрирует устойчивую тенденцию роста, является перспективным направлением в современной полимерной промышленности. Результаты исследования показали, что нанесение покрытий на основе наноразмерных слоистых наполнителей приводит к улучшению барьерных свойств образцов полимерных пленок к кислороду на 33%. Полимерные материалы, содержащие барьерные слои на основе нанокомпозитных покрытий, имеют перспективы для использования в составе гибких многослойных упаковочных материалов. Для снижения проницаемости нанокомпозитных покрытий и повышения барьерных свойств полимерных материалов интерес представляет повышение степени диспергирования и равномерности распределения частиц наполнителя в матрице полимера.

УДК 336.64: 331.1

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ИНСТРУМЕНТЫ ДЛЯ ФИНАНСИРОВАНИЯ РАЗРАБОТКИ И ВНЕДРЕНИЯ «УМНЫХ» МАТЕРИАЛОВ

Тихомиров А.Ф.[1], Цобкалло Е.С.[2], Гладков С.В.[2]

[1] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

[2] Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

E mail: tihomirov_af@spbstu.ru

Ключевые слова: инновационный МСБ, «умные» материалы, краудлендинг, краудинвестинг.

Развитие малого и среднего бизнеса (МСБ) отвечает стратегическим интересам Российской Федерации. В начале января 2023 года на территории страны было зарегистрировано почти 6 млн субъектов МСБ (в том числе около 3,7 млн ИП и 2,3 млн юрлиц). Предприятия малого и среднего предпринимательства не могут осуществлять инновационные разработки в фазах фундаментальных исследований и НИОКР вследствие высокой стоимости этих этапов. Преимуществом МСБ является его высокий внедренческий потенциал, реализуемый на стадиях внедрения инноваций, в том числе – «умных» материалов, требующих меньших финансовых и временных затрат. Тем не менее, по данным опросов предпринимателей, 63% из них считают недостаток финансирования одним из ключевых барьеров, препятствующих развитию бизнеса.

Традиционные программы льготного кредитования МСБ не способны покрыть спрос всего сектора на финансирование. По данным Банка России, «за первое полугодие 2022 года финансовую поддержку получили 98,9 тыс. субъектов МСБ на сумму 227,38 млрд рублей против 74,4 тыс. субъектов на сумму 154,2 млрд годом ранее». Для 6 млн субъектов МСБ этого явно недостаточно, и решение проблемы следует искать не в экстренных мерах поддержки, а в совершенствовании традиционных и поиске новых инструментов финансирования. Цель – привлечение средств частных инвесторов, заинтересованных в получении высоких доходов от инновационных разработок и проектов. Новые инструменты и рынки для финансирования МСП:

1. Рынок высокодоходных облигаций (ВДО). Банк России и Московская биржа в качестве меры поддержки инновационных МСП совместно открыли фондовую площадку Сектор Роста. Основная цель состоит в поиске и привлечении средств частных инвесторов для развития предприятий малого и среднего уровня прежде всего – инновационной направленности. Требования к эмитентам облигаций для участников Сектора Роста существенно ниже традиционных требований листинга биржи.

2. Источники финансирования, альтернативные банковскому кредитованию и традиционным инструментам фондового рынка. В последние годы в мире растет популярность инвестиционных интернет платформ как источника денежных ресурсов для молодых компаний. Деятельность платформы осуществляется на основе идеи краудфандинга, или народного финансирования - коллективного инвестирования небольших сумм в проекты или компании преимущественно. Инвесторами выступают, как правило, частные лица, выражающие таким образом поддержку предложенному проекту.

Краудлендинг – наиболее популярная форма краудфандинга, предполагающая предоставление краткосрочных займов заемщикам. Краудлендинг в РФ предлагают 64 платформы. По итогам 2022 года объем привлеченных средств составил 12,8 млрд руб., из них 75,3% приходится на долю трех крупнейших площадок. Стоимость заемных средств для заемщиков в 2022 года находилась в диапазоне от 16 до 28% годовых. Важно, что происходит сближение двух смежных рынков долгового финансирования малого и среднего бизнеса. По объемам выдач рынок краудлендинга в прошлом году уже обогнал рынок ВДО (12,8 против 10,1 млрд. руб.). В разрезе «среднего чека» это 3 млн ₽, в то время как средний чек ВДО - 200 млн ₽. Но лидеры краудлендинга предвидят сделках в размере 20-30 млн руб.

Краудинвестинг предполагает привлечение капитала в предприятия малого и среднего бизнеса в формате покупки доли бизнеса. Стартапы в области разработки «умных» материалов, безусловно, привлекут внимание инвесторов своим высоким внедренческим потенциалом и ожидаемым экономическим эффектом. Данный сервис предлагают 17 платформ, в 2022 г. объем привлеченных с их помощью средств составил 7,6 млрд рублей. Платформа может предоставить частным инвесторам возможность приобретать акции компаний, размещенных на инвестиционной платформе, также и на стадии Pre-IPO, т.е. до размещения на бирже. Таким образом, Pre-IPO по сути становится одним из вариантов венчурного инвестирования. Интерес к краудинвестингу проявляют в основном юридические лица и обеспеченные физические лица, и «средний чек» инвестора составляет 3,3 млн рублей.

Описанные выше инструменты пока еще находятся в РФ на начальном этапе развития, особенно в отношении финансирования инновационных стартапов. Но если сравнить количество и объемы сделок на российском и мировых рынках, следует признать, что в России присутствует мощный инвестиционный потенциал, ориентированный на МСП как носителей инноваций, в том числе – «умных» материалов.

УДК 678.4-1:678.7-1

КЛЕЕВЫЕ КОМПОЗИЦИИ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ СМЕСИ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА И ХЛОРПОЛИМЕРОВ

Ткачева Н.Н., Котова С.В.

МИРЭА - Российский технологический университет
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
E-mail:tkachnnt@gmail.com

Ключевые слова: бутадиен-нитрильный каучук, хлорированный натуральный каучук, хлорированный поливинилхлорид, оксид магния, адгезия, прочность связи.

Эластомерные клеи широко применяются во многих отраслях промышленности: авиации, автомобилестроении, строительстве, производстве обуви, полиграфии. В производстве резинотехнических изделий и шин их применяют в качестве составов для прорезинивания тканей, крепления резин к металлу, бетону, дереву, стеклу и другим материалам, склеивания частей изделия сложной конфигурации.

Основным каучуком для производства эластомерных клеев является полихлоропрен. Это обусловлено тем, что данный каучук отличается рядом уникальных свойств: быстрая кристаллизуемость и высокая степень кристалличности; стойкость к агрессивным средам; возможность реактивации при нагревании и хорошие характеристики при хранении. Но на сегодняшний день в России производство хлоропреннового каучука отсутствует, а доступ к импортному полихлоропрену затруднен. Поэтому особый интерес представляет изучение клеев на основе бутадиен-нитрильных каучуков как альтернативы полихлоропреновым. Бутадиен-нитрильные каучуки (БНК) обеспечивают хорошие адгезионные свойства, но из-за того, что данные каучуки являются некристаллизующимися, клеи на их основе требуют введения компонентов, повышающих физико-механические свойства клеевой пленки.

В данной работе рассматриваются клеевые композиции на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука с хлорполимерами – хлорированным натуральным каучуком и хлорированным ПВХ, которые, как известно, могут взаимодействовать с БНК с образованием солей нитрилия, что приводит к повышению прочности клеевой пленки.

Также в данной работе рассматривается возможность замены в составе клеев импортных синтетических марок оксидов магния, который выступает как структурирующий агент и наполнитель, на отечественные природные марки. Оксид магния взаимодействует с фенолформальдегидной смолой, входящей в состав клея, с образованием хелатных соединений, которые также повышают прочность клеевой пленки.

В данной работе исследовали влияние хлорированного поливинилхлорида и хлорированного натурального каучука на свойства растворных эластомерных клеев на основе парафинатной марки бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-28АМН с вязкостью 65 ед. Муни и содержанием акрилонитрила 28 %. Определены адгезионные и эксплуатационные свойства клеев. Показано влияние смачивающей способности клеевых композиций на адгезионные свойства.

В результате проведенных исследований было выявлено, что клеи с хлорированным поливинилхлоридом имеют более высокую вязкость, чем клеи с хлорированным натуральным каучуком, и обеспечивают более высокую прочность склеивания ткань-ткань и резина-резина.

В клеях на основе бутадиен-нитрильных каучуков природные марки оксида магния обеспечивают более высокие адгезионные свойства в сравнении с синтетическими зарубежными аналогами. Также было выявлено, что природные марки оксида магния обусловливают более однородную структуру композиции и придают им более темную окраску, что свидетельствует о более полном протекании реакции хелатообразования.

УДК 666.32/36

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТОПЛИВНЫХ ОТХОДОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВИДА ПОРООБРАЗУЮЩЕЙ ДОБАВКИ

Чаудхари С., Яценко Е.А., Гольцман Б.М., Ткаченко В.Д.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова

E-mail: tkachenko.vadik2014@yandex.ru

Ключевые слова: геополимерные материалы, золошлаковые отходы, порообразующая добавка, щелочная активация, теплопроводность, плотность, прочность.

При сжигании угля в топках теплоэлектростанций образуется большое количество золошлаковых отходов (ЗШО). Ежегодно до 750 млн т золошлаковых отходов твердотопливной энергетики складируются на специальных полигонах и требует больших земельных участков. Эти отходы загрязняют атмосферу, водную среду и почву. Золошлаковые отходы, содержащие алюмосиликатные компоненты, являются перспективным сырьем для производства строительных материалов. Когда на алюмосиликатные компоненты воздействует щелочная среда образуются новый класс материалов – геополимерные материалы. Их основу составляет двух- или трехмерная структура Si–O–Al. Целью данной работы является исследование влияние порообразующих добавок на технологические свойства функциональных геополимерных материалов строительного назначения.

Для получения геополимерных материалов были выбраны: золошлаковые отходы Новочеркасской ГРЭС размером частиц 250 мкм и менее, жидкое стекло, гидроксид натрия, порошок алюминия, 30 % раствор пероксида водорода и дистиллированная вода. Для определения влияния порообразующих добавок на технологические свойства функциональных геополимерных материалов были выбраны порошок алюминия и 30 % раствор пероксида водорода с различной концентрацией. Было установлено, что при добавлении 1 % порообразующей добавки плотность образцов составляет 579 и 521 кг/м^3. При увеличении концентрации до 2 % плотность снижает до 356 и 351 кг/м^3. При увеличении концентрации до 3 % плотность больше не снижается, а прочность продолжает уменьшаться. Также видно у образцов, полученных с использованием порошка алюминия, прочность на сжатие выше, чем у образцов, полученных с 30 % раствором пероксида водорода.

Таким образом, было исследовано влияние порообразующих добавок на технологические свойства функциональных геополимерных материалов строительного назначения. Установлено, что наиболее подходящей порообразующей добавкой является алюминиевый порошок с концентрацией 2 % (образец 2). Плотность данного образца составляет 358 кг/м^3, прочность на сжатие 0,57 МПа, теплопроводность 0,0797 Вт/(м·К).

Благодарность

Работа выполнена в рамках реализации проекта по соглашению о предоставлении из федерального бюджета грантов в форме субсидий в соответствии с пунктом 4 статьи 78.1 Бюджетного кодекса Российской Федерации «Углеродно-нейтральные технологии рециклинга крупнотоннажных отходов топливной энергетики с получением функциональных геополимерных материалов» от «29» июня 2022 г., № 075-15-2022-1111.

УДК 54-161.6

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ FDM ПЕЧАТИ В ИЗГОТОВЛЕНИИ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ГЕРМЕТИЗАЦИИ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Толстобров И.В. [1], **Широкова Е.С.**[1], **Саетова Н.С.**[1,2], **Кузьмин А.В.**[1,2]

[1] *Вятский государственный университет*

[2] *Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН*

E-mail: usr08669@vyatsu.ru

Ключевые слова: 3D печать, FDM, стеклогерметик, наполненный полимер, твердооксидный топливный элемент.

Современное развитие электрохимических источников энергии, включая твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) требует активного изучения вопросов материаловедения компонентов таких устройств: катодов, анодов, электролитов. Особую роль при конструировании ТОТЭ играет герметизация изделия. Требуется обеспечить надежное газоплотное соединение между керамической трубкой единичного топливного элемента и металлическим интерконнектором (токовой шиной) при рабочих температурах устройства порядка 700-900°С при условиях как окислительной (воздушной), так и восстановительной (водородной) атмосферы.

Для решения этой задачи на сегодняшний день на рынке предлагают: слюдяные компрессионные уплотнения, металлические, стеклянные и стеклокерамические герметики различного состава, каждый из которых имеет существенные ограничения. Как правило, используют герметики в виде тонко измельченных стеклянных порошков, которые не гарантируют обеспечение требуемого зазора между сопрягаемыми поверхностями, что препятствует равномерной адгезии и надежной герметизации; в виде листовых материалов (при изготовлении деталей образуются отходы, содержащие дорогостоящий наполнитель), в форме паст и клеев (изготавливаются с использованием органического растворителя, имеют тенденцию к осаждению и обладают низкой прочностью на разрыв). Все подобные составы не обеспечивают возможность получения соединительных деталей сложной геометрии.

В качестве альтернативы традиционным формам герметизирующих составов предлагается создание полимер-стеклянной композиции, на основе которой можно изготавливать филамент для последующей 3D печати соединительного элемента. Использование этой технологии позволит отказаться от использования растворителей, получать детали сложной геометрии, обеспечивать необходимые зазор и адгезию между сопрягаемыми поверхностями, снизить количество отходов.

При разработке состава композиции учитывали соблюдение требований по прочности и гибкости материала, обеспечивающие бесперебойную подачу филамента в процессе печати, а также требование минимальной зольности после выгорания в процессе спекания стеклогерметика.

На основании указанных требований по результатам экспериментальной работы предложена композиция на основе стирольного термоэластопласта и полипропилена, содержащая целевой наполнитель – алюмосиликатный стеклогерметик состава $59{,}6SiO_2$–$11{,}0Al_2O_3$–$6{,}6ZrO_2$–$3{,}4CaO$–$15{,}4Na_2O$–$4Y_2O_3$ в количестве 63 масс.%.

Получение композиции проведено на роторном микросмесителе при температуре 175°С; экструзия филамента осуществлена на лабораторном экструдере «Wellzoom» при температуре 155°С.

Достигнутая степень наполнения и отсутствие химического взаимодействия между компонентами полимерной матрицы и стеклогерметиком подтверждены в испытаниях методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Методами сканирующей электронной микроскопии и оптической микроскопии подтверждено равномерное распределение стеклогерметика в объеме полимерной матрицы.

Напечатанные на FDM принтере «Hercules», изделия в виде цилиндрических втулок использованы для склейки трубок ТОТЭ. После выгорания полимерной матрицы и склейки стеклогерметика отсутствуют крупные поры и пустоты, которые могли бы нарушить газоплотность соединения. Величина усадки стеклогерметика в процессе спекания составила порядка 30%.

Таким образом, получена композиция полимер-стеклогерметик, на основе которой может быть изготовлен филамент для последующей 3D-печати, а полученные по этой технологии изделия могут быть использованы для коммутации ТОТЭ, что особенно важно при работе с ТОТЭ трубчатой конструкции, для склейки которых зачастую требуются соединительные детали сложной геометрии.

УДК 666.32/36

АНИОННЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА В ТЕХНОЛОГИИ ПОРИСТЫХ ГЕОПОЛИМЕРОВ

Трофимов С.В., Чумаков А.А., Головко Д.А., Новиков Ю.В.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова

E-mail: 23zarj23@mail.ru

Ключевые слова: золошлаковые отходы, поверхностно-активное вещество, пористый геополимер, рециклинг, стеарат кальция, лаурилсульфат натрия.

В настоящее время все активнее обсуждается проблема улучшения экологической ситуации в России и мире. Одной из проблем, ухудшающих экологическую ситуацию, является накопление золошлаковых отходов (ЗШО), образующихся в последствии сжигания твердого топлива на тепловых электростанциях. К настоящему времени только в России накоплено более 1,8 млрд. тонн ЗШО и их количество продолжает неуклонно расти. Исходя из того, что объем переработки золошлаковых отходов в России составляет около 10-15%, то целесообразно искать новые пути их вовлечения в хозяйственный оборот страны. Поскольку золошлаковые отходы представляют собой минеральный несгораемый остаток угольного топлива в виде недожога, обладающего высокой дисперсностью и состоящего из различных алюмосиликатных компонентов (55-90%), несгоревшего угля (5-25%) и магнитных минералов (5-20%), то представляет интерес их переработки в перспективные геополимерные материалы.

Геополимеры представляют собой гидравлические вяжущие, получаемые путем щелочной активации техногенного или природного алюмосиликатного сырья, например, золошлаковых отходов или метакаолина. На их основе, в зависимости от области использования, возможно получение как геополимерного бетона, так и высокоэффективных пористых теплоизоляционных материалов. Наиболее важными технико-эксплуатационными свойствами для пористых геополимеров являются предельная прочность на сжатие, плотность, пористость и теплопроводность, которые в свою очередь зависят от структуры порообразования. Можно добиться определённых значений перечисленных параметров путем равномерного распределения пор по размерам с помощью использования поверхностно-активных веществ.

Известно, что поверхностно-активные вещества (ПАВ) подразделяются на группы: неионогенные ПАВ – не диссоциирующие в воде на ионы, ионогенные ПАВ – диссоциирующие в воде на ионы, один из которых обладает адсорбционной активностью и противоионы, т.е. адсорбционно неактивные. Они в свою очередь подразделяются на анионные ПАВ – например, ионы щелочных металлов (соли карбоновых кислот, алкилсульфаты и др.), и катионные ПАВ – азотсодержащие соединения, сульфониевые соединения и другие.

Для исследования влияния поверхностно-активных веществ в качестве сырьевых материалов использовали: техногенное алюмосиликатное сырье в виде ЗШО Северодвинской ТЭЦ-1, для его щелочной активации – смесь натриевого жидкого стекла и щелочного раствора NaOH концентрацией 12 М, в качестве пенообразующих агентов – алюминий сферический дисперсный (порошок) марки АСД-1. Для регулирования процессов порообразования выступали анионные ПАВ – лаурилсульфат натрия, стеараты кальция и натрия.

С использованием разработанной технологии синтеза пористых геополимеров были получены результаты, которые показали, что среди изучаемых ПАВ наиболее оптимальным является стеарат натрия. Усредненные технико-эксплуатационные свойства синтезированных образцов составляют: предельная прочность на сжатие 1,14 МПа, объемная плотность 403 кг/м^3 и теплопроводность 0,0910 Вт/(м · К). Вероятно, это связано с тем, что стеарат натрия относится к стабилизаторам порообразования (пено-) второго рода. Такие вещества при увеличении их концентрации в системе непрерывно повышают стабильность пен, тем самым улучшая морфологию распределения пор, за счет уменьшение свободной поверхностной энергии пузырька газа, повышения его ударной вязкости и, как следствие, снижении адгезии пузырьков и стабилизации пенного каркаса системы. В совокупности данных условий происходит существенное повышение предельной прочности на сжатие в среднем на 28 % при незначительном повышении плотности образцов на 8 %, относительно базового состава.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 21-19-00203 «Эффективные температуроотверждаемые экогеополимеры для дорожного строительства в условиях Арктической зоны Российской Федерации на основе отходов сжигания твердых топлив на местных ТЭЦ», руководитель Яценко Е.А., в рамках конкурса 2021 года «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами».

УДК 677.027.625:547.52:547-327:677.027.4

ПОЛУЧЕНИЕ ОКРАШЕННОГО ВОЛОКНА АРЛАНА С ПОВЫШЕННОЙ ОГНЕСТОЙКОСТЬЮ

Трофимова Е.Н.[1], Дянкова Т.Ю.[1], Бахтеева К.Ю.[2]

[1] Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

[2] Представительство в РФ TEXTIMA

E-mail: tekaterina070802@gmail.com

Ключевые слова: метапараарамидное волокно, термостойкий текстиль, огнестойкая отделка, гигроскопичность, пиролиз.

Арамидные волокна Арлана обладают комплексом уникальных свойств. Важнейшее из них, определяющее конкурентоспособность, высокий уровень термостойкости в сочетании с гигроскопичностью. Благодаря чему они нашли применение в производстве защитной одежды, отделке интерьера общественных зданий и транспорта, в ракето- и самолетостроении, в атомной промышленности, в производстве фильтровальных полотен и средств связи. Химическая модификация термостойкого метаарамидного волокна может быть направлена с учетом назначения материала на повышение уровня функциональных свойств, в том числе устойчивости к термоокислительной деструкции, физико-механических характеристик. Реализация разрабатываемой технологии возможна как в условиях заводов по производству волокон, так и в отделочном текстильном производстве. Целью исследования является повышение устойчивости к термической деструкции и к термоокислению на воздухе арамидных нитей при сохранении их прочностных и упруго-эластических свойств. Исследования проводили на комплексных и текстурированных нитях метаарамидного волокна Арлана линейной плотности 29,4, метаарамидной ткани полотняного переплетения из текстурированной нити и их параарамидных аналогов. Исследованы функциональные свойства образцов материалов, модифицированных составами при различном массовом соотношении диметилолэтиленмочевины, продукта сополиконденсации стирола, метакриловой кислоты, бутилакрилата и акрилонитрила, перфторкарбонового препарата и дисперсного красителя.

Предложена композиция связующих веществ для мета- и параарамидных нитей и тканей на их основе. Показана возможность получения модифицированных материалов и изделий с повышенным уровнем физико-механических характеристик путем использования составов, включающих акриловый сополиконденсат, аминоформальдегидный препарат и дигидроортофосфат аммония в качестве потенциально кислого катализатора. Введение в композицию катализатора дигидроортофосфата аммония не приводит к разрушению волокнообразующего арамида и позволяет повысить механическую прочность пара- и метаарамидных нитей, соответственно на 2 % и 4 %.

По данным термогравиметрического анализа на воздухе потеря массы модифицированных волокон при прогреве до температуры начала разложения снижается по отношению к показателю для исходного необработанного образца: количество десорбированной влаги уменьшается в два раза, при этом температура начала разложения модифицированного метаарамидного волокна смещается в высокотемпературную область с 496 °С для необработанного исходного образца до 531 °С, что косвенно свидетельствует о повышении уровня огнезащищенности.

Данные пиролиза в токе азота свидетельствуют о расширении термостабильности волокон: температура начала разложения параарамидных нитей Русар С составляет 592 °С.

Обработанные модифицирующим составом нити испытывали на хладостойкость в сверхнизкотемпературной криокамере марки «SANYO ULTRA LOW» в течение 3 ч при температуре -80 °С. Результаты испытаний охлажденных образцов на разрыв показывают, что у модифицированной в присутствии катализатора нити Русар С наблюдается повышение разрывной нагрузки на 4,3 %, относительное удлинение при разрыве остается на уровне исходного сырья, что свидетельствует о морозостойкости волокон в рассмотренных условиях модификации.

Полученные данные ИК-спектроскопии согласуются с результатами термогравиметрии о снижении количества десорбированной влаги в модифицированных образцах в присутствии катализатора. Полосы поглощения в диапазоне с 831 $см^{-1}$ до 865 $см^{-1}$ отвечают О-Н деформационным колебаниям воды по азотсодержащим группам метаарамидного волокна Арлана. Раздвоение полосы для исходного волокна при частотах 1297–1413 $см^{-1}$ характерно для кристаллогидратов арамида, как и наличие полосы 1480 $см^{-1}$. Смещение полосы в область 1488 $см^{-1}$ свидетельствует об освобождении азотсодержащих групп от связанной влаги. Наличие полосы поглощения 1675 $см^{-1}$ отвечает деформации N-H первичных аминов аминоформальдегидных конденсатов в модифицированном волокне.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают модифицирующие действие композиции на основе диметилолэтиленмочевины и акрилового сополиконденсата, усиливающееся в присутствии дигидроортофосфата аммония, которое проявляется в понижении количества связанной влаги по бензимидазольному циклу и расширении температурного диапазона эксплуатации арамидного материала.

УДК 541.7

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕФТЕБИТУМИНОЗНЫХ ПОРОД МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЖЫЛЫ-ОЙ

Тургумбаева Р.Х.[1], Абдикаримов М.Н.[1], Саматов И.Б.[2]

[1]Казахский национальный педагогический университет им. Абая

[2]Институт геологических наук им. К.И. Сатпаева

E-mail: rturgumbayeva@mail.ru

Ключевые слова: нефтебитуминозные породы (НБП), природные битумы, углеводороды, термический анализ, термическая деструкция, экзо-, эндоэффекты, дегидратация.

Термический анализ образцов нефтебитуминозных пород выполнялся на дериватографе Q-1000/D системы F.Paulik, J.Paulik и L.Erdeyфирмы «MOM», (Будапешт). Метод основан на регистрации прибором изменений термохимических и физических параметров вещества, которые могут быть вызваны при его нагревании. Термохимическое состояние пробы описываются кривыми: T (температурной), DTA (дифференциальной термоаналитической), TG (термогравиметрической) и DTG (дифференциальной термогравиметрической), Последняя из представленных кривых является производной от TG–функции. Съемка осуществлялась в воздушной среде, в диапазоне температур 20-1000оС. Режим нагревания – динамический (dT/dt = 10 град/мин), эталонное вещество – прокаленный Al2O3, навеска образца – 200 мг. Определение минерального состава порошковых проб проводилось по морфологиям термических кривых и численных значений интенсивностей эндо – и экзотермических эффектов с использованием сопряженных с ними термогравиметрических показаний TG – линий. Результаты анализа сравнивались с данными атласов термических кривых минералов и горных пород и сопоставлялись с описаниями термического поведения минералов, изложенных в других справочных источниках и накопленных в банке данных лаборатории, проводившей эти исследования. Термическое поведение снятых образцов, позволило в рамках возможностей используемого аппаратного средства, определить минеральный и вещественный состав представленных комплексов и установить динамику изменения содержания в пробах термически активных компонентов. Термическое поведение образца №4 (2, НБП м. Жылы-Ой) во многом схоже с образцом №3 (1, НБП м. Беке*).* Об этом свидетельствует совпадение траекторий одноименных кривых, проявленных на двух дериватограммах в интервале 20-500 ^{o}C. Отличием служит лишь эндотермическое проявление на DTA- и DTG-кривых, вызванных диссоциацией в области 700 ^{o}C присутствующего в пробе карбоната кальция. Согласно потере веса в окрестности указанной температуры (5.5%), количество кальцита в составе образца соответствует 12.5%. В качестве другого компонента исследуемой пробы в ней присутствует каолинит (контрольные данные РФА). При термической деструкции это глинистое включение в промежутке 410-500 ^{o}C теряет гидроксильную воду, которая оставляет на кривой DTA эндотермический пик. Поскольку температурный интервал дегидратации глинистого минерала совпал с температурой окисления органического вещества, то эффект, вызванный разложением каолинита, затерялся в тепловом потоке более мощного проявления. Дифференцирование набора суммарных явлений, отмеченных на кривых при деструкции двух компонентов пробы, позволило выявить долю потери веса (3,2%) относящейся к каолиниту. По данному значению было найдено количество этого минерала, составившее 12.1% от общего веса образца. Кроме названных включений по термогравиметрическим кривым подсчитано количественное содержание ОВ (органическое вещество), которое обозначилось 7,7%. По остаточному принципу были оценены также содержание каолинита – 63% и термически инертные минералы, среди которых альбит – 2.3% и КПШ – 2.0%.

Выводы:

1. Показано, что термическая деструкция-деструкция карбоната кальция протекает с эндотермическим эффектом при 700 ^{o}C на DTA- и DTG-кривых.
2. Обнаружено, что потеря гидроксильной воды при термической деструкции в промежутке 410-500 ^{o}C протекает с эндотермическим пиком на кривой DTA.
3. Найдено, что нефтебитуминозная порода содержит: минеральный и вещественный состав, в %: каолинит – 12.1; кальцит – 12.5; кварц ~63, альбит (ПШ-полевой шпат) – 2.3; КПШ (калиевый полевой шпат) – 2.0; органическое вещество $CO_{орг}$ – 7.7.

УДК 541.64

ВЛИЯНИЕ РЕАКТОРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Туякбаев Б.Т., Скаков М.К.

Восточно-Казахстанский университет им. С. Аманжолова

E-mail:tu_baur1980@mail.ru

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, композит, радиационнозащитные свойства.

Как известно актуальной задачей является защита персонала, работающего в радиационно-опасных условиях, связанных как с потоками излучения «закрытых» источников: радиоактивные препараты, реакторы, рентгеновские и ускорительные установки, так и с радиоактивными веществами от «открытых» радиоактивных источников (отходы ядерной промышленности, «открытые» радиоактивные препараты и т.д.). В качестве защиты от быстрых нейтронов используют элементы с малыми атомными массами, которые замедляют их до тепловых энергий, например, водород, и элементы с большим сечением их поглощения, в том числе бор, содержащий природный изотоп 10B, имеющий большое сечение захвата тепловых нейтронов и не обладающий наведенной радиацией после облучения нейтронами. Однако, до сих пор не изучено комплексное влияние реакторного излучения ядерного реактора на структуру и радиационнозащитные свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с наполнителями из B, W, Pb и не определены радиационная и коррозионная стойкость СВМПЭ, как защитного материала в поле реакторного излучения.

Поэтому целью данной работы является исследовать влияние реакторного излучения на свойства композитного материал на основе СВМПЭ с наполнителями из B, W, Pb.

Материалом исследования был выбран сверхвысокомолекулярный полиэтилен, произведенное Nantong Yangba Polyethylene Co., Ltd., Китай, плотность составляет 930 кг/м3, с молекулярной массой $2 \cdot 10^6$ моль$^{-1}$, представляет собой белый порошок со средним размером частиц 150 мкм Тпл = 135 °С, насыпной плотностью >0,4 г/см^3 с добавками в виде H_3BO_3, WC, Pb_2C с разным содержанием наполнителей по массе. 1 состав СВМПЭ-70%, H_3BO_3-10%, WC-10%, Pb_2C-10%. 2 состав СВМПЭ-50%, H_3BO_3-20%, WC-20%, Pb_2C-10%. 3 состав СВМПЭ-45%, H_3BO_3-30%, WC-5%, Pb_2C-20%.

Все образцы были получены разработанной нами технологией газопламенного нанесения защитного покрытия на основе СВМПЭ. После охлаждения из полученных покрытий были вырезаны образцы цилиндрической формы диаметром 20 мм и высотой 25 мм. В последующем в образцах проделывались отверстия диаметром 1,5 мм и устанавливались индикаторы из меди и никеля. Радиоактивные изотопы вызывают в окружающей среде ионизацию, люминесценцию (сцинтилляцию) и другие явления. На изучении этих явлений основаны методы регистрации и измерения радиоактивных излучений.

Реакторное облучение проводили на исследовательском реакторе ИВГ-1М Института атомной энергии Национального Ядерного Центра Республики Казахстан. Реактор ИВГ-1М имеет следующие технические характеристики: тепловая мощность - 72 МВт, эффективный диаметр активной зоны -548 мм, высота активной зоны - 800 мм, количество урана-235 в активной зоне - 4,6 кг, плотность потока тепловых нейтронов - $3{,}5 \times 10^{14}$ н/см$^2 \cdot$с, расход воды через реактор - до 380 кг/с, максимальная температура воды -95°С. Облучение образцов композитного материала на основе СВМПЭ проводили при температуре не более 40°С при мощности реактора 3 МВт и длительности 0,5 ч; образцы устанавливались на крышке реактора в специально изготовленную кассету револьверного типа. Определяли скорости реакции на медном активационном индикаторе (тепловые нейтроны) и скорости реакции на никелевом активационном индикаторе (быстрые нейтроны, свыше 2,3 МэВ) на поверхности и в полости образцов.

Определили состав и энергетические характеристики потока реакторного излучения, и его проникающая способность. Исследована структура образцов после реакторного облучения на растровом электронном микроскопе. Исследованы механические свойства на изгиб до и после реакторного облучения. Установили, что образцы 1 состава имеют коэффициент поглощения нейтронного излучения 3,2, для 2 состава 3,8, а для 3 состава составил 4,4. Сочетание в одном материале водородсодержащего полимера и карбида бора позволяет обеспечить эффективную радиационную защиту не только от тепловых нейтронов, но и от быстрых нейтронов, так как быстрые нейтроны в результате упругого рассеяния на водороде полиэтилена сбрасывают энергию до тепловых значений и поглощаются бором.

УДК 621.315.616.97

РАЗРАБОТКА ЭЛАСТИЧНОГО ПРОПИТОЧНОГО КОМПАУНДА ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Уголкова М.А., Попова Е.И., Шацких С.Н., Невский Р.Е., Соковишин А.В.
Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова
E-mail: mailbox75@vniia.ru

Ключевые слова: пропиточный электроизоляционный компаунд, высоковольный конденсатор, вакуум-нагнетательная пропитка, РЭА.

В РЭА для создания электрической изоляции элементов и узлов широко применяются пропиточные и заливочные твердеющие компаунды. Рынок отечественных заливочных компаундов электроизоляционного назначения довольно широк. Однако в составе высоковольтных накопителей энергии разработки ФГУП ВНИИА для обеспечения электрической изоляции применяют пропиточные компаунды, номенклатура которых невелика даже на мировом рынке. Цель работы – разработка рецептуры эластичного пропиточного компаунда на отечественном сырье, удовлетворяющего требованиям ТЗ и обеспечивающего работоспособность крупногабаритных ВВ накопителей энергии.

Для создания эластичного пропиточного компаунда выбран класс полиуретанов и исходные компоненты производства ЗАО Блокформ, г. Владимир. Ни один из четырех полиэфиров-полиолов, используемых индивидуально, не позволил получить уретановый компаунд, соответствующий требованиям ТЗ (в части технологических свойств компаунда и температуры стеклования уретановой составляющей).

Комбинируя двух- и полифункциональные полиолы (полиэфиры ПДА-800У и П-512, соответственно) авторам удалось получить линейку полиуретановых систем в виде эластичных материалов нарастающей прочности. Дальнейший подбор содержания активного разбавителя осуществляли по результатам реологических исследований; выбор режима отверждения – по данным ИК-спектроскопии отвержденных образцов. Разработана рецептура пропиточного компаунда, удовлетворяющая всем требованиям ТЗ.

Однако пробная пропитка макета – крупногабаритного высоковольтного бумажного конденсатора – по вакуум-нагнетательной технологии не принесла успеха. Высокая механическая прочность компаунда вкупе с хорошей адгезией затруднили распрессовку заливочных форм с изделиями и создали высокие напряжения в конструкции. Пропитанные конденсаторы демонстрировали низкую электрическую прочность.

Было принято решение снизить механическую прочность компаунда. Реализовывали за счёт корректировки рецептуры (снижение доли полифункционального полиола) и режима отверждения (исключение четвертой высокотемпературной стадии). Для откорректированной рецептуры производили повторный контроль технологических и эксплуатационных свойств. После получения положительного результата – была осуществлена повторная пропитка макетов. Положительные результаты испытаний крупногабаритных высоковольтных бумажных конденсаторов с пропиткой компаундом ASTEM-US позволили констатировать успешное завершение разработки эластичного пропиточного компаунда на отечественном сырье. Разработана и введена в действие НД на компаунд: СТО Т 10.22-2020 УРЕТАНОВО-СТИРОЛЬНЫЙ КОМПАУНД «ASTEM-US». Технические условия.

Благодарность
Авторы доклада выражают свою благодарность и уважение Ильиной Марине Владимировне, чья помощь в создании технических условий на материал была неоценима.

УДК 615.31 : 616.12 : 616.003.821

СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ АМИЛОИДОЗА СЕРДЦА С НАПРАВЛЕННЫМ ДЕЙСТВИЕМ

Успенская М.В.[1], Морозкина С.Н.[1], Стрекаловская У.Н.[1], Брин В.Б.[2], Соколовский Н.В.[2], Снетков П.П.[1]

[1] Национальный исследовательский университет ИТМО

[2] Северо-Осетинская государственная медицинская академия

E-mail: Morozkina.Svetlana@gmail.com

Ключевые слова: дифлунизал, тафамидис, амилоидоз сердца, направленное действие, системы доставки.

Клинические проявления амилоидоза сердца весьма разнообразны: от случаев латентного накопления амилоида – локальных форм болезни, до – системных форм, которые способны быстро приводить к летальному исходу (по статистике, амилоидоз сердца является причиной смертности уже с возраста 50 лет).

Часто наблюдают сочетание амилоидоза сердца с атеросклерозом и ишемической болезнью сердца (ИБС), а также – с артериальной гипертензией и ревматическими болезнями. Амилоидоз сердца проявляется в нарушениях возбудимости и проводимости: мерцательной аритмией, экстрасистолией, блокадой ножек пучка Гиса, сердечной недостаточностью. Все перечисленно часто связано с фатальным исходом.

Известно также, что амилоидоз сердца в 70% случаев сопровождается поражением легких (значительно чаще) и прямой кишки.

Известен эффект полиморфизма амилоидных фибрилл – различные формы амилоидных фибрилл могут образовываться в зависимости от условий, что делает понимание механизма амилоидоза крайне сложным, а, следовательно, и разработку систем доставки лекарственных препаратов - чрезвычайно непростой задачей.

В докладе будут рассмотрены современные подходы к созданию систем доставки препаратов для лечения амилоидоза сердца тафамидиса и дифлунизала именно с точки зрения направленного действия на очаги поражения амилоидными отложениями. Также важным моментом является механизм высвобождения лекарственного средства, поскольку понимание процесса высвобождения позволяет создавать системы доставки с пролонгированным действием, позволяющим снизить дозы и частоту приёма препаратов.

Особое внимание будет уделено исследованию таких систем на животных моделях.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, научный проект № 21-74-20093. Ссылка на информацию о проекте: https://rscf.ru/en/project/21-74-20093/

УДК 678.643’42’5

ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

Устякина Д.Р., Стоянов О.В., Русанова С.Н.

Казанский национальный исследовательский технологический университет

E-mail: chuck.norrris@inbox.ru

Ключевые слова: твердая эпоксидная смола, кинетика отверждения, оксиды, гель-фракция.

Композиции на основе ТЭС широко применяются в различных отраслях промышленности, разработан широкий ассортимент порошковых красок на их основе преимущественно «горячего» отверждения. В качестве пигментов для композиций горячего отверждения чаще всего применяются неорганические пигменты, представляющие собой оксиды металлов природного или синтетического происхождения, такие как двуокись титана, оксид цинка, оксиды железа, оксид хрома, что связано с их высокой термической стойкостью и сохранением цвета при высоких температурах отверждения. Двуокись кремния применяется в порошковых красках как агент растекания. Однако в литературе отсутствует информация о влиянии неорганических оксидов на кинетику горячего отверждения эпоксидных олигомеров.

Целью данной работы явилось изучение кинетики ангидридного отверждения высокомолекулярной эпоксидной смолы в присутствии оксидов цинка, железа и кремния для учета их влияния при разработке рецептур композиций и уточнения температурно-временных параметров их отверждения.

Была исследована кинетика отверждения ТЭС фталевым ангидридом, при молярном соотношении эпоксидных и ангидридных групп 1:1, 1:1,5 и 1:2, в присутствии оксидов цинка, железа и кремния в различном соотношении и при различной температуре.

Анализ ИК спектров ТЭС, отвержденной при 150°С в присутствии оксида цинка, показал, что происходит исчезновение характеристического пика 910 $см^{-1}$, относящегося к валентным колебаниям эпоксидного цикла. Это связано с каталитическим действием ZnO в реакции отверждения эпоксидной смолы ангидридом при высокой температуре.

Исследование влияния оксида цинка на кинетику отверждения ТЭС при различных температурах показало, что введение в состав композиции цинковых белил позволяет повысить содержание гель-фракции до 100% (при 160°С) и увеличить скорость отверждения. Через 5 минут отверждения Гф достигает 44,6 %, а время полного отверждения при Т=160°С составляет 25 минут.

Аэросил, применяемый в порошковых красках в качестве агента растекания, за счет имеющихся в его составе поверхностных гидроксигрупп способен вступать в реакцию с отвердителем и тем самым тормозить отверждение эпоксидной смолы. Для композиции с эквимолярным соотношении функциональных групп в ТЭС и отвердителе период индукции составляет 35 минут при температуре 140°С, 15 и 12 минут при 150°С и 160°С. При этом содержание Гф сохраняется на уровне 56 – 61 %, что соответствует Гф ненаполненной композиции. При введении двукратного избытка отвердителя в композицию, отверждаемую при 140°С содержание Гф возрастает до 98%, период индукции снижается до10 минут.

Совместное введение 3 масс. аэросила и 6 масс.ч оксида цинка позволяет полностью отвердить порошковую краску в течение 15 минут.

Красный железоокисный пигмент представляет собой смесь оксидов железа Fe_2O_3 (95%) и FeO (5%). Так же, как и оксид цинка оксиды железа могут вступать в химическое взаимодействие с карбоксильными группами, образовавшимися в результате раскрытия ангидридного цикла отвердителя. Увеличение концентрации железоокисного пигмента в составе порошковой эпоксидной краски (при прочих равных условиях) приводит к торможению реакции отверждения. При увеличении содержания оксидов железа с 3 до 6 м.ч. снижается содержание гель-фракции с 98 до 81%, и торможению реакции (период индукции составляет 15 минут). С увеличением температуры отверждения со 140 до 170°С. при введении 3 масс.ч. красного железоокисного пигмента время достижения максимального значения гель-фракции сокращается с 40 до 20 минут.

При совместном добавлении в композицию красного железоокисного пигмента и аэросила происходит более существенное торможение процесса отверждения. В течение первых 15 минут значение гель-фракции не превышает 30%. Через 45 минут отверждения содержание сшитого компонента достигает 100%.

Таким образом, при использовании неорганических оксидов в качестве компонентов эпоксидной порошковой краски необходимо учитывать их химическое взаимодействие с отвердителем, оказывающих противоположные по своему характеру влияние на процессы горячего ангидридного отверждения.

УДК 678.7:616.31

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИЛОКСАНОВОГО КАУЧУКА МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Фазылова Д.И., Вафина А.Р., Зенитова Л.А.

«Казанский национальный исследовательский технологический университет

E-mail: dina-fazylova@yandex.ru

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, остеопластический материал, низкомолекулярные силоксановые каучуки.

Развитие имплантатов в стоматологии потребовало разработки остеопластических материалов для сохранения и увеличения костной ткани для дальнейшего размещения имплантата оптимального объема.

В настоящее время существуют композиции для заполнения костных полостей используемых в хирургии, которые производятся за рубежом. В большинстве своем это материалы на основе фосфатов кальция, которые не являются синтетическими материалами.

Доступные материалы не полностью соответствуют требованиям. Ведется поиск новых композиционных материалов, содержащих остеостимулирующие и остеоиндуктивные факторы, для ускорения репаративного остеогенеза и улучшения качества регенерации кости. Поэтому разработка и изготовление новых отечественных материалов для использования в практической стоматологии и хирургии полости рта является важной проблемой.

Материал, который может использоваться для заполнения костных полостей, должен обладать рядом свойств, в частности полностью исправлять костный дефект, для чего ему необходимо быть пластичным, иметь малую антигенную активность, противостоять инфекции.

Остеопластическим материалам должны быть также присущи:

остеогенность — способность инициировать рост костной ткани за счет особых жизнеспособных остеогенных клеток (аутокость);

остеоиндукция — способность стимулировать рост ткани в результате действия материала на дифференцировку мезенхимальных стволовых клеток (протеины крови, ростовые факторы и другие биоактивные компоненты);

остеокондукция — способность остеопластического материала играть роль пассивного каркаса (матрикса) для наращивания новой ткани с последующей резорбцией имплантированного графта.

Помимо этих ключевых свойств, следует принимать во внимание пористость (обеспечивающую прорастание новой костной ткани), биологическую и иммунологическую совместимость с организмом реципиента, инфекционную безопасность (стерильность), экономическую и физическую доступность.

В этой связи актуальной является разработка композиций на основе отечественного силоксанового каучука. Полимерные композиционные материалы на основе полисилоксанов находят широкое применение в медицине. Они обладают рядом преимуществ: механической прочностью; отсутствием усадки; возможностью сохранения формы в течение длительного времени; физиологической инертностью, т.е. не взаимодействуют с клетками и реагентами в теле человека; выдерживают высокие температуры, что обеспечивает простоту стерилизации; устойчивостью к окислению, в том числе под действием УФ-излучения; устойчивостью к старению.

Исследования данной научной работы направлены на выявление каталитической системы и определение оптимального соотношения структурирующего агента для силоксанового каучука, а также на установление подходящего кремнийсодержащего наполнителя и его оптимального содержания, так как остеопластические материалы должны быть гомогенными композициями с высокой вязкостью и обладать хорошим комплексом физико-механических свойств. Также ведутся работы по определению токсикологических характеристик разрабатываемых полимерных композиций и их биосовместимости.

Благодарность

Работа выполнена в рамках реализации программы проекта ПИШ «ПромХимТех» «Передовые технологии получения эластомеров».

УДК 541.64:547.241

ОТВЕРЖДЕНИЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ЭД-20 ОЛИГОМЕРНЫМИ КАРБОКСИ-АРИЛОКСИЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНАМИ

Фам Ван Тхуан, Биличенко Ю.В., Пашева Е.Ю., Киреев В.В.

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

E-mail: phamthuan9011@gmail.com

Ключевые слова: отверждение, карбокси-арилоксициклотрифосфазены, эпоксидная смола.

В последние годы синтезированы многочисленные функциональные олигоциклотрифосфазены, содержащие в связанных с атомами фосфора ароматических радикалах различные функциональные группы гидроксиарилоксидные, эпоксидные и другие. Многие из этих соединений находят применение для синтеза полимеров и модификаторов полимерных композиционных материалов (ПКМ). В последнем случае функциональные олигофосфазены используют для улучшения механических и физико-химических характеристик отвержденных ПКМ за счет регулирования параметров образующейся сетки. Особенно перспективными для этих целей представляются функциональные арилоксициклотрифосфазены с карбоксильными группами.

В качестве компонентов ПКМ в данной работе использовали арилоксифосфазены со смешанными функциональными группами, которые получали взаимодействием гексахлорциклотрифосфазена с метил-4-гидроксибензоатом (метилпарабен) и 4-аллил-2-метоксифенолом (эвгенол) при мольном соотношении 1:3,5:3,3 с последующим получением карбоксильных производных $P_3N_3(OC_6H_4COOH)_n[OC_6H_3(OCH_3)CH_2CH{=}CH_2]_{6-n}$ (I) (на ЯМР ^{31}P спектр сингнет при δ_P = 9,8 м.д.), содержащих по данным лазерной масс-спектрометрии 24 % соединений с n = 3 и 76 % с n = 2. Эпоксидная смола марки ЭД-20, Россия, ГОСТ 10587-84, использовали без очистки, эпоксидное число 19-21. Приготовление смесей проводили смешением исходных компонентов при 25-30 °С в течение 2 ч с помощью верхнеприводной мешалки для равномерного распределения.

Отверждение композиций ЭД-20 + I с различным содержанием исходных компонентов осуществляли при 200 °С на воздухе в течение времени необходимого для количественного образования гель-фракции, обычно в течение 4-6 часов.

Отверждение контролировали также методом ТГА и ДСК (на высокотемпературном приборе синхронного термического анализа модели NETZSCH STA 449 F3 Jupiter + QMS 403 Aeolos Quadro при скорости нагревания на воздухе 10 град/мин, навеска 10 мг), результаты которых представлены в таблице 1. Отверждение системы ЭД-20 + I сопровождается экзотермическими эффектами со значением ΔH не более 50 Дж/г. В соответствии с данными ДСК температурный интервал отверждения этой системы находится в пределах от 125-140 °С до 210-220 °С. При этом потеря массы в указанном интервале незначительная, что свидетельствует о минимальных побочных превращениях, в частности, об отсутствии декарбоксилирования.

Таблица 1. Температурные интервалы пиков на кривых ДСК систем ЭД-20 + I

Содержание I в смеси, мас.%	Температуры, °С			Δ*H*, Дж/г
	начало пика	максимальное значение	окончание пика	
15	пик отсутствует			-
20	-	190*	-	-
25	140	190	225	28
30	125	190	220	40
35	125	180	210	52
50	125	180	210	50

* перегиб на кривой ДСК

Отвержденные композиции не основе ЭД-20 + I с содержанием I более 30 % являются самозатухающими– класс негорючести 0 по UL-94.

УДК 577.112.4 : 616-073.213 : 544.023.26 : 616-74

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ УКСУСНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ КОЛЛАГЕНА И ВОДРАСТВОРИМЫХ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Фарион И.А.[1], **Бурдуковский В.Ф.**[1], **Тимашев П.С.**[2]

[1] *Байкальский институт природопользования СО РАН*

[2] *Первый Московский государственный медицинский университет им. И. М. Сеченова*

E-mail:fariv@mail.ru

Ключевые слова: коллаген, кинематическая вязкость, термочувствительные смарт-полимеры, морфология поверхности, регенеративная медицина.

Работа направлена на создание биосовместимых и структурируемых смарт-биочернил для экструзиионной биопечати на подложку-носитель изделий биомедицинского назначения, обладающих механической прочностью, а также контролируемым высвобождением функционального компонента и внутренней пористостью, необходимыми для успешной регенерации органов и тканей.

Главной задачей НИР является изучение возможности применения для дизайна нового типа многокомпонентных смарт-биочернил, а также пленочных материалов для LIFT-биопечати, водорастворимых и биосовместимых полимеров, таких как поли(НИПАМ), «Pluronic® F-127» и поли(N-винилпирролидон) в сочетании с модифицированным коллагеном в качестве основной полимерной матрицы. Среди этих полимеров, поли(НИПАМ) и «Pluronic® F-127» обладают термочувствительными смарт-характеристиками. Данные термочувствительные смарт-полимеры придадут смарт-характеристики пленочным материалам или биочернилам, как на стадии печати тканеинженерных конструкций методом полива или экструзии на 3D-биопринтере на подложку-носитель, так и на стадии закрепления, роста и пролиферации засеянных клеток в организме человека.

На первой стадии реализации НИР были получены следующие результаты:

1) Разработан подход к модификации коллагена винилглицидиловым эфиром этиленгликроля (через эпоксидные группы), позволяющий получать производные со степенью прививки 23,4%.

2) Определены закономерности влияния температуры на кинематическую вязкость уксуснокислых водных растворов коллагена и его смесей с водорастворимыми биосовместимыми полимерами – поли(НИПАМ), поли(N-винилпирролидоном) или «Pluronic® F-127». Определены также аналогичные закономерности для смесей растворов коллагена с $CaCl_2$ и с $CaCl_2$+термочувствительные смарт-поли-меры. При этом установлено влияние $CaCl_2$ как на уменьшение вязкости по сравнению с “чистым” кол-лагеном и его смесями с этими водорастворимыми полимерами, так и на уменьшение температуры денатурации коллагена, что может быть связано с частичным «разрыхлением» коллагеновых агломератов под действием Ca^{2+}. Водорастворимые полимеры также влияют на вязкостные характеристики растворов коллагена, что проявляется, наоборот, в увеличении вязкости при аналогичных температурах. Определено также, что разность в кинематической вязкости смесевых растворов коллагена с поли(НИПАМ) и «Pluronic® F-127» при увеличении температуры уменьшается, указывая на наличие термочувствитель-ных смарт-характеристик этих полимеров, в отличие от поли(N-винилпирролидона). Наиболее характе-рно это проявляется у поли(НИПАМ). Обнаруженные температурные закономерности изменения вязко-стных характеристик водных растворов данных смесей позволят в дальнейшем спрогнозировать реоло-гиические характеристики композиционных смарт-биочернил при различных температурах экструзии.

3) Изучена морфология поверхности пленок и срезов лиофилизированных образцов, изготовленных из уксуснокислого водного раствора смеси коллаген+термочувствительный смарт-полимер+ПЭГ-диакрилат и УФ-отвержденных в присутствии фотоинициатора «IRGACURE 2959». Методом световой микроскопии обнаружено, что поверхности содержат хаотично расположенные коллагеновые микрофибриллы, между которыми имеются пустоты-каналы, через которые могут свободно перемещаться к размножающимся стволовым клеткам нутриенты и отводиться продукты их жизнедеятельности. Следовательно, подобные структуры с успехом могут играть роль искусственных внеклеточных композиционных матриксов-скаффолдов для применения в регенеративной медицине.

4) Выявлено наличие гидрофильно-гидрофобных смарт-характеристик у композиционных пленок и лиофилизированных образцов, проявляющихся в увеличении гидрофобности поверхности при температуре выше НКТР. Смарт-характеристики этих пленок можно будет использовать для выращивания стволовых клеток на их поверхностях с последующим LIFT-биопринтингом клеточными сфероидами с помощью сфокусированного лазерного излучения.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 22-23-20057.

УДК 677.071.2

СОВРЕМЕННЫЕ ГИБКИЕ ЭКРАНИРУЮЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Федоров Г.Г., Цобкалло Е.С., Москалюк О.А.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

E-mail: g.g.fedorov@yandex.ru

Ключевые слова: экранирующие материалы, композитные электропроводящие материалы.

С началом эры радио в двадцатом веке человечество испытало быстрый рост воздействия новых источники излучения, работающих в СВЧ диапазоне. Эволюционный процесс имел мало возможностей для того, чтобы снабдить нас иммунитетом к этому новому виду внешнего раздражителя. Самые ранние опасения возникли из-за первого радиолокатора воздушной системы обороны, введенного во время Второй мировой войны. В рассмотренных исследованиях по оценке вреда для человека была подтверждена потребность в снижении уровня излучения как на тело человека, так и на современные электронные устройства. Одним из основных средств для снижения уровня ЭМИ, доступных при невозможности воздействия на сам источник излучения, является экранирование ЭМИ, в том числе применение средств индивидуальной защиты для населения и обслуживающего персонала промышленности.

Отдельным направлением является использование таких материалов в военном деле при конструировании, модернизации изделий электроники и электротехники для обеспечения их электромагнитной совместимости, а также для снижения заметности объектов и повышения их помехозащищенности. Особое внимание уделяется использованию радиопоглотителей в конструкциях авиационной техники, надводных и подводных кораблей, где большое количество электронной аппаратуры сконцентрировано на ограниченной площади судна. Актуальным применением данных материалов в настоящее время является электромагнитная маскировка наземных объектов, с помощью которых снижается дальность обнаружения подвижных и неподвижных радиолокационных целей в широком диапазоне частот.

Разработка высокоэффективных, широкополосных, технологичных и удобных в эксплуатации экранирующих и радиопоглощающих материалов является перспективным направлением, ввиду усиливающегося влияния проблемам биологического воздействия ЭМИ и высокой потребностью в таких материалах при разработке и усовершенствовании конструкций изделий радиоэлектроники, устройств защиты информации и военной техники.

Использование волокнистых материалов позволяет реализовать новые оригинальные устройства и конструкции, не имеющие аналогов в мировой практике: для защиты от радиопомех, СИЗ от электрических и магнитных полей, сумки, накидки и палатки для защиты от кражи данных.

Особенно востребованы экранирующие ткани при производстве средств индивидуальной защиты для работников специальностей, которые в ходе своей деятельности находятся вблизи источников мощного ЭМИ, например, радиолокационных станций, электростанций, линий электропередач и физиотерапевтического оборудования. Для производства защитных костюмов необходима защитная ткань, имеющая высокие показатели экранирования и эксплуатационных свойств. Защитная ткань должна обеспечивать необходимый коэффициент снижения ЭМИ в диапазоне требуемых частот, выдерживать высокую разрывную, раздирающую и истирающую нагрузки, должна иметь требуемые показатели воздухо- и паропроницаемости для достижения высоких гигиенических свойств СИЗ, а также выдерживать во время эксплуатации более 10 циклов воздействия стирки и чистки, что не могут обеспечить современные разработки в данной сфере.

Нам видится перспективным разработка специальных экранирующих тканей, выдерживающих высокие разрывную, раздирающую и истирающую нагрузки, паро- и воздухопроницаемые, выдерживающие большое количество циклов стирки и чистки, с необходимым уровнем экранирования ЭМИ. Для решения данной задачи считаем необходимым замену металлических нитей в тканях и недолговечных напылений на электропроводящие композитные нити.

Такие композитные нити были получены на основе термопластичной полимерной матрицы и углеродных наночастиц, которые могут быть использованы для создания экранирующих ЭМИ тканей. Такие материалы имеют следующие характеристики - удельное поверхностное сопротивление ρ_s от 10^3 до 100 Ом, удельное объёмное сопротивление ρ_V от 10^5 до 10^2 Ом*м. Найдены требуемые концентрации углеродных наполнителей для получения материалов с требуемыми свойствами.

УДК 54.057:547.3

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОСТОЙКОЙ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНОЙ ДИСПЕРСИИ КЛАССА D3

Ершова Н.А., Гуменникова Е.А., Федорова Е.Э., Косовский Г.Н.
ООО «Компания Хома»
E-mail: ershova-n@homa.ru

Ключевые слова: катализатор сшивки, ПВАД, ПВС, водостойкость.

Поливинилацетатная дисперсия (ПВАД) является сложной дисперсионной системой, состоящей их двух основных компонентов – поливинилацетата (ПВАц) и поливинилового спирта (ПВС). ПВАц представляет собой относительно гидрофобный набухающий в воде полимер. ПВС, напротив, обладает гидрофильными свойствами и используется в качестве защитного коллоида. Известно, что при получении водостойкого клея одними из определяющих являются характеристики ПВС. Именно поэтому очень часто применение в синтезе стандартных промышленных марок ПВС не обеспечивает показателей водостойкости по нормам EN 204. В связи с этим получение водостойкой ПВАД является сложной научно-технической задачей.

Одним из традиционных способов получения водостойких ПВАД является использование ПВС, в основную полимерную цепь которого встроены гидрофобные звенья. Действительно, использование таких марок ПВС позволило нам получить устойчивые коллоидные клеевые системы класса D3, соответствующие требованиям EN 204. Единственным недостатком таких ПВАД являлась их неустойчивость при пониженных температурах.

Другим направлением модификации клея с целью повышения водостойкости ПВАД связано с использованием реакций сшивки гидроксильных групп ПВС. Для этого используют вещества, в результате взаимодействия которых с гидроксильными группами ПВС возможно образование сложных эфиров, ацеталей или хелатных соединений. С этой целью в работе был исследован целый ряд соединений различных классов: (мет)акриловые мономеры (эфиры и амиды), альдегиды различного строения (масляный, глутаровый, глиоксаль), комплексы хрома, циркония и титана, а также некоторые термореактивные смолы.

Кроме традиционных вариантов редкой сшивки ПВС были также апробированы способы целенаправленного синтеза дисперсий ПВА с необходимым набором целевых характеристик за счет ввода в исходную мономерную смесь необходимых компонентов, таких как ацетоацетоксиэтилметакрилата, глицидилметакрилата или других ненасыщенных сшивающих агентов. В ряде случаев такие добавки за счет своего присутствия в полимерной цепи влияют и на другие свойства ПВАД, например, повышают адгезионные характеристики сополимера или снижают температуру стеклования, что улучшает пластичность клеевого шва. Проведение серии экспериментов по синтезу различных видов сополимеров показало, что практически во всех случаях были получены устойчивые коллоидные системы ПВАД, обладающие свойством морозостойкости, однако достичь водостойкости класса D3 (в соответствие с EN204) не удалось ни в одном эксперименте.

Комплексный положительный результат по водостойкости класса D3 (в соответствии с EN 204), коллоидной стабильности (в течение 6 месяцев) и морозостойкости был достигнут в результате использования в композиции либо гидроксилсодержащего N-замещенного (мет)акриламида, либо кислотного катализатора сшивки ПВС. В качестве кислотных катализаторов наиболее эффективными оказались кислоты Льюиса.

Благодарность
Авторы благодарят сотрудников, принимавших участие в работе: Каразанова И.Ю., Баруто Д.С.

УДК: 544.015.4/.5 +541(64+77)+66.095.262.2

Размерные кинетические эффекты при химических превращениях в спрее

Федосеев В.Б. [1], **Федосеева Е.Н.** [2]

[1] *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН*

[2] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

E-mail: vbfedoseev@yandex.ru

Ключевые слова: поликонденсация, кинетика, моделирование, кинетическая модель.

Химические процессы в микронных и субмикронных каплях спрея сопровождаются изменением размеров капель и концентрации реагентов. Мольная доля летучих растворителей (и других летучих компонентов) в каплях однозначно определена составом газовой фазы, а изменение состава нелетучих реагентов приводит к испарению или конденсации растворителя. Результатом становится изменение скорости химических процессов в капле и, согласно формальной химической кинетике, уменьшение размера капель может вызвать ускорение, а увеличение приводит к замедлению химических процессов (размерный эффект).

В сообщении в рамках формальной химической кинетики рассмотрены уравнения, связывающие концентрации реагентов, объём капель, исходный состав раствора, состав газовой среды, конверсию и скорость химических процессов. В качестве примера описаны обратимые и необратимые реакции второго порядка (соединения, обмена, конденсации, полимеризации и поликонденсации). Численным моделированием кинетики таких реакций продемонстрировано, что максимальный размерный эффект может быть достигнут в процессах полимеризации и поликонденсации. На рисунке 1 показан характер изменения относительного размера капель реакционной смеси с летучим растворителем в зависимости от степени превращения (конверсии) для рассмотренных реакций.

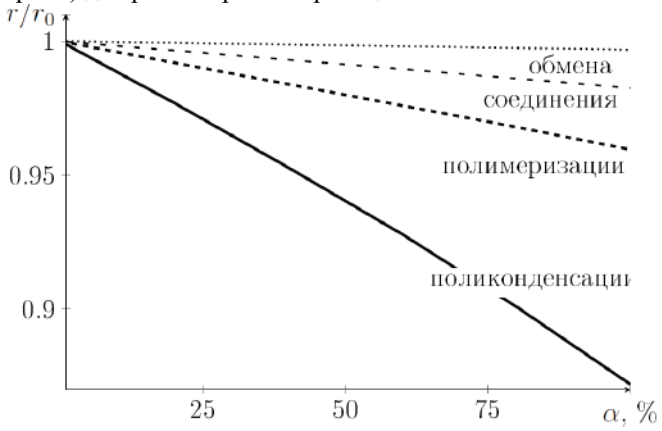


Рисунок 1. Изменения относительного размера капель в зависимости от степени превращения

Согласно полученным оценкам скоростей реакции в зависимости от конверсии и объема капли конденсационные процессы, при которых выделяется низкомолекулярный летучий продукт, являющийся растворителем, оказываются наиболее чувствительными к размерному эффекту. Описанные закономерности проиллюстрированы результатами моделирования кинетики реакции конденсации (реакция Майара) и поликонденсации. Размерный эффект ускорения поликонденсации смоделирован для капель разного размера. Скорость процессов полимеризации имеет экстремальный характер. При этом в мелких каплях выше максимальная скорость, быстрее достигается максимум скорости и заметно сокращается время достижения химического равновесия.

Обсуждается влияние на кинетику химических процессов в спрее концентрации реакционной смеси и выбора растворителя, свойства которого (поверхностное натяжение и мольный объём) также определяют величину размерных эффектов.

Кинетическая модель позволяет интерпретировать наблюдаемые экспериментально закономерности и демонстрирует качественное соответствие между результатами моделирования и экспериментами по поликонденсации водно-спиртовых растворов молочной кислоты. В макросистеме при тех же условиях поликонденсация молочной кислоты практически не происходит.

Особый интерес размерные кинетические эффекты представляют для технологий, в которых химический синтез происходит непосредственно в каплях спрея (например: спрей пиролиз, aerosol flow reactor, aerosol photopolymerization, reactive spray-drying и др.).

Благодарность

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИМХ РАН.

УДК: 544.015.4/.5 +541(64+77)+66.095.262.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В СПРЕЕ

Федосеева Е.Н. [1], **Федосеев В.Б.** [2]

[1] *Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

[2] *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН*

E-mail: enf24@yandex.ru

Ключевые слова: поликонденсация, кинетика, моделирование, кинетическая модель.

Взаимодействие диспергированного до состояния спрея раствора и газовой среды влечет за собой изменение размеров капель дисперсной фазы. Если раствор является реакционной системой, то изменение радиуса капель сопровождается изменением скоростей протекающих в них химических реакций и химического состава раствора. Согласно формальной химической кинетике уменьшение радиуса способствует ускорению химических процессов (размерный эффект). В сообщении приведены уравнения, связывающие исходный состав раствора, текущие концентрации реагентов, радиус капель, состав газовой среды и конверсию мономера в процессе с участием летучих компонентов (реагентов, продуктов, растворителя). Согласно этим уравнениям максимальный размерный эффект, приводящий к заметному ускорению химических процессов, можно ожидать для реакции поликонденсации.

Смоделирована реакция поликонденсации $M + P_n$ Ъ $P_{n+1} + S$ нелетучего мономера, в которой одним из продуктов является низкомолекулярный летучий растворитель. Скорости прямой и обратной реакций: $v_1 = -k_1 c_M c_P = -k_1 \frac{n_M}{V(r)} \frac{n_P}{V(r)}$, $v_2 = k_2 \frac{n_P}{V(r)} \frac{n_S}{V(r)}$, где n_i – число молей, M – мономер, P – полимер, S – растворитель, определяются радиусом (объёмом) капли $r = r\left(n_{ini}, \alpha, P_S\right)$. Радиус капли в свою очередь зависит от степени превращения α (конверсия), исходного числа молей мономера n_{ini} и состава газовой среды P_S, который определяет мольную долю летучего растворителя (уравнение Кельвина). В соответствии с распределением по размерам, полученном на основе теории разбиений, связь средней степени полимеризации β с n_P и α имеет вид $\beta \sim n_P \sim \sqrt{\alpha n_{ini}}$. На рисунке 1 и 2 сопоставлены экспериментальные результаты, полученные для процесса поликонденсации молочной кислоты (рис. 1), и смоделированные зависимости скорости поликонденсации в каплях разного размера (рис. 2).

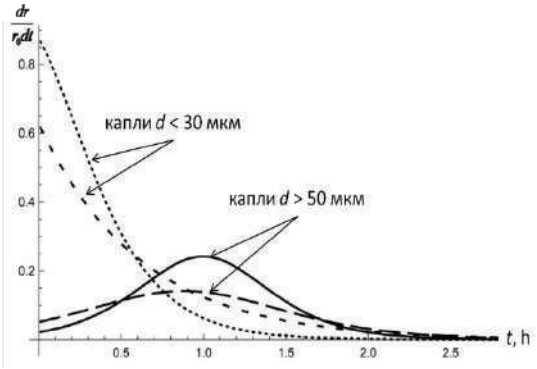


Рисунок 1. Расчёт по контракции капель водного и водно-спиртового раствора

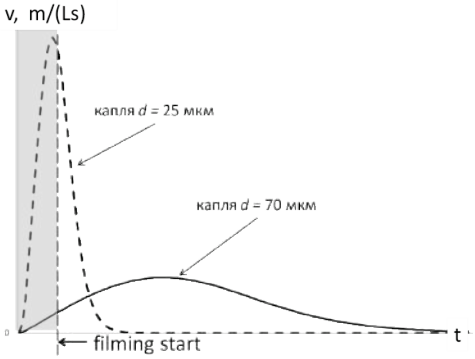


Рисунок 2. Кинетическая модель (серым отмечена область времен от создания спрея до начала фотофиксации состояния капель)

Кинетическая модель воспроизвела закономерности, наблюдавшиеся в экспериментах. Согласно модели скорость процесса изменяется во времени экстремально, при этом положение экстремума и максимальное значение скорости процесса существенно зависят от размера капель. В эксперименте и в расчёте положение экстремума и максимальное значение скорости процесса зависят от размера капель. С уменьшением диаметра капель максимальная скорость растёт, максимум скорости обостряется, смещаясь к моменту образования спрея, а время процесса сокращается. В макросистеме при тех же условиях поликонденсация не происходит.

На основе формальной химической кинетики можно утверждать, что размерные кинетические эффекты играют важную роль в спрей технологиях, при которых химический синтез проводится непосредственно в каплях (спрей пиролиз, аэрозольные проточные реакторы, аэрозольная фотополимеризация, реактивная распылительная сушка и др).

Благодарность

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИМХ РАН.

УДК 544.777

ГРЕБНЕОБРАЗНЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ - ПЛАТФОРМА ДЛЯ СОЗДАНИЯ УМНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Фетин П.А., Кадников М.В., Солунина А.А., Фетина В.И., Сеньчукова А.С., Лезов А.А., Зорин И.М.
Санкт-Петербургский государственный университет
E-mail: p.fetin@spbu.ru

Ключевые слова: гребнеобразный полиэлектролит, мицеллярный катализ, самоорганизация, поверхностно-активное вещество.

В работе получены новые гребнеобразные полиэлектролиты на основе кватернизованных сложных эфиров 11-бромундеканола и акриловой кислоты. Эти соединения обладают низкими критическими концентрациями ассоциации (менее 0.0001М) и способны к солюбилизации малополярных веществ даже при таком сильном разбавлении. Реализованный в работе молекулярный дизайн структурного повторяющегося звена гребнеобразного полиэлектролита направлен на выявление ключевых отличий полученных полимерных поверхностно-активных веществ от низкомолекулярных ПАВ, а также на разработку функциональных материалов на их основе. Эти соединения были протестированы в качестве мицеллярных катализаторов реакций гидролиза сложных эфиров органических и фосфорных кислот (для некоторых катализаторов наблюдается ускорение в 10-100 раз в сравнении с реакцией гидролиза в воде в отсутствии катализатора). Несмотря на модельный характер исследованных реакций, полученные полимеры могут оказаться перспективными в разработке рецептур по дезактивации токсичных органофосфатов. Гребнеобразные полиэлектролиты оказались эффективны не только в мицеллярно-каталитических реакциях, направленных на деструкцию молекул, ускорение которых достигается в основном за счет локального концентрирования субстрата и реагента по механизму солюбилизации и ионного притяжения, но и в конструктивных органических реакциях, где важными становятся способность стабилизации переходных состояний и стерические эффекты в мицеллярной псевдофазе. Ключевое внимание в докладе будет уделено изучению особенностей протекания реакции сочетания Сузуки, катализируемой хлоридом палладия в воде, где гребнеобразный полиэлектролит выполняет роль со-катализатора. В работе оптимизированы концентрации полимерного катализатора, определено влияние сторонних эффектов на каталитическую активность. Установлено, что полимерные катализаторы проявляют сравнимую каталитическую активность с низкомолекулярными ПАВ (например, цетилтриметиламмоний бромид) и существенно превосходят их при низких концентрациях катализатора, когда обычные ПАВ не могут формировать мицелл.

Для определения влияния структурных параметров мономерного звена полиэлектролита на каталитический эффект были использованы методы гидродинамики для анализа этих полимеров в растворе. Методом люминесцентной спектроскопии с зондами на основе молекул пирена и антрацена проведено сканирование микрополярности полимерной мицеллы. Установлены корреляции между значениями микрополярности и каталитическим эффектом. Обнаружено, что управляя конформацией макромолекулы в растворе, исследователь на одной и тоже полимерной структуре может получать полимерные мицеллы с различной солюбилизационной емкостью и разным каталитическим эффектом в изученных реакциях. Увеличение концентрации NaCl в растворе полимерного ПАВ до 0.6М приводит к возрастанию значений солюбилизационной емкости полимерной мицеллы в два раза, к аналогичному эффекту приводит введение внутримолекулярного сшивателя на стадии синтеза полимера. Представленный в докладе материал свидетельствует о том, что разработанная в работе платформа гребнеобразного полиэлектролита на основе кватернизованных сложных эфиров 11-бромундеканола и акриловой кислоты является универсальной для получения новых мицеллярных катализаторов. Варьируя тип ионной группы и природу противоиона, длину гидрофобного спейсера между полярной группой и полимерной цепью, а также вводя функциональных добавок на стадии синтеза полиэлектролита, можно управлять каталитической активностью этих соединений и оптимизировать структуру катализатора для многих органических реакции, используя воду как основной растворитель. Разработка такой гребнеобразной платформы полностью соответствует концепции устойчивого развития и 12 принципам Зеленой химии.

Благодарность
Авторы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ: Методу анализа состава вещества, магнитно-резонансным методам исследования, криогенному отделу.
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10132, https://rscf.ru/project/21-73-10132/.

УДК 615.468.74

РАНЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАМЕЩЕНИЯ КОЖНЫХ ПОКРОВОВ С ВКЛЮЧЕНИЕМ ФАКТОРОВ РОСТА

Фетисова В.Э., Тетерина А.Ю., Комлев В.С.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

E-mail: victoria.phetisova@yandex.ru

Ключевые слова: тканевые эквиваленты, плазма крови, альгинат натрия, матриксы.

В современном материаловедении наблюдается активный рост интереса к биомедицинским материалам и их разработке. В последние годы было проведено много исследований по применению и разработке тканевых эквивалентов, так как для лечения обширных поражений кожи требуются раневые покрытия. К биоматериалам предъявляются определенные требования. К ним относятся, например: биосовместимость, водо- и воздухопроницаемость, эластичность и т.д. Биоматериалы также должны выполнять биологические функции ткани, которую они заменяют. Важно отметить, что все имплантируемые биоматериалы потенциально могут вызвать ответную реакцию организма, и что в идеальном случае требуется свести её к минимуму.

Консервативные подходы к лечению раневых дефектов уже не являются эффективными и, соответственно, актуальными. Исходя из анализа уже существующих работ, становится очевидным, что использование биополимеров природного происхождения в качестве основы для тканевых аналогов, является весьма перспективным. Это связано с их способностью контролировать синтез и ориентацию волокнистых структур. Альгинат натрия проявляет эти свойства особенно ярко, поэтому этот биополимер привлекает большое внимание исследователей. Также этот полимер обладает высокой биологической активностью, недорогой, водорастворимый и легко функционализируемый.

Различные заболевания, ведущие к повреждению кожных покровов, а также ожоги и обморожения часто приводят к низкому регенеративному потенциалу организма и к отторжению любых применённых тканевых эквивалентов. По этой причине требуется применение приёмов, которые увеличили бы приживляемость материала в месте лечения. Таким образом, тканевые эквиваленты выступят не только в качестве барьера между окружающей средой и организмом, но и будут способствовать более быстрому ранозаживлению.

Существует множество видов функционализации тканевых эквивалентов с таким эффектом, однако самым распространённым остаётся высадка клеток кожи в матрикс. Для того, чтобы функционализировать скаффолд клетками кожи, их высаживают на полимерный скаффолд. Там они претерпевают пролиферацию и дифференцировку, что приводит к увеличению производства факторов роста и цитокинов. Возможно использование эпидермальных кератиноцитов, дермальных фибробластов, меланоцитов и стволовых клеток для этих целей. Все клетки берутся из организма конкретного пациента, размножаются и добавляются в полимерный скаффолд. Такие материалы показывают хорошие результаты и имеют высокий потенциал для последующего использования. Однако стоит отметить, что для выращивания кератиноцитов требуется около 3-4 недель, а для фибробластов – около 2 недель. За это время рана может инфицироваться и приживления клеток не произойдёт.

Предложенная нами функционализация матриксов плазмой крови: предполагает забор крови пациента, из неё осаждают эритроциты и получают плазму, обеднённую или обогащённую тромбоцитами. Плазму добавляют в матриксы на этапе формирования гидрогелей, что приводит к её более равномерному распределению по материалу, по сравнению с клетками. В таком случае применённые эквиваленты с меньшей вероятностью будут отторгаться организмом.

В данной работе мы разработали матриксы на основе альгината натрия, функционализированного различными концентрациями плазмы крови, обеднённой и обогащённой тромбоцитами. Это позволит использовать такие материалы для персонализированного лечения. Было оценено влияние включения этих препаратов в состав биополимерной матрицы, а также изучены физико-химические, структурные и механические характеристики полученных материалов.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (проект № МК-4573.2022.1.3).

УДК 691.175.842

ПОЛУЧЕНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СИЛИКОНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИСИЛОКСАНОВ

Филиппова С.С., Дерябин К.В., Исламова Р.М.

Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: filippova.sonya@mail.ru

Ключевые слова: полисилоксаны, реакция Меншуткина, антибактериальные свойства, силиконовые материалы.

Силиконовые материалы с каждым годом становятся все более востребованными в различных областях науки и техники, включая оптоэлектронику, робототехнику и биомедицину. Важным направлением является создание защитных покрытий, которые предотвращают образование биопленок на поверхности, то есть проявляют антибактериальные свойства. Однако биомедицинские приложения требуют отсутствия металлов в составе силиконовой резины.

В связи с чем, в данной исследовательской работе разработан метод сшивки галогенсодержащих полисилоксанов по реакции Меншуткина, который позволяет получать силиконовые материалы без использования металлов или пероксидов. Данный метод реализуется путем простого смешивания галогенсодержащих и аминосодержащих полисилоксанов, что приводит к получению антибактериальных силиконовых пленок. Механизм реакции был доказан с помощью твердотельной ЯМР спектроскопии на ядрах ^{1}H и ^{13}C, путем идентификации образовавшихся $-NH_2^+-$ групп. Показано, что в зависимости от атома галогена изменяется способность к сшивке с аминосодержащими полисилоксанами: для атома хлора данная реакция не реализуется, для бромсодержащих силиконов необходимо дополнительное нагревание (45 °C) для получения полностью сшитого материала. Наилучшие результаты показывают иодсодержащие силиконы, а именно поли((3-иодпропил)метилсилоксананы) (PIMS-1,2), которые сшиваются с (α,ω-ди(3-аминопропилдиметилсилокси)полидиметилсилоксаном (APDMS-1) при комнатной температуре в течении 48 часов, а с поли((аминопропилметилсилоксан)-со-диметилсилоксаном) (APDMS-2) при 60°C в течении 2 часов.

Для получения иодсодержащих полисилоксанов (PIMS-1,2) также разработаны два синтетических подхода: за счет анионной полимеризации с раскрытием цикла циклоолиго((3-иодпропил)метилсилоксана) и полимераналогичного превращения поли((3-хлорпропил)метилсилоксана). По данным спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C, PIMS-1 имеет более высокое содержание иодидных групп (90 мол. %), по сравнению с PIMS-2 (55 мол. %). Этот факт делает PIMS-1 более подходящим для проведения сшивки с аминосодержашими полисилоксанами. Молекулярные массы PIMS-1,2 были определены с помощью методов скоростной седиментации (M_{SD} = 1700 и 23500) и статического светорассеяния (M_w = 2400 и 47000) для PIMS-1 и PIMS-2, соответственно. Показано, что эквимолярное соотношение NH_2-групп к I-содержащим группам является наиболее оптимальным для проведения сшивки: согласно данным эксперимента по набуханию образец PIMS-1/APDMS-1 (1:1) имеет самую высокую плотность сшивки (M_c = 250) среди других мольных соотношений NH_2 к I (1:2 и 2:1) и по сравнению с PIMS-1/APDMS-2 (1:1) (M_c = 15400).

Антибактериальное действие образца PIMS-1/APDMS-1 (1:1) было показано для Escherichia coli и Staphylococcus aureus диско-диффузионным методом, что позволяет применять полученные безметальные силиконовые материалы в биомедицине и пищевой промышленности, например, в качестве антибактериальных покрытий поверхностей и других материалов.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (проект 94124215) с использованием оборудования ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники», «Культивирование микроорганизмов» и «Методы анализа состава вещества». Выражаем благодарность чл.-корр. РАН, д.б.н. Шамовой Ольге Валерьевне и к.м.н., доц. Орлову Дмитрию Сергеевичу (ФГБНУ «Институт экспериментальной медицины») за помощь в проведении экспериментов по антибактериальной активности.

УДК 691.175.3

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕНТ-ПРЕПРЕГОВ НА ТЕРМОПЛАСТИЧНОЙ МАТРИЦЕ

Калиш П.Э., Фомичева И.Н., Малахо А.П.
Тульский государственный университет
E-mail: eergeek@gmail.com

Ключевые слова: непрерывное волокно, термопластичная матрица, ленточный препрег, пултрузия.

Термопластичные композиционные материалы (ТПКМ) – это многокомпонентные структуры, состоящие из термопластичной матрицы и армирующего наполнителя. Изделия из ТПКМ могут быть получены различными методами формования непосредственно самого материала, такими как литье под давлением, экструзия и т.д. Также, изделия из ТПКМ могут быть сформированы из заранее подготовленных полуфабрикатов – препрегов – методами горячего прессования, автоматизированной выкладки и пр.

Изделия, полученные путем формования препрегов на термопластичной матрице, получают все более широкое распространения благодаря высокой скорости производства, высоким физико-механическим характеристикам, ремонтопригодности и перерабатываемости. На данный момент, подавляющее большинство препрегов, совместимых с промышленным оборудованием и обладающих необходимыми физико-механическими характеристиками, производится за рубежом. В связи с этим, возникает необходимость разработки и совершенствования отечественных технологий получения препрегов на термопластичной матрице.

Целью данного исследования являлась разработка технологии получения лент-препрегов на термопластичной матрице методом пултрузии. В качестве материала матрицы был взят полиамид-6 марки ПА-6 ОД (Гамма-Пласт, Россия), армирующего материала – углеволокно марки UMT42 (UMATEX, Россия). Для осуществления пултрузии был разработан и изготовлен прототип специальной оснастки – пултрузионной головки, устанавливаемой на одношнековый экструдер. Равномерная подача полимера и пропитка волокна осуществлялись за счет волнообразной геометрии рабочей части с 10-ю каналами-питателями.

На разработанной оснастке методом пултрузии был получен термопластичный ленточный препрег с содержанием углеволокна 55 масс.% и характеристиками, представленными в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики термопластичного ленточного препрега

Ширина, мм	Толщина, мм	Удельная масса, г/м^2	Степень армирования, масс.%	Прочность при растяжении одиночной ленты по ГОСТ Р ИСО 10618-2012, МПа	Пористость, %	Плотность ленты, г/см^3
19,4±0,1	0,2±0,01	154,6	55%	390,3	1,15	1,37

В результате сравнения с имеющимися на рынке марками лент-препрегов на основе углеволокна и ПА-матрицы, было установлено, что по своим характеристикам полученный препрег сопоставим с зарубежными аналогами. В процессе апробации технологии был выявлен ряд несовершенств, в связи, с чем на следующем этапе работы планируется модернизация прототипа пултрузионной головки, а также подбор оптимального температурно-скоростного режима пултрузии для обеспечения стабильности процесса и повышения физико-механических характеристик получаемого препрега.

Благодарность
Исследование выполнено при финансовой поддержке комитета Тульской области по науке и инноватике в рамках соглашения №10 от 07.09.2022.

УДК 54.057

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИЛОКСАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ПОЛИМЕРНЫХ СУБСТРАТОВ РЕАКЦИЯМИ ГИДРОТИОЛИРОВАНИЯ И ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ

Франк И.В.[1, 3], **Крижановский И.Н.**[1, 4], **Темников М.Н.**[1, 4], **Анисимов А.А.**[1, 4], **Музафаров А.М.**[1, 2]

[1] *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН*

[2] *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН*

[3] *Московский физико-технический институт*

[4] *Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого*

E-mail: ingafrank28@gmail.com

Ключевые слова: полифункциональные силоксаны, гидротиолирование, гидросилилирование.

Функциональные кремнийорганические соединения нашли широкое применение практически во всех областях. Например, кремнийорганические поверхностно-активные вещества, получение сшитых биоинертных материалов, обработка и функционализация поверхностей для придания специальных свойств или с целью защиты от коррозии и многое другое.

Наиболее типичными для кремнийорганики являются функциональные группы Si-H и Si-Vin. Ранее в наших работах была показана возможность последовательной модификации кремнийорганических субстратов последовательными реакциями гидротиолирования и гидросилилирования как на простых коммерчески доступных субстратах, так и на более сложных. Также были отработаны методы синтеза функциональных кремнийорганических соединений самой разной архитектуры, причём как с одним, так и с двумя типами функциональных групп в составе одной молекулы. В качестве наиболее интересного примера таких молекул, можно привести стереорегулярные силсесквиоксановые макроциклы. Разработка удобного метода последовательной модификации таких соединений откроет путь к получению широкого ряда веществ и материалов с управляемыми свойствами.

Ранее нами была разработана оригинальная методика гидротиолирования соединений с сохранением Si-H связи. Нам удалось расширить библиотеку соединений, полученных по реакции гидротиолирования, а также исследовать возможности и ограничения их дальнейшего гидросилилирования. Следующий этап – применение данного метода для синтеза ВМС с управляемой пространственной структурой на основе стереорегулярного цикла (Рисунок 1) и полимерных щёток на основе ПДМС с разными функциональными группами (одни на концах цепи, другие распределены по длине цепи).

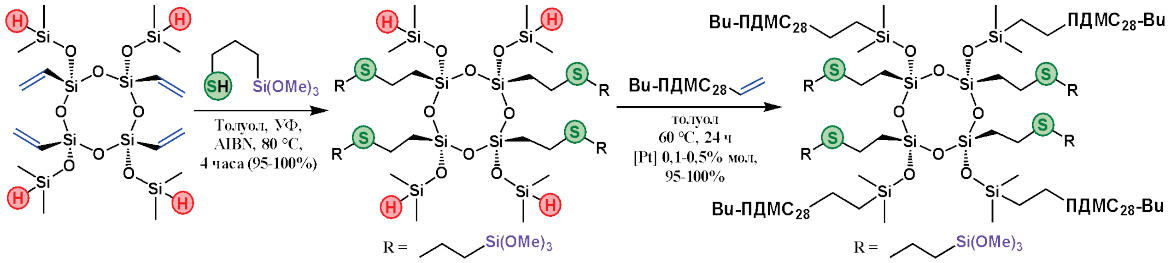


Рисунок 1. Схема синтеза ВМС с управляемой пространственной структурой

Кроме того, в рамках данного исследования были наработаны полимерные исходники и получены первые ВМС, синтезированные по нашей методике.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Минобрнауки РФ на развитие молодежных лабораторий, в рамках реализации ТГПУ им. Л.Н. Толстого программы «Приоритет 2030», согласно договору № 073-03-2023-030/2. Средства дополнительного соглашения № 073-03-2023-030/2 от 14.02.2023 к Соглашению о предоставлении субсидии из федерального бюджета на финансовое обеспечение выполнения государственного задания на оказание государственных услуг («Создание бесхлорного метода производства фенилалкоксисиланов и получение современных инновационных материалов на их основе») 073-00030-23-02 от 13.02.23.

УДК 538.956

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА В ТЕРАГЕРЦОВОЙ ОБЛАСТИ ЧАСТОТ

Фролова Д.А., Пидотова Д.А., Бадьин А.В., Матыскин К.Е., Денисенко А.В.
Национальный исследовательский Томский государственный университет
E-mail: thzlab@mail.ru

Ключевые слова: эластомеры, 3D печать, терагерцовое излучение, графит, углерод

Техника терагерцовой (ТГц) области частот в настоящее время быстро развивается, расширяются области применения в отраслях промышленности. Для использования аппаратуры в ТГц диапазоне необходимы различные материалы, обладающие заданными свойствами. В ряде случаев необходимо, чтобы материалы могли подвергаться обратимым деформациям в широком температурном диапазоне. Такими свойствами обладает широкий класс материалов – эластомеры. Эластомеры – полимеры, обладающие высокоэластичными свойствами и вязкостью, которые позволяют работать в бытовых и экстремальных условиях использования. В связи с этим целью данной работы является создание экспериментальных образцов композиционных эластомеров и исследование их электрофизических характеристик в ТГц диапазоне частот.

Для исследования были изготовлены три экспериментальных образца композиционных эластомеров на основе полиэтиленовой матрицы: №1 - с содержанием 20 % этилен пропиленового каучука и 20 % технического углерода; № 2 - 20 % этилен–пропиленового каучука с добавлением 10 % технического углерода и 10 % коллоидного графита; №3 - 20 % этилен–пропиленовом каучука и 20 % технического углерода и 20 % коллоидного графита.

Все составляющие материала смешивались в смесителе с последующей переработкой в двухшнековом экструдере и формировкой гранул с диаметром до 4 мм. Формирование тонких нитей (филаментов) из гранул производилось путем многократной ручной экструзии через нагретое сопло диаметром 1,5 мм под давлением при температуре от 175 до 210 °С. Полученную нить помещали в 3D принтер (Prusa i3) для печати экспериментальных образцов в виде плоскопараллельных пластин при температуре сопла от 190 до 210 °С, температуре стола 90 °С и скорости подачи филамента 10 мм/с. Толщина изготовленного образца № 1 составила 764 мкм, № 2 - 726 мкм, № 3 – 445 мкм.

Для измерения электрофизических свойств экспериментальных образцов использовался спектрометр с временным разрешением TeraVil T-Spec 1000 (в области частот 0,1-1 ТГц) и ЛОВ-спектрометр терагерцового диапазона СТД-21 (в области частот 0,12-0,26 ТГц).

Полученные результаты показали, что добавление графита и углерода в матрицу из эластомера приводит к снижению коэффициента прохождения электромагнитного излучения у образца композита (№ 2) относительно образца (№ 1) практически в два раза в диапазоне частот 100-300 ГГц. Дальнейшее увеличение процентного содержания углерода и графита в матрице (№ 3) приводит к практически полному отсутствию прохождения электромагнитного излучения. При этом внесение наполнителя приводит к росту проводимости материала, из-за чего наблюдается увеличение коэффициента отражения. Отмечается дисперсионная зависимость диэлектрической проницаемости только для образца эластомера №3 (рост мнимой части от 4 до 6 отн. ед. в диапазоне частот 0,12-0,26 ТГц при среднем значении действительной части 21 отн. ед.). Для образца № 1 величина $\varepsilon^*=5{,}1+i0{,}4$, для образца №2 $\varepsilon^*=8+i0{,}9$. Результаты показывают, что линейное поглощение материалов с добавкой графита (образцы № 2 и №3) выше. Наибольшее увеличение поглощения (в 4 раза) достигается при добавлении 20 % технического углерода и 20 % графита.

Полученные композиционные полиэтиленовые эластомеры для 3D принтера, основанного на методе послойного наплавления (FDM), обладают высоким значением коэффициента линейного поглощения электромагнитного излучения. Это позволяет применять их в радиоэлектронной промышленности при прототипировании и производстве гибких конструкций сложной формы, поглощающих электромагнитное излучение в крайневысокочастотном и гипервысокочастоном диапазонах.

УДК 577:541.124

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ СУКЦИНИЛ ХИТОЗАНОМ

Футорянская А.М., Александрова В.А.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
E-mail: futoryanskaya@ips.ac.ru

Ключевые слова: микроволновый синтез, хитозан, сукцинил хитозан, нано-частицы серебра, зеленый синтез.

Целью настоящей работы является разработка новых подходов к синтезу наночастиц (НЧ) серебра в матрице сукцинил хитозана (СХТЗ).

В задачу исследования входило изучение влияния условий синтеза на процесс формирования НЧ серебра, синтезированных в матрице СХТЗ. Помимо этого, были определены размеры и форма НЧ серебра, а также подтверждена их стабильность в полученных коллоидных растворах.

Для формирования НЧ серебра методом восстановления из ионов металла в растворе СХТЗ в присутствии восстановителя D-глюкозы использовали микроволновое излучение. Такое кратковременное СВЧ-излучение (20 с), способствовало быстрому и равномерному нагреву всего объема реакционного раствора, что обеспечивало однородность протекания нуклеации и рост числа зародышей из которых в последующем формируются НЧ серебра. В результате проведенных исследований выявлены оптимальные условия синтеза НЧ серебра в матрице полимера: концентрация СХТЗ, соотношение $AgNO_3$ и D-глюкозы, рекомендуемый интервал pH среды, продолжительность воздействия микроволнового излучения.

В настоящей работе был также изучен другой подход к синтезу НЧ серебра в растворе СХТЗ. Реакцию восстановления ионов Ag^+ проводили при комнатной температуре в присутствии восстановителя D-глюкозы, при этом в качестве ускорителя процесса использовали щелочь (NaOH). В результате проведенных исследований было установлено влияние концентрации NaOH на процесс формирования НЧ серебра.

Образование НЧ серебра в макромолекулярной системе подтверждали с использованием данных УФ-спектрофотометрии по появлению полосы поглощения характерной для НЧ серебра ($\lambda_{макс.}$ - 420 нм).

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, синтезированные НЧ серебра имели сферическую форму, при этом размер частиц составлял 9-41 нм.

Стабильность НЧ серебра, синтезированных в макромолекулярных системах, оценивали по отсутствию изменений оптической плотности при выдержке полученных коллоидных растворов в темноте при комнатной температуре в течение 6 месяцев.

Полученные коллоидные растворы НЧ серебра, стабилизированные сукцинил хитозаном, могут найти применение при разработке биодеградируемых пленочных покрытий для лечения открытых ран и ожогов, а также при создании антибактериальных препаратов (аэрозоли, мази, жидкие пластыри и другие материалы).

Предложенные подходы к синтезу НЧ серебра в растворе природных полимеров с использованием нетоксичных веществ можно отнести к научному направлению – «зеленая химия». Работа выполнена в рамках госзадания ИНХС РАН.

УДК: 541.64:661.634

НЕНАСЫЩЕННЫЕ ГАГОЛЕНСОДЕРЖАЩИЕ СОПОЛИЭФИРКЕТОНЫ

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

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

[2]Ингушский государственный университет

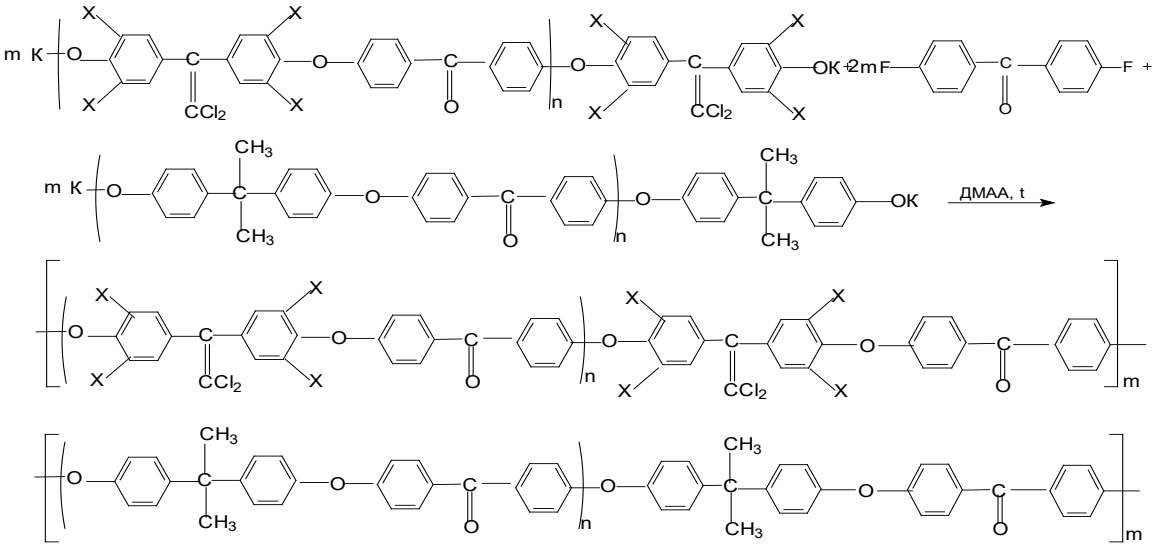
e-mail: am_charaev@mail.ru

Ключевые слова: сополимер, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилен, 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилен, высокотемпературная поликонденсация.

Ароматические простые полиэфиры, как полиариленэфиркетоны (ПАЭК), являются перспективными полимерными материалами для различных отраслей техники. Они обладают комплексом таких ценных свойств как термическая, окислительная, радиационная, химическая устойчивость, негорючесть, что позволяет их использовать как суперконструкционные и электроизоляционные материалы.

Основной целью данного направления работы явилась оптимизация процесса получения полиэфиркетонов, в том числе разработка способа синтеза данных полимеров с использованием менее дорогих исходных веществ, оптимизация температурного режима процесса, что в конечном итоге должно привести к значительному снижению себестоимости готовой продукции. Кроме того, при выполнении работы нами учитывалась возможность эффективного воздействия на свойства образующегося полимера в желаемом направлении за счет регулирования длины олигокетонов.

Методом высокотемпературной поликонденсации на основе различных олигокетонов и 4,4'-дифторбензофенона синтезированы ПАЭК по следующей схеме:



где X = H, в случае использования бисфенола 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена

X = Br, в случае использования бисфенола 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена

Для превращения олигокетонов в соли бралась смесь K_2CO_3 и Na_2CO_3 в мольном соотношении 1,0:0,3, а количество карбонатов по отношению к диоксисоединениям бралась в мольном соотношении 1,3:1,0.

При получении блок-сополимеров в качестве удлинителя цепи является 4,4'-дифторбензофенон. Доля указанного галогенида при синтезе данных ПАЭК составляет 3,4-31,8 масс. %.

Различными методами доказаны состав и строение блок-сополимеров и изучены основные свойства полимеров.

Высокие показатели выхода и приведенной вязкости вместе с данными элементного анализа. ИК-спектроскопии и турбидиметрического титрования свидетельствуют о полноте протекания реакции поликонденсации между олигомерами и 4,4'-дифторбензофеноном в выбранных условиях.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00370.

УДК 577.1:543.422.27

ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ В НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ L-ЦИСТЕИНА, НИТРАТА СЕРЕБРА, ХИТОЗАНА И СУЛЬФАТ-АНИОНА

Хижняк С.Д., Зеников Г.Р., Иванова А.И., Пахомов П.М.

Тверской государственный университет

sveta_khizhnyak@mail.ru

Ключевые слова: супрамолекулярные гидрогели, хитозан, L-цистеин, нитрат серебра цвиттер-ион.

Супрамолекулярные гели на основе низкомолекулярных соединений, например, аминокислот, могут быть получены в результате самосборки этих молекул за счет нековалентных взаимодействий, таких как водородное связывание, силы Ван-дер-Ваальса, электростатические взаимодействия и др. Гидрогели на основе серосодержащей аминокислоты L-цистеин (L-Cys) и нитрата серебра можно отнести к классу анион-чувствительных супрамолекулярных систем, гелеобразование в которых инициируется введением раствора соли (электролита). В работе изучается гелеобразование в водных системах Cys-$AgNO_3$ и полисахарида морского происхождения – хитозана (ХЗ). Биополимер ХЗ обладает уникальными свойствами, такими как биосовместимость, способность к биодеградации, нетоксичность, антимикробная активность, что расширяет спектр потенциального применения гидрогелей на основе биоактивных веществ в различных областях – биомедицине, фармакологии, косметологии и т.д.

Исследуемые образцы были получены двухстадийным методом: 1 стадия – синтез цистеин-серебряного раствора (ЦСР), 2 стадия – введение в ЦСР инициаторов гелеобразования – низкомолекулярного водорастворимого ХЗ и электролита. Были синтезированы серии образцов с различной концентрацией ХЗ, который, как было установлено в ходе эксперимента, способствует формированию пространственной гель-сетки. Для сравнения получены гидрогели, содержащие в качестве инициаторов гелеобразования ХЗ и электролит (сульфат меди или натрия). При этом концентрация L-Cys в образцах составляла 3,0 мМ, сульфат-аниона – от 0,2 до 0,6 мМ, ХЗ – 0,01-0,05 об.%, молярное соотношение исходных компонентов L-Cys/$AgNO_3$ – 1,25-1.27. Низкое содержание компонентов в гидрогелях позволяет назвать их низкоконцентрированными. Обнаружено, что в определенном диапазоне концентраций сульфат-аниона и ХЗ образуются (in situ) прозрачные, устойчивые во времени гидрогели, проявляющие тиксотропные свойства. С помощью физико-химических методов – вибровискозиметрии, УФ спектроскопии, динамического светорассеяния, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа – исследованы прочностные и структурные характеристики гидрогелей различного композиционного состава.

Установлено, что под воздействием инициаторов гелеобразования изменяются электронная конфигурация супрамолекулярных кластерных цепочек ЦСР, состоящих из цвиттер-ионов меркаптида серебра, и размер формирующихся в растворе наноагрегатов. Следует заметить, что введение ХЗ в ЦСР-SO_4^{-2} гидрогели не приводит к существенному повышению прочности образцов, однако оказывает заметное влияние на морфологию трехмерной гель-сетки, что подтверждено результатами СЭМ и ПЭМ. Методом ДСР установлено, что введение сульфат-аниона в ЦСР вызывает с течением времени увеличение размеров агрегатов за счёт межмолекулярных взаимодействий различной природы, что приводит к формированию фрагментов пространственной гель-сетки. Согласно результатам СЭМ хитозан способствует образованию в гидрогелях волокнообразных структур, в структуре которых формируются наноагрегаты с повышенным содержанием ионов серебра.

Благодарность

Данная работа выполнена на оборудовании лабораторий спектроскопии и электронной микроскопии центра коллективного пользования ТвГУ.

УДК 542.64

МАТЕРИАЛЫ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

Холхоев Б.Ч.[1], Бардакова К.Н.[2, 3], Матвеев З.А.[1], Епифанов Е.О.[2], Ефремов Ю.М.[3], Тимашев П.С.[2, 3], Бурдуковский В.Ф.[1]

[1] Байкальский институт природопользования СО РАН

[2] Институт фотонных технологий, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

[3] Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова

E-mail: holh_bat@mail.ru

Ключевые слова: полибензимидазолы, полимеры с эффектом памяти формы, 3D-печать, термостойкие полимеры.

Одним из ключевых направлений развития современной химии высокомолекулярных соединений и материаловедения является разработка «умных» полимеров. Такие материалы способны трансформировать свои физические свойства (размер, форму, жесткость, вязкость, адгезию, цвет и др.) под воздействием различных стимулов – температуры, механической нагрузки, электричества, света, магнитного поля, химических веществ и т.д. Среди широкого круга подобных материалов наиболее широко исследуемой и распространенной группой являются термочувствительные полимеры с эффектом памяти формы (ЭПФ). Материалы на основе полимеров с ЭПФ могут использоваться в различных областях, включая электронику, аэрокосмическую индустрию, инженерию, сенсорику, робототехнику и медицину. При этом, однако, актуальной остается проблема создания функциональных полимерных материалов с ЭПФ, способных эксплуатироваться в жестких условиях, что позволит существенно расширить возможности их применения в авиакосмической сфере, промышленности конструкционных компонентов и др. С этих позиций большой интерес представляют полибензимидазолы (ПБИ), которые благодаря превосходным термическим и физико-механическими характеристикам, а также хемостойкости и стойкости к излучению с высокой энергией, нашли применение в широком спектре стратегически важных промышленных направлений.

В настоящей работе разработан ряд новых оригинальных полимерных материалов на основе полибензимидазолов с эффектом памяти формы (ЭПФ). Первый тип таких материалов представляли собой линейные алифатические ПБИ, которые были получены методом высокотемпературной поликонденсации 3,3’-диаминобензидина (ДАБ) и ряда алифатических дикарбоновых кислот, содержащих 7-14 метиленовых фрагментов, с использованием реактива Итона в качестве растворителя и конденсирующего агента. Благодаря комбинации гибких алифатических фрагментов и жестких бензимидазольных циклов, все полученные полимеры демонстрируют ЭПФ, а коэффициенты фиксации временной формы (R_f) и восстановления исходной формы (R_r) составляют ~99% и ~91-97%, соответственно. Необходимо отметить, что температуры восстановления формы варьируются в пределах 235-268°C в зависимости от длины метиленовой цепи в макромолекулах.

Наряду с алифатическими ПБИ, также синтезированы статистические ароматико-алифатические сополибензимидазолы (соПБИ) на основе ДАБ и двух дикарбоновых кислот (4,4’-окси(бис-бензойная кислота) и додекандикарбоновая кислота) с целью направленного регулирования термических характеристик полимеров. Согласно данным ^{1}H ЯМР-спектроскопии состав сополимеров полностью соответствуют теоретическим значениям. Температуры стеклования соПБИ по данным ДМА составляют 252-315°C и зависят от соотношения ароматических и алифатических фрагментов. Установлено, что R_f всех соПБИ составляет >99%, а R_r варьируется в пределах 47-97%. Кроме того, соПБИ обладают высокой термостойкостью и хорошими механическими характеристиками.

В рамках данной работы также разработаны новые фоточувствительные композиции на основе полибензимидазолов, которые могут быть использованы для формирования объемных изделий, сочетающих ЭПФ с повышенной механической прочностью и термостойкостью, с использованием технологии DLP 3D-печати. Показана возможность формирования трехмерных объектов, в том числе сложной геометрической формы. Материалы имеют термостойкость >350°C, а температура стеклования составляет 152-185°C и зависит от состава исходных композиций. Более того, напечатанные объекты имеют превосходную способность как фиксировать временную форму, так и восстанавливать исходную форму, а R_r и R_f составляют >99%.

Благодаря набору хороших эксплуатационных характеристик материалы с ЭПФ на основе ПБИ перспективны для использования в различных высокотехнологичных отраслях, например, в авиакосмической промышленности, робототехнике, сенсорике, инженерии и др.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (№ проекта 22-73-10011).

УДК 541

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ СИЛОКСАНОВЫХ МАТРИЦ И ОРГАНИЧЕСКИХ ФЛУОРОФОРОВ

Хчоян А.Г.[1, 2], Белова А.С. [1], Ильина Т.М. [1, 2], Кононевич Ю.Н. [1], Ионов Д.С. [3], Сажников В.А. [3], Ханин Д.А. [1], Никифорова Г.Г[1], Васильев В.Г. [1], Музафаров А.М.[1,4]

[1]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

[2]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

[3]Центр фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

[4]Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

E-mail: khchoyan.arevik@mail.ru

Ключевые слова: полимер, силоксан, флуоресценция, дибензоилметанат дифторида бора, 9,10-дифенилантрацен.

Полимеры, обладающие флуоресцентными свойствами, вызывают большой интерес в настоящее время, так как могут применяться в различных областях науки и материаловедения. Полисилоксаны являются одними из наиболее перспективных полимеров благодаря их высокой эластичности и гибкости, высокой гидрофобности, хорошей термической стабильности, регулируемым механическим свойствам, биоинертности и низкой токсичности, хорошей пленкообразующей способности, устойчивости к термическому и химическому разложению.

Производные дибензоилметаната дифторида бора ($DBMBF_2$) и 9,10-дифенилантрацена (DPA) являются перспективными объектами для создания на их основе флуоресцентных материалов различного назначения. Такой широкий спектр применений производных $DBMBF_2$ и DPA обусловлен их уникальными свойствами: флуоресценцией с высоким квантовым выходом, высоким коэффициентом экстинкции и фотостабильностью.

Прививка данных флуорофоров на силоксаны различного строения позволит получать соединения, которые обладают уникальными флуоресцентными свойствами и могут применяться в качестве материалов для органических светоизлучающих диодов, чувствительных к давлению полимеров, флуоресцентных датчиков напряжения-деформации и хемосенсоров.

В данной работе был описан метод получения соединений на основе силоксановых матриц различного строения и производных дибензоилметаната дифторида бора ($DBMBF_2$–OMe) *1*, а также 9,10-дифенилантрацена (DPA) *2*. В качестве исходных матриц были выбраны дифункциональный гексаметилтрисилоксан *3*, а также полимеры с распределенными по цепи гидридными группами *4*, *5* (рис. 1).

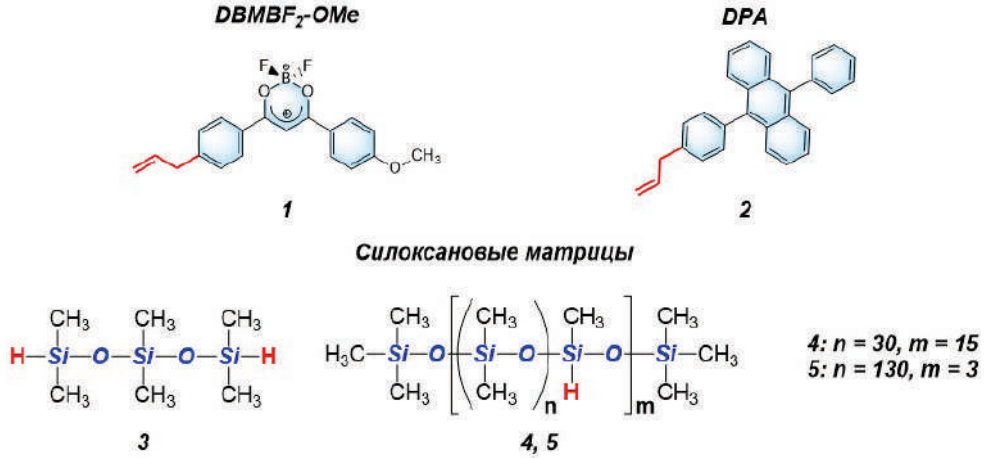


Рисунок 1. Функциональные производные дибензоилметаната дифторида бора 1 и 9,10-дифенилантрацена 2, а также исходные силоксановые матрицы 3-5

Строение полученных соединений подтверждено методами ЯМР-, ИК-спектроскопии и гель-проникающей хроматографии. Для данных веществ также были изучены фотофизические свойства в растворе и в твердом виде.

Полученные полимеры проявляют свойства, которые делают их перспективными объектами для использования в оптических и сенсорных материалах, а также в биовизуализации.

УДК 532.135

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЛИГОМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ С ДИСПЕРСНЫМ ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ

Целищев Ю.Г.
ПФИЦ УрО РАН
E-mail: tselishch@yandex.ru

Ключевые слова: дисперсный наполнитель, диоксид кремния, олигомерная композиция, текстура наполнителя, реологические свойства.

Применение микро- и наноразмерных дисперсных частиц в качестве наполнителей жидких олигомерных и полимерных матриц изменяет свойства композиций и композитов на их основе, и придает им специфичные функциональные качества. Использование, в качестве такого наполнителя диоксида кремния различных марок, отличающихся дисперсностью и текстурными параметрами частиц, сопровождается течением вязкой композиции и изменением её реологических свойств при введении и распределении наполнителя в объёме олигомера или при использовании вязкой олигомерной композиции.

Целью работы являлось определение влияния различных режимов течения олигомерной композиции с дисперсным диоксидом кремния, его содержания и марок с соответствующими им характеристиками на реологические свойства композиции.

В качестве жидких олигомеров использовались пластифицированный полидиенуретанэпоксид и олигодивинилизопрен. В качестве дисперсного диоксида кремния рассматривались аэросилы марок А-175 и А-380, белая сажа марки БС-120 и синтезированный нами пористый SiO_2 (МСМ-41 и МСМ-48).

Структурные и текстурные характеристики образцов диоксида кремния определялись на электронном и атомно-силовом микроскопах – размер, форма частиц и морфология их поверхности, и на анализаторе поверхности и пористости порошков методами адсорбции ими азота - площадь поверхности, размер и объём мезо- и микропор, и их распределение по размерам. Исследования реологических свойств олигомерных дисперсных композиций проводились на ротационных и вибрационном вискозиметрах методами реометрии и камертонной вибрации. Определялись и анализировались деформационная, вязкая и упругая составляющие реологических свойств при различных температурно-временных воздействиях на олигомерные композиции и при сдвиговых и колебательных режимах их течения. Полученные характеристики образцов дисперсного диоксида кремния и, соответственно, реологические свойства композиций, различались. Размер частиц составлял 5-23 нм, удельная площадь поверхности (по БЭТ) – 90-350 $м^2/г$, средний размер и объём микропор составляли 2,2-34,5 нм и 0,5-1 $см^3/г$ соответственно.

Получено, что при сдвиговых воздействиях с равномерно нарастающей и убывающей скоростью сдвига в широком диапазоне её изменения от 0,01 до 0,5 $с^{-1}/с$ дисперсные композиции с содержанием диоксида кремния 2-5 % об. характеризуются выраженными пределом текучести и гистерезисом, присущих тиксотропным материалам. Объяснение этого заключается во влиянии микро- и наноструктур наполнителя, образующихся в объёме неподвижной композиции и представляющих из себя упругий, с определённой степенью жёсткости, каркас. Этот каркас противодействует сдвиговым напряжениям, но разрушается при их росте и достижении максимума. Увеличение отношения скорости сдвига ко времени сопровождается значительным увеличением необходимого для регенерации структур времени или незавершённостью структурообразования наполнителя.

Определено, что увеличение амплитуды деформационных колебаний от 25 до 100 Па при постоянной частоте колебаний из диапазона её изменения 0,01-10 Гц сопровождается ростом вязкой составляющей вязкоупругих свойств олигомерных композиций. При постоянной амплитуде рост частоты колебаний сопровождается ростом упругой составляющей реологических свойств композиций.

Получено, что при приложении к композиции ступенчатых воздействий с изменением напряжения сдвига 160-0,01 Па с ростом продолжительности последующих ступеней её вязкость на начальных ступенях уменьшается, на средних стабилизируется за периоды «относительного покоя» и далее, при более длительных периодах «покоя», начинает увеличиваться. Эти процессы объясняются изменениями микро- и наноструктур наполнителя или, их разрушением на начальных ступенях, затем определённым балансом между разрушением и регенерацией, и далее преобладанием регенерации структур над их разрушением.

Оценено влияние температуры и содержания диоксида кремния при воздействиях колебаний с частотой 30 Гц и амплитудой 1 мм на реологические свойства олигомерной композиции. Полученные зависимости вязкости композиции от температуры в диапазоне 20-70°С при изменении содержания диоксида кремния от 0 до 1 % об. (с 0,25 % об. шагом изменения) имеют вид гистерезисных кривых с замкнутыми областями, площадь которых увеличивается с ростом содержания наполнителя и связана с изменениями его структурных образований в объёме композиции.

УДК 691.75

ТРАНСЭНЕРГОПЛАСТИКИ ДЛЯ ТЕХНИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Цобкалло Е.С.[1], Юдин В.Е.[2], Москалюк О.А.[1,3]

[1] Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

[2] Институт высокомолекулярных соединений РАН

[3]Балтийский федеральный университет им. И. Канта

E-mail: olga-moskalyuk@mail.ru

Ключевые слова: полимеры, композиты, теплопроводность, электропроводность, моделирование

Появление на рынке уникальных электро- и теплопроводящих наполнителей, в том числе углеродных наночастиц – нановолокон, многостенных и одностенных нанотрубок дало возможность создавать полимерные композиты с принципиально улучшенной способностью проводить электрическую и тепловую энергию. Такие материалы получили название трансэнергопластики.

В зависимости от вида передаваемой энергии трансэнергопластики на основе полимерных композитов подразделяются на два вида: электропроводящие и теплоотводящие/теплопроводящие.

Специальные свойства трансэнергопластиков определяются рядом факторов:
химическим составом и физическими свойствами матрицы и наполнителя,
формой, размером частиц, геометрией, концентрацией наполнителя;
технологией изготовления образцов.

Существует достаточно много экспериментальных и теоретических работ по изучению электро- и теплопроводящих свойств полимерных композитов. Однако накопленный научный опыт не позволяет с единой точки зрения объяснить взаимосвязь структура-свойства, природу транспортных и других свойств полимерных композитов. Результаты исследований, как правило, неоднозначны, отрывочны, а иногда и противоречивы. Поэтому установление взаимосвязи структура-свойства, разработка адекватных математических и цифровых моделей для описания и прогнозирования трансэнергопластиков в зависимости от химической природы, типа и концентрации вводимого наполнителя, технологии получения позволит контролировать изменение структуры и эксплуатационных характеристик при создании новых материалов с комплексом уникальных свойств.

Области применения трансэнергопластиков очень обширны. Например:
изготовление деталей, обеспечивающих возможность их использования во взрывоопасных условиях: шахты, рудники, нефтегазопромыслы, химические производства, склады специального хранения;
производство специальной тары (в том числе тары-спутника для производства полупроводниковых микросхем) для предохранения микросхем и других электронных компонентов от повреждения их статическим электричеством;
изготовление проводящих элементов корпусов, тары, деталей специальных устройств;
производство кабелей специального назначения, устройств для электролиза (в том числе особо чистых веществ), кабелей для анодной защиты любых металлических сооружений и трубопроводов от электрокоррозии, корпусах и оболочках, экранирующих (ослабление до 30 дБ) электромагнитное излучение в широком спектре (до 12 ГГц).

Важное значение имеют трансэнергопластики волокнистой структуры, которые служат основой для создания нитей, тканей, полотен и других текстильных материалов с заданными эксплуатационными свойствами. Они находят применение при изготовлении одежды специального назначения и СИЗ: (защита от электрической дуги, нефтепродуктов, укусов клещей, наведенного напряжения, электрического поля и электромагнитного излучение, обеспечивают безопасность (МАСО концепция «Vision Zero») при варочных, пожарных и спасательных работах, выбросах пламени или пара, работах на высоте. Создание таких текстильных материалов невозможно без знания фундаментальных основ полимерного материаловедения и владения практическими навыками формирования наноструктурированных полимерных композитов и прогнозирования их свойств с применением математических и цифровых инструментов.

В работе систематизированы и обобщены теоретические и экспериментальные данные исследовательских работ научного коллектива в области создания трансэнергопластиков волокнистой структуры с заданным уровнем тепло- и электропроводящими свойствами и деформационно-прочностными характеристиками. Описан подход к математическому моделированию и прогнозированию свойств трансэнергопластиков. Данные исследования легли в основу разработки образовательной программы в СПбГУПТД по теме: «Математическое, структурное и цифровое моделирование полимерных композитов для изделий специального назначения».

УДК 54

СОЗДАНИЕ БАКТЕРИЦИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СИЛИКОНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ

Чепурнова С.Ю.[1,2], Шкинёв П.Д.[1], Дроздов Ф.В.[1], Музафаров А.М. [1]

[1]Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

[2]Московский физико-технический институт

E-mail: chepurnova.su@phystech.edu

Ключевые слова: биообрастание, ПДМС, силсесквиоксаны, гуанидин, биоцидные покрытия.

Биообрастание способствует коррозии металла и бетона, выходу из строя двигателей судов, теплообменников и других морских сооружений, а также приносит многомиллиардные убытки.

На данный момент актуальна разработка малотоксичных антиобрастающих и антибактериальных покрытий. Известно, что перспективными для данной проблемы ЛКМ являются кремнийорганические и фторированные полимеры. Покрытия на их основе обладают низкой поверхностной энергией, а также они устойчивы в морской среде. Помимо этого, полимерную цепь достаточно просто модифицировать различными биоцидными добавками, а также на их основе можно получать композиты.

Целью работы было получение бактерицидных покрытий на основе силоксанов, модифицированных перфторалкильным соединением для понижения свободной поверхностной энергии и гуанидиналькильным для придания бактерицидных свойств. Методом гидролитической поликонденсации в активной среде получали силсеквиоксановые смолы типа МТ, модифицированные триэтоксисиланом с аллиолксипроизводным тримера гексафторпропилена и гуанидинопропилтриэтоксисиланом. Полученные смолы были использованы для создания композитов с использованием телехеликового ПДМС с концевыми этоксигруппами.

Данные покрытия обладают низкой свободной поверхностной энергией и хорошими гидрофобизирующими свойствами, обеспечивая краевой угол смачивания более 120°, что прогнозирует хорошие антибактериальные и антиобрастающие свойства.

Было изучено влияние условий отверждения данных композитов на шероховатость поверхности и отработана методика получения поверхностей с шероховатостью менее 70 нм.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант номер 22-13-00459).

УДК 678, 67.017, 67.014

ПОРОШКОВЫЕ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИЕ ПРОДУКТЫ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРОВ И НАПОЛНИТЕЛЕЙ РЕЗИН

Черезова Е.Н., Накып А.М., Карасева Ю.С.

Казанский национальный исследовательский технологический университет

E-mail:cherezova59@mail.ru

Ключевые слова: порошковая целлюлоза, карбоксилирование порошковой целлюлозы, набухающая резина, бутадиеннитрильный каучук.

В последние годы наблюдается резкий рост интереса к использованию в качестве вторичного сырья отходов производства зерновых и масличных культур, в частности льна, овса, конопли, хлопка. Основным компонентом листьев и стеблей этих растений является целлюлоза с небольшим количеством лигнина. Свойства компонентов лигноцеллюлозного сырья делают его подходящим модификатором и наполнителем для создания ограниченно набухающих в воде резин.

Водонабухающие резины нашли применение в качестве уплотнительных манжетов заколонных пакеров (скважинных уплотнителей) при добыче нефти, обеспечивающих разобщение зон ствола скважины и изоляции пространства колонны. В водонабухающих резинах в качестве набухающего наполнителя широко используется натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ). Причем для обеспечения высокой степени набухания резин количество наполнителя достигает 100 мас.ч. на 100 мас.ч. базового эластомера. Однако при введении большого количества Na-КМЦ в состав резины ухудшаются ее прочностные характеристики. Кроме того, с течением времени Na-КМЦ может вымываться из полимерного материала, вследствие чего теряется основная функция пакера.

Гипотеза исследования состояла в возможности использования в составе резин в качестве набухающего наполнителя лигноцеллюлозы или частично карбоксилированнной лигноцеллюлозы из травянистых растений (хлопка, льна, люцерны ит.п.), полученных путем варки костры в щелочном растворе, в последнем случае с последующим карбоксилированием. В качестве эластомера может быть использован маслобензостойкий термостабильный каучук БНКС.

В результате проведенных экспериментальных работ установлено, что введение в состав резины лигноцеллюлозных порошков из соломы травянистых растений не оказывает существенного влияния на реометрические характеристики при вулканизации резиновой смеси. Как и ожидалось, при замене Na-КМЦ в составе ПКМ (частично или полностью) на порошковые лигноцеллюлозы из недревесных растений позволяло повысить условную прочность резин при растяжении в сравнении с контрольным образцом, содержащим только Na-КМЦ. Твердость и эластичность резин существенно не изменились. Однако при замене Na-КМЦ на порошковые лигноцеллюлозы снизилась способность к набуханию резины в воде с различным pH, а также в пластовой воде. Степень набухания в нефти оставалась невысокой, как и в контрольном опыте.

Исходя из полученных данных на следующем этапе работы была разработана энергосберегающая методика частичного карбоксилирования порошковых лигноцеллюлозных продуктов из соломы травянистых растений. Для ускорения процесса карбоксилирования порошковых лигноцеллюлоз использован метод МВИ-активации. Варьирование мощности излучения, времени процесса, полярности растворителя позволяет получать продукты заданной степени карбоксилирования.

Согласно полученным данным, установлено, что прочностные характеристики резин, наполненных частично карбоксилированным лигноцеллюлозным продуктом из недревесного сырья, возрастают в сравнениии с промышленно применяемой в ограниченно набухающих резинах карбоксиметил-целлюлозой при сохранении набухающей спсобности в водных средах.

Благодарность

Работа выполнена в рамках реализации программы проекта ПИШ «ПромХимТех» «Передовые технологии получения эластомеров» с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии и наноматериалы ФГБОУ ВО «КНИТУ».

УДК 577.322.23+ 544.632

ВЛИЯНИЕ БАКТЕРИАЛЬНОГО ЭНДОТОКСИНА НА ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ТОЛУИДИНОВОГО СИНЕГО И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Черенков И.А., Сергеев В.Г., Игнатьева М.М.
Удмуртский государственный университет
E-mail: ivch75@udsu.ru

Ключевые слова: эндотоксин, липополисахарид, электрополимеризация, толуидиновый синий.

Электроактивные полимеры на основе фенотиазиновых красителей исследуются как эффективный электрохимический интерфейс для сопряжения биохимических и электрохимических реакций. Исследованы условия получения полимерных форм фенотиазинов путем электрополимеризации и электрохимические свойства полимеров.

В микробиологии, клеточной и молекулярной биологии фенотиазиновые красители известны своей способностью взаимодействовать с полианионами (ДНК, гепарин, хондроитинсульфат и др.). Подробно изучено взаимодействие толуидинового синего (ТС) с бактериальным липополисахаридом (ЛПС), который является основным компонентом внешней мембраны грамотрицательных бактерий. ЛПС характеризуется обилием ковалентно связанных фосфатных групп, кислых сахаров и карбоксильных групп жирных кислот, что обеспечивает взаимодействие с катионными соединениями (в частности ТС) с образованием устойчивых надмолекулярных комплексов. На наш взгляд представляет практический интерес получение путем электрополимеризации гибридного полимера, содержащего молекулы ЛПС, включенные в структуру полимера ТС.

Целью настоящей работы стало исследование влияния ЛПС на процесс электрополимеризации толуидинового синего и оценка свойств полученного полимера в присутствии лейкоцитов.

Электрохимические эксперименты проводили с использованием планарных электродных систем «Автоком» (Москва, Россия), включающих графитовые рабочий и вспомогательный электроды и электрод сравнения – хлорсеребряный. Электрополимеризацию проводили в диапазоне потенциалов -1200…+600 мВ со скоростью развертки потенциала 90 мВ/с в режиме циклической вольтамперометрии (ЦВА). Концентрация ТС в ячейке была постоянной и составляла 10^{-4} моль/л. После электрополимеризации оценивали остаточную эффективность полимера в среде фосфатно-солевого буферного раствора методом ЦВА в диапазоне потенциалов -600…+600 мВ. В отдельной серии экспериментов к раствору ТС добавляли ЛПС в различных соотношениях.

Являясь амфифильной молекулой ЛПС может влиять на способность ТС взаимодействовать с электродом по двум вероятным механизмам – адсорбируясь на поверхности графита или непосредственно взаимодействуя с молекулами красителя, образуя агрегаты. В наших экспериментах введение ЛПС в фоновый электролит изменяло электрохимическое поведение ТС. Обнаружено, что результат электрополимеризации определяется соотношением [ТС]/[ЛПС] в растворе. При повышении этого соотношения наблюдается смещение потенциалов анодных и катодных пиков в отрицательную область. В таких условиях получаются электроды, с более высокой амплитудой токов окислительно-восстановительной активности поли(ТС), чем электроды, полученные при отсутствии ЛПС. Получению поли(ТС) с высокими значениями амплитуды токов, характеризующих окислительно-восстановительные превращения полимера, способствует и предварительная адсорбция ЛПС – выдерживание электродов в растворе ЛПС (100 мкг/мл) в течение 12 часов перед электрополимеризацией ТС.

В присутствии лейкоцитов на поверхности электрода, покрытого ЛПС-содержащим полимером ТС, показатели пиковых значений тока оказались выше, чем показатели, полученные с полимером без ЛПС. Наибольшие пиковые значения силы тока (как окисления, так и восстановления полиТС) регистрируются в присутствии на электроде 10^6 клеток/мл. Такие изменения можно рассматривать как электрохимический эквивалент активации клеток эндотоксином.

Полученные электроактивные полимеры, включающие молекулы ЛПС, могут найти применение при конструировании электрохимических сенсоров для оценки активации лейкоцитов. Эндотоксин, взаимодействуя с рецепторами на клеточной поверхности вызовет активацию клетки, которая может проявляться в изменении респираторной активности и генерации активных форм кислорода. Для регистрации таких проявлений служит полимерная форма ТС, окислительно-восстановительное состояние которого регистрируется электродом. Варьируя электроактивные полимеры, эндотоксины, их соотношение на электроде можно получать разнообразные активирующие или ингибирующие клеточную активность интерфейсы для решения биоаналитических задач и биоэлектрохимического моделирования.

УДК 616.5-089-74

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ С ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ И АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Чернова У.В., Больбасов Е.Н., Немойкина А.Л.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: chernova489@gmail.com

Ключевые слова: фторполимерные мембраны, электроспиннинг, сополимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом (ВДФ-ТеФЭ), поливинилпирролидон (ПВП), *Staphylococcus aureus*.

В настоящее время активно изучается возможность использования пьезоэлектрических фторполимерных мембран в стоматологии при регенерации мышечной ткани, заживлении ран слизистой оболочки. При этом успех лечения во многом зависит от эффективности воздействия на микробный фактор. Целью настоящего исследования является анализ структуры и антимикробных свойств композитных мембран, изготовленных из ВДФ-ТеФЭ/ПВП/ванкомицина методом многоканального электроспиннинга.

Для приготовления мембран готовили 7 масс.% прядильный раствор, содержащий 1 масс.% ванкомицина и 99 масс.% полимеров, растворенных в смесевом растворителе ацетон–диметилформамид. Содержание полимеров – ВДФ-ТеФЭ/ПВП – варьировали от 100/0 до 50/50 масс.%, соответственно. Формирование композитных мембран осуществляли на установке многоканального электроспиннинга на вращающийся сборочный коллектор.

Изображения структуры полимерных мембран были получены методом сканирующей электронной микроскопии на приборе JEOL JCM-6000. Перед исследованием образцы покрывались тонким слоем золота с помощью установки магнетронного напыления SC7640. Обработка изображений проводилась с помощью программы ImageJ 1.38. Количественная оценка антимикробной активности проводилась методом подсчета колониеобразующих единиц (КОЕ). Для этого в раствор *Staphylococcus aureus* с начальной концентрацией $1{,}25\times10^5$ КОЕ/мл помещали 3 лоскута мембран размером 1×1 см, термостатировали при 37°С в течении суток, после чего серийно разводили и высевали на агарированную среду, при этом контрольные посевы инкубировали без элюата из мембран. Конечную концентрацию *Staphylococcus aureus* определяли путем усреднения двух параллельных экспериментов для каждой исследуемой группы.

Все типы исследуемых полимерных мембран были сформированы хаотично переплетающимися между собой волокнами, формирующими структуру с открытой взаимосвязанной пористостью. На поверхности мембран отсутствовали дефекты. Средний диаметр волокон мембран уменьшался при увеличении концентрации ПВП в соотношении ВДФ-ТеФЭ/ПВП в мембране с 0,96 до 0,50 мкм, а пористость, напротив, увеличилась с 9,6 до 23,2 %.

Был проведен анализ антимикробных свойств композитных мембран, изготовленных из ВДФ-ТеФЭ/ПВП/ванкомицина. Конечная концентрация *Staphylococcus aureus* в контрольных посевах, теермостатированных без элюата из мембран, составила $5{,}60\times10^7$ КОЕ/мл. Композитные мембраны обладали антимикробной активностью относительно грамположительных бактерий (*Staphylococcus aureus)*, угнетая их рост в 3,5–1000 раз относительно контроля. При этом наименьшая антимикробная активность была отмечена у мембран, содержащих 100/0 масс.% ВДФ-ТеФЭ/ПВП, что может быть объяснено малой растворимостью ВДФ-ТеФЭ в водных растворах, и, следовательно, плохим высвобождением ванкомицина из структуры мембраны в элюат. Наибольшая антимикробная активность отмечена у мембран, содержащих 90/10 масс.% ВДФ-ТеФЭ/ПВП. Их использование подавляет рост *Staphylococcus aureus* в 1000 раз и демонстрирует тем самым эффективность использования композитных полимерных мембран в качестве материала для медицинских целей.

Благодарность

Модернизация установки многоканального электроспиннинга выполнена в рамках гранта РНФ № 21-73-20262. Исследование структуры и свойств композитных мембран выполнено в рамках проекта УМНИК № 18229ГУ/2022.

УДК 544.723

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АДСОРБЦИИ ПРОДУКТОВ ЛИЧНОЙ ГИГИЕНЫ НА СОРБЕНТЕ ТЕРЕФТАЛАТ НИКЕЛЯ - 2,2'-ДИПИРИДИЛ

Черноморова М.А., Уфлянд И.Е., Жинжило В.А.
Южный федеральный университет
E-mail: chernomorova.m@mail.ru

Ключевые слова: металлорганическая каркасная структура, средства личной гигиены, загрязнение окружающей среды.

Наряду с ростом населения и повышением уровня жизни широкое использование средств личной гигиены привело к их частому обнаружению в поверхностных и подземных водах. Из-за их потенциальной канцерогенности, токсичности и других рисков для человека и водных организмов удаление средств личной гигиены привлекло большое внимание в последние годы. Среди них диклофенак натрия является распространенным нестероидным противовоспалительным средством, а хлоргексидин в форме хлоргексидина биглюконата - широко используемое антисептическое средство. Большинство из ранее известных технологий очистки воды имеют высокую стоимость и приводят к образованию нежелательных токсичных побочных продуктов. Процесс адсорбции, как эффективная стратегия очистки воды, был предпочтен из-за его низкой стоимости, простоты внедрения и образования меньшего количества побочных продуктов.

Цель данной работы заключалась в изучение билигандного комплекса терефталат никеля-2,2'-дипиридил для твердофазной экстракции диклофенака натрия и хлоргексидина биглюконата из водного раствора. Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи: проверить адсорбционный потенциал металлоорганического каркасы (MOF), изучение влияния различных переменных, таких как начальная концентрация тестируемых объектов, температура, pH, время контакта и посторонние ионы.

В результате модельных экспериментов было установлено, что терефталат никеля-2,2'-дипиридил обладает хорошими сорбционными свойствами по отношению к исследуемым веществам. Адсорбция монотонно уменьшается по мере уменьшения начальной концентрации и повышения температуры. Закономерности процесса твердофазной экстракции средств личной гигиены с помощью MOF были установлены с использованием моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. Анализ изотерм адсорбции Ленгмюра показывает, что коэффициент корреляции находится в диапазоне от 0,8 до 0,98, что позволяет применить данную модель для описания твердофазной экстракции в наших условиях. Анализ изотерм адсорбции Фрейндлиха показывает, что полученные экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с этой моделью, поскольку коэффициент корреляции достаточно высок. Чтобы определить осуществимость процесса самопроизвольной адсорбции и проверить полученные экспериментальные данные, были использованы три основных термодинамических параметра: изменения энтальпии (ΔH^0), энтропии (ΔS^0) и свободной энергии Гиббса (ΔG^0). Отрицательные значения ΔG^0 указывают на самопроизвольный процесс адсорбции. Отрицательные значения ΔH^0 подтверждают экзотермичность процесса адсорбции. Положительное значение энтропии указывает на увеличение числа степеней свободы на границе раздела твердое тело–жидкость в процессе адсорбции исследуемых объектов и отражает сродство сорбата к поверхности сорбента. Для анализа данных, полученных в ходе изучения процесса адсорбции, были использованы кинетические модели реакций псевдо-первого и псевдо-второго порядка. Примененное уравнение псевдопервого порядка удовлетворительно описывает закономерности адсорбции на начальных стадиях процесса. Анализируя зависимость степени адсорбции от pH среды, можно сделать вывод, что степень адсорбции выше в нейтральной и щелочной средах и ниже в случае кислой среды. В щелочных средах адсорбция является удовлетворительной.

Регенерация является важным аспектом использования адсорбентов. Для эффективной регенерации MOF можно использовать промывку растворителем с использованием 2-пропанола, диметилкетона и щелочного раствора этанола. Экспериментально установлено, что при элюировании было получено 92,7% хлоргексидина биглюконата и 96,5% диклофенака натрия.

Таким образом, MOF со смешанным лигандом на основе терефталата никеля и 2,2'-дипиридина является эффективным адсорбентом для удаления средств личной гигиены (диклофенака натрия и хлоргексидина биглюконата) из водных сред и реальных объектов. Степень адсорбции хлоргексидина биглюконата выше в нейтральной и щелочной средах и ниже в случае кислой среды. Диклофенака натрия хуже адсорбируется в кислой среде; в сильно кислой среде адсорбция отсутствует. В то же время термодинамическое исследование показало, что адсорбция средств личной гигиены является осуществимым, самопроизвольным и экзотермическим процессом. Предельное значение адсорбции составляет 153,6 и 284,8 мг/г для хлоргексидина биглюконата и диклофенака натрия соответственно.

Благодарность
Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00260).

УДК 541.66

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМФИФИЛЬНЫХ ТЕРПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА СЛОЖНОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ АРХИТЕКТУРЫ

Черняев Д.А., Курмаз С.В., Перепелицина Е.О.

ФИЦ ПХФ и МХ РАН

E-mail: chernyayevda@icp.ac.ru

Ключевые слова: терполимеры, N-винилпирролидон, амфифильность, (ди)метакрилаты, доставка лекарственных средств.

В настоящее время амфифильные гиперразветвлённые полимеры (ГРП), способные к самоорганизации в растворах, находят широкое применение при разработке систем доставки лекарств вследствие повышения их биодоступности, а также снижения побочных эффектов. Весьма перспективными являются мультимолекулярные мицеллы на основе амфифильных ГРП с большим числом гидрофобных ядер ввиду их высокой ёмкости, гемосовместимости, стабильности при изменении параметров окружающей среды и широким возможностям регулирования их свойств и строения. Амфифильные сополимеры N-винилпирролидона (ВП) с разветвлением в боковых цепях, регулируемой амфифильностью, молекулярной массой и размером макромолекул могут представлять интерес для медицинских и фармацевтических целей, а также при разработке косметических средств. Сополимеры ВП и диметакрилата триэтиленгликоля (ДМТЭГ), модифицированные звеньями высших метакрилатов, в частности, гексилметакрилата (ГМА) и циклогексилметакрилата (ЦГМА), также могут представлять интерес как биосовместимые платформы для инкапсулирования и доставки малорастворимых и нерастворимых в воде биологически активных соединений.

Цель данной работы – изучение теплофизических свойств новых амфифильных терполимеров ВП с (ди)метакрилатами различного мономерного состава, молекулярной массы и топологической структуры, полученных радикальной сополимеризацией в толуоле.

Состав сополимеров ВП-ГМА-ДМТЭГ и ВП-ЦГМА-ДМТЭГ был рассчитан из данных элементного анализа по содержанию азота, характерного для звеньев ВП. Показано, что включение звеньев (ди)метакрилатов приводит к снижению содержания азота в сополимерах и росту содержания их мономерных звеньев в полимерных цепях. Содержание (ди)метакрилатов в сополимерах варьируется от ~3 до ~10 мол. % в зависимости от состава мономерной смеси.

С помощью эксклюзионной хроматографии с двойным детектированием (рефрактометр + светорассеяние) были определены абсолютные значения средневесовых молекулярных масс и полидисперсность исследованных сополимеров. Значения молекулярно-массовых характеристик указывают, что сополимеры с высоким содержанием ДМТЭГ имеют разветвленную структуру, тогда как сополимеры с малым содержанием диметакрилата, вероятно, представляют собой наногели – циклические структуры, образующиеся в результате внутримолекулярной циклизации.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы теплофизические свойства полученных терполимеров и определены тепловые эффекты, значения температур стеклования. Для определения возможных переходов в терполимерах использовали третий цикл нагрева в температурном диапазоне 30-180°C с целью удаления летучих продуктов (сорбированной воды, остатков растворителя) из образцов. Исходя из структуры макромолекул тройных сополимеров, состоящих из полиметакрилатных областей и ПВП цепей, предполагалось наличие в них двух температур стеклования. Однако экспериментально была найдена лишь одна температура стеклования у сополимеров при 116°C. Более того, тепловые переходы были выражены слабо, по всей видимости, в связи с сильными межмолекулярными взаимодействиями полярных цепей ПВП, ограничивающими их сегментальную подвижность.

Термогравиметрический анализ (ТГА) позволил оценить термическую стабильность терполимеров в зависимости от их состава и степени очистки. Из данных ТГА сделан вывод о более высокой термической стабильности тройного сополимера ВП, содержащего звенья ЦГМА. В целом, различия в термостабильности всех исследованных сополимеров незначительны и не превышают 2-3% потери массы. Молекулярно-массовые характеристики и композиционный состав сополимеров, подвергнутых дополнительной очистке в целях дальнейшего анализа, практически не изменялись и сохранялись их теплофизические свойства. Основная потеря массы всеми образцами терполимеров наблюдалась в диапазоне 350-450°C с остаточной массой около 10%. Таким образом, терполимеры ВП-ГМА-ДМТЭГ показывали близкую термическую стабильность, которая не зависит от их состава, молекулярной массы и топологической структуры.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания АААА-А19-119041090087-4 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

УДК541(128+64):539.199

СИНТЕЗ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИЭФИРИМИДОВ НА ОСНОВЕ ИЗОМЕРОВ БИСФЕНОЛДИФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА

Чистякова Д.А.[1,2], Баклагин В.Л.[3], Цегельская А.Ю.[1], Кузнецов А.А.[1]

[1]Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

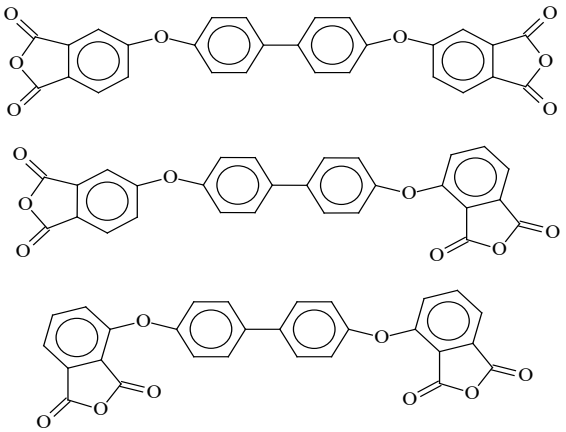
[2]Московский технологический университет им. М.В.Ломоносова

[3]Ярославский государственный технический университет

E-mail: d.chistyakova1352@yandex.ru

Ключевые слова: поликонденсация, полиимиды, изомерные диангидриды, бензойная кислота.

Ароматические полиимиды (ПИ) – класс полимеров, обладающий уникальным сочетанием свойств: высокая тепло- и термостойкость, превосходные физико-механические свойства в широком диапазоне температур, радиационная и химическая стойкость, хорошие полупроводниковые и газоразделительные свойства. Все эти свойства, а также растворимость и термопластичность зависят от структуры мономерного звена. Целью представленной работы является исследование влияния расположения ангидридного цикла в структуре диангидрида на свойства полученных на его основе ПИ. Для этой цели были синтезированы три изомера бисфенолдифталевого ангидрида:



Для подтверждения струкутры диангидридов методом H^1ЯМР синтезированы модельные соединения – диимиды на основе изомерных диангидридов и *м*-толуидина.

На основе изомеров диангидридов и различных диаминов синтезированы три серии полиэфиримидов (ПЭИ). Синтез осуществляли высокотемпературной каталитической поликонденсацией в расплаве бензойной кислоты. Продемонстрировано влияние изомеризации звена ПЭИ на их термические свойства и растворимость.

Благодарность

Работа выполнена с использованием приборной базы Центра коллективного пользования ИСПМ РАН. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, номер темы FFSM-2021-0006.

УДК 541(64+515):547.39

ROCOP-RAFT ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КАК СПОСОБ ОДНОСТАДИЙНОГО СИНТЕЗА БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

Чичаров А.А., Григорьева А.О., Зайцев С.Д.

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: aleksandr.tchicharov@yandex.ru

Ключевые слова: ROCOP-RAFT полимеризация, контролируемый синтез, блок-сополимеры, полилактид.

В последние десятилетия в полимерной химии наблюдается возрастающий интерес к полилактиду, обусловленный его биосовместимостью и биоразлагаемостью. Однако для применения его в тканевой инженерии в качестве резорбируемых скаффолдов гомополимер лактида обладает рядом недостатков: низкая физико-механическая прочность, высокая стоимость, а при экструзии часто наблюдается потеря молекулярной массы. Устранить эти проблемы и улучшить свойства материалов позволяет введение других мономерных звеньев в основную углеродную цепь – сополимеризация. Среди коммерчески доступных полимеров высокой прочностью обладают полистирол, полиметакрилаты, в частности, полиметилметакрилат. Однако, лактид не вступает в радикальную сополимеризацию, поэтому для сополимеризации с виниловыми мономерами, нужны новые подходы. Таким является метод ROCOP-RAFT полимеризации – одновременной сополимеризации с раскрытием цикла и контролируемой радикальной полимеризации. Осуществление такого процесса возможно при использовании агента обратимой передачи цепи, имеющего в своей структуре два функциональных фрагмента (карбоксильную группу и двойную связь). Таким ОПЦ агентом может выступать 4-циано-4-(додецилкарбонотиоилтио)-пентановая кислота ЦДТПА. Так, инициирование радикальной полимеризации производится введением в мономерную смесь инициатора (динитрила азобисизомасляной кислоты), в свою очередь полимеризация с раскрытием цикла осуществляется при участии карбоксильной группы ЦДТПА. Таким образом становится возможным получение блок-сополимеров в одну стадию.

Целью данной работы являлось изучение одностадийной сополимеризации лактида, фталевого ангидрида, пропиленоксида с рядом виниловых мономеров метод ROCOP-RAFT полимеризации.

Сополимеры получали по схеме, представленной на рисунке 1:

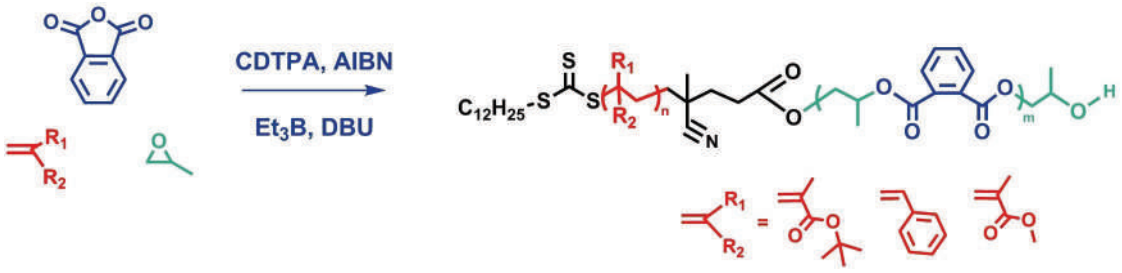


Рисунок 1. Схема процесса сополимеризации

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров были изучены методом гель-проникающей хроматографии. Во всех случаях кривые ММР сополимера являлись унимодальными и имели низкие значения дисперсности (Đ = 1.08-1.22). Состав сополимеров был подтвержден методом ^{1}H ЯМР-COSY спектроскопии. Изучены физико-механические свойства пленок, полученные из блок-сополимеров методом полива.

УДК 678.073

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНОВ, АРМИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ

Чуков Д.И., Торохов В.Г., Степашкин А.А., Олифиров Л.К., Чердынцев В.В.
Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
E-mail: dil_chukov@mail.ru

Ключевые слова: композиционные материалы, полисульфоны, углеродные волокна, модификация поверхности.

Разработка новых композитов, сочетающих в себе отличные механические, термические и другие эксплуатационные свойства, является мировым трендом современного материаловедения. В последнее десятилетие большое внимание уделялось композитам на основе термопластичных полимеров, армированным непрерывными волокнами, взамен широко применяемым композитам на основе термореактивных полимеров. Растущий интерес к термопластичным композитам вызван многими привлекательными преимуществами, такими как высокая термическая стабильность, трещиностойкость, ударная вязкость и химическая стойкость. Высокая эффективность композитов на основе термопластов по сравнению с термореактивными полимерами связана с их высокой вязкостью разрушения и пластичностью, быстротой изготовления, неограниченным сроком хранения полуфабрикатов (препрегов), высокой возможностью вторичной переработки. Получение изделий из термопластичных полимеров не требует сложных химических реакций, поэтому их можно перерабатывать без длительных реакций отверждения. Другим несомненным преимуществом термопластичных композитов является их способность к изменению формы и ко вторичной переработке путем переплавления полимерной матрицы. Поэтому для расширения области применения композитов требуется разработка новых усовершенствованных экспериментальных методик получения композитов на основе термопластичных полимеров.

Данная работа направлена на создание композиционных материалов на основе полисульфона (ПС), аморфного инженерного термопластика, армированного непрерывными углеродными волокнами (УВ). Для обеспечения равномерной пропитки углеродных волокон использовался подход по получению раствора полимера. В качестве растворителя для ПС использовали N-метил-2-пирролидон, 20 масс.% раствор полимера получали с использованием магнитной мешалки. Углеродные волокна саржевого плетения пропитывались полученным раствором, после чего подвергались сушке при температуре 110 °С в течение 4 часов. Содержание волокна в композитах варьировалось от 50% до 70 масс.% . Из полученных после сушки препрегов изготавливали экспериментальные образцы композиционных материалов методом термопрессования при температуре 340 °С и давлении 10 МПа с последующим охлаждением на воздухе. Для улучшения межфазного взаимодействия между компонентами композита применяли поверхностную модификацию УВ методом термического окисления (ТО) при температурах 300, 400 и 500 ºС.

Проведенные исследования показали, что степень наполнения УВ оказывает существенное влияние на механические свойства полученных композитов. Минимальное значение предела прочности (748 МПа) и модуля Юнга (55 ГПа) наблюдается у композитов с 50 масс.% УВ. Увеличение содержания УВ до 60 масс. % приводит к увеличению предела прочности при растяжении и модуля Юнга до 880 МПа и 57,5 ГПа, соответственно. В то же время композиты, содержащие 70 масс.% УВ демонстрируют более низкие механические свойства (775 МПа и 53,7 ГПа, соответственно). Испытания на трехточечный изгиб показали, что характер поведения прочности на изгиб аналогичен прочности на растяжение. При этом модуль Юнга композитов на основе ПС со значения 56,7 ГПа (50 % УВ) увеличивается до 62,7 ГПа (70 % УВ). Исследование влияния термического окисления на механические свойства композитов показали, что максимальные значения предела прочности и модуля Юнга были получены при температуре ТО 500 °С. При этом предел прочности и модуль Юнга композитов увеличиваются с исходных 880 МПа и 57,5 ГПа до 1047 и 70,9 ГПа соответственно. Такое же поведение наблюдается и после испытаний на изгиб: с исходных 899 МПа и 57,6 ГПа прочность на изгиб и модуль изгиба увеличиваются до 1042 МПа и 73,1 ГПа, соответственно. Наблюдаемое повышение механических свойств обусловлено хорошим межфазным взаимодействием полимера с армирующими волокнами, что было подтверждено сканирующей электронной микроскопией и испытаниями на сдвиговую прочность. Проведенные исследования методами HDT и ДМА показали, что термо-механические характеристики полученных композитов также заметно увеличиваются при использовании предварительной модификации поверхности УВ.

Таким образом, проведенные комплексные исследования показали, что полученные композиты могут быть конкурентоспособны на рынке конструкционных материалов за счет более быстрого и дешевого изготовления, по сравнению с аналогами на основе термореактивных полимеров, а также отличных термических и механических свойств.

Благодарность
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-73-00131).

УДК 62-03

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕГЛАМЕНТА ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ФТОРОПЛАСТОВ ОБЪЕМНЫМ ПЛАСТИЧЕСКИМ ДЕФОРМИРОВАНИЕМ И ОЦЕНКА ИХ ТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Чуприкова А.А., Завражин Д.О., Баронин Г.С.

Тамбовский государственный технический университет

E-mail: zavrazhin-do@yandex.ru

Ключевые слова: объемная штамповка, фторопласт, экструзионное отношение.

Объемная штамповка изделий из полимерных материалов обладает рядом преимуществ по сравнению с методами механической обработки: снижается трудоемкость работ, количество отходов производства и брака. Изделия из фторопласта обладают высокой размерной точностью и низкой технологической усадкой, что является одними из важнейших критериев качества и работоспособности. Эти показатели напрямую зависят от скорости релаксации полимера при формовании.

При конструировании пресс-форм для объемной штамповки необходимо учитывать основные практические рекомендации: следует сократить до минимума число плоскостей разъема, стремиться реализовать схему двухстороннего сжатия с плавающей матрицей, обеспечить зазор в сопряжении пуансона с матрицей не более ∅ H8/h8 так, чтобы исключить затекание в него материала под давлением. Пресс-форма должна быть закрытого типа, т.е. обеспечивающая равномерное распределение нагрузки по всей площади поверхности заготовки.

Оценка эффективности объемной штамповки проводилась на образцах трех диаметров: 18, 22 и 24 мм. Диаметр готового изделия составляет 28 мм. Технологические параметры процесса формования соблюдались для каждой заготовки. Предварительная оценка проводилась визуально, оценивалось качество поверхности: наплывы, трещины, раковины и т.д. По результатам эксперимента выявлено, что изделия, полученные из заготовок диаметром 18 мм, имеют значительное нарушение структуры поверхности. Все изделия, полученные из заготовок диаметром 22 и 24 мм, имели четкие контуры и высокое качество поверхности. Бракованных изделий выявлено не было.

При оценке шероховатости поверхности заготовок и образцов изделий отмечено ее снижение в 2,5 – 3 раза после объемной штамповки.

На основе анализа полученных экспериментальных данных было выбрано наилучшее отношение диаметра заготовки к диаметру изделия, которое, в данном случае, должно составлять 0,786. Показано улучшение эксплуатационных характеристик материала изделия и улучшение качества его поверхности в сравнении с механической обработкой проката.

УДК 541

НОВЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Шабаев А.С., Хаширова С.Ю.

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

E-mail: albertshabaev53@mail.ru

Ключевые слова: газопроницаемость, коэффициент газопроницаемости, газовая хроматография, ПЭТ-полиэтилентерефталат.

Разработан новый метод исследования барьерных свойств полимерных материалов с помощью газовой хроматографии, позволяющий изучать газопроницаемость одновременно по двум газам (кислород, диоксид углерода).

В качестве объектов исследования служили ПЭТ, синтезированные в Центре полимерных материалов и аддитивных технологий – лаборатория функциональных полимеров при КБГУ г. Нальчика.

Так как новый метод позволяет изучать барьерные свойства в широком временном интервале (от одного часа до нескольких суток), была исследована зависимость коэффициента газопроницаемости от времени диффузии (рисунок 1).

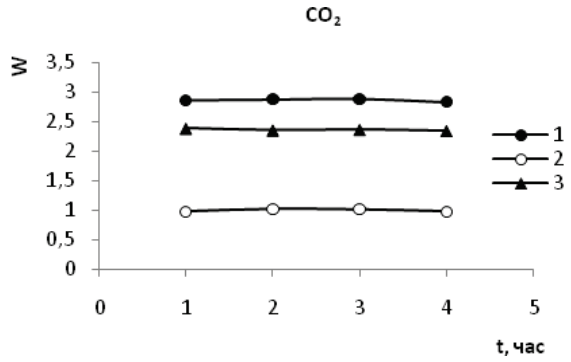


Рисунок 1. Зависимость коэффициента газопроницаемости W [см^3×мм/м^2×атм×сутки] от времени

Оказалось, что коэффициент газопроницаемости от времени практически не зависит. Таким образом, время через которое определяется коэффициент газопроницаемости зависит лишь от чувствительности хроматографа. Образцы 1-3 отличаются молекулярной массой.

Из анализа литературных данных следует, что барьерные свойства (газопроницаемость) зависит от толщины пленки, полярности материалов, степени кристаличности и т.д. Авторы работ обычно не утруждают себя терминологией и оперируя термином газопроницаемость на самом деле определяют скорость газопроницаемости, которая с увеличением толшины пленок до некоторых пределов уменьшается линейно для любых материалов. Судить о барьерных свойствах полимерных материалов корректней по коэффициенту газопроницаемости (рисунок 2).

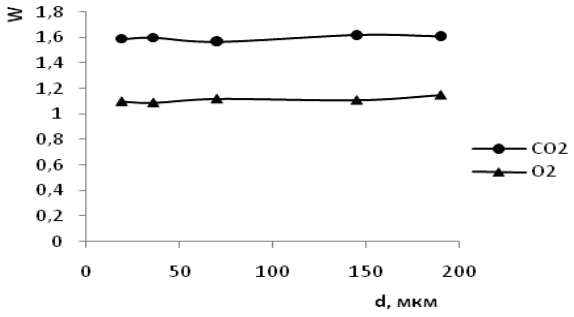


Рисунок 2. Зависимость коэффициента газопроницаемости W от толщины пленки

Оказалось, что коэффициент газопроницаемости по CO_2 и O_2 практически не зависит от толщины пленок одного и того же материала.

В работе с помощью нового метода были изучены барьерные свойства ПЭТ композиций с различными наполнителями и с различной степенью кристалличности.

Таким образом, о барьерных свойствах полимерных материалов лучше судить по коэффициенту газопроницаемости, который не зависит от толщины пленок, а определяется лишь структурой и качеством полимерных материалов.

УДК 54.057

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПРЕКУРСОРОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Шакирова А.Р.[1,2], Ершова Т.О.[1], Анисимов А.А.[1], Манохина Е.А.[1], Щеголихина О.И.[1], Музафаров А.М.[1,3]

[1]Институт элементоорганических соединений РАН
[2]Московский физико-технический институт
[3]Институт синтетических полимерных материалов РАН
E-mail: albina.shakirova@yandex.ru

Ключевые слова: полимер, лестничные полифенилсилсесквиоксаны, синтез, цис-тетрафенилтетрациклосилоксантетраол, цис-гексафенилгексациклосилоксангексаол, фенилсилантриол.

Полиорганосилоксаны важный класс кремнийорганических полимеров. Особый интерес среди данного класса занимают полифенилсилсесквиоксаны. Интересны они тем, что фенильный радикал у атома кремния придает соединениям повышенную термо- и радиационную стабильность. Одним из наиболее известных представителей полифенилсилсесквиоксанов – полимеры лестничного строения, которые обладают рядом уникальных свойств, такими как: высокая термическая и радиационная стабильность, растворимость в большинстве органических растворителей и высокий показатель преломления. Классический метод получения был разработан Brown в 1960 г. Он представляет собой трехстадийный процесс получения данных полимеров в достаточно трудоемких условиях с использованием различных растворителей и катализаторов. Поэтому поиск нового способа получения лестничных полифенилсилсесквиоксанов является актуальной задачей. Ранее в лаборатории кремнийорганических соединений ИНЭОС РАН был впервые разработан и оптимизирован метод синтеза л-ПФСС путем конденсации цис-$[PhSi(O)OH]_4$ в среде аммиака, который выступает в качестве растворителя и катализатора процесса.

На данный момент целью нашей работы является синтез и исследование свойств лестничных полифенилсилсесквиоксанов, полученных из прекурсоров различного строения, а именно: цис-$[PhSi(O)OH]_6$, трис-цис-трис-транс-$PhSi(O)OH]_{12}$ и $PhSi(OH)_3$. Важной задачей данного исследования являлось понять как структура исходного мономера влияет на строение полимерной цепочки. Известно, что конденсация полифункциональных соединений приводит к получению сшитых продуктов. В результате были получены растворимые высокомолекулярные лестничные полифенилсилсесквиоксаны, способные образовывать прозрачные, прочные пленки. Структура и свойства данных соединений были подтверждены и исследованы комплексом физико-химических методов анализа. Установлены закономерности структура мономера – строение полимера.

Благодарность
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант №23-13-00244).

УДК 678.021

ПОВЫШЕНИЕ СКОРОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИСХОДНОЙ ФОРМЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Шалыгина Т.А.

Сибирский государственный университет им. М.Ф. Решетнева

E-mail: leonova.ta@inbox.ru

Ключевые слова: эффект памяти формы, полимерные композиционные материалы, полиуретан, карбид кремния, декорирование поверхности, наночастицы, нановолокна.

В настоящее время, полимерные и полимерные композиционные материалы (ПКМ), проявляющие интеллектуальные свойства, например, обладающие эффектом памяти формы (ЭПФ), по праву занимают самостоятельное место в современном материаловедении. Уникальность поведения полимерных материалов с ЭПФ позволяет создавать инновационные технологии и изделия, которые успешно используются в авиакосмической технике при изготовлении интеллектуальных шарнирных элементов для плавного и управляемого раскрытия трансформируемых конструкций (ТК) космического назначения. Использование материалов с ЭПФ в интеллектуальных шарнирных элементах позволяет перевести ТК в компактную временную форму на Земле, а в космическом пространстве плавно и контролируемо восстановить развернутую (рабочую) формы при некотором внешнем воздействии. Достижение заданных характеристик ЭПФ и скорости восстановления исходной формы полимеров осуществляется в том числе за счет наполнения их дисперсными наполнителями, тогда реакция таких материалов на внешнее воздействие и проявление ЭПФ будут обусловлены типом и параметрами дисперсной структуры, формированием границы раздела фаз, а также сило-скоростными и температурно-временными условиями процесса.

В настоящее время связь параметров и типа дисперсной структуры ДНПКМ с ЭПФ пока не установлена. Также в литературе ограниченное количество работ, посвященных улучшению кинетики ЭПФ полимеров — повышение скорости восстановления исходной формы и реактивных напряжений, вырабатываемых в процессе восстановления исходной формы.

Поэтому в настоящей работе впервые спроектированы составы, проведена классификация интеллектуальных дисперсно-наполненных ПКМ (ДНПКМ) на основе полиуретана (ПУ) и модифицированных плазмохимическим способом частиц карбида кремния (SiC) по типу структуры дисперсной системы (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС) и установлена связь параметров упруго-деформационных свойств и ЭПФ (R_f, R_r, υ_r) с обобщенным параметром (Θ) структуры и морфологией поверхности частиц SiC.

Установлены основные зависимости, описывающие связь коэффициента фиксации и восстановления формы (R_f и R_r), а также скорости восстановления формы (υ_r) с обобщенным параметром Θ, типом структуры ДНПКМ и морфологией поверхности частиц SiC. Впервые показан вклад удельной поверхности дисперсных частиц SiC, декорированных углеродной оболочкой и кремниевыми нановолокнами (S_{BET} − от 3 до 45 м^2/г) в интеллектуальные свойства дисперсных систем.

Благодарность

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

УДК 678.021

РАЗРАБОТКА ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ РАСКРЫТИЯ ДЛЯ ТРАНСФОРМИРУЕМЫХ КОНСТРУКЦИЙ КОСМИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Шалыгина Т.А., Дудник А.И., Тоньшина А.В., Савенков А.А.
Сибирский государственный университет им. М.Ф. Решетнева
E-mail: leonova.ta@inbox.ru

Ключевые слова: эффект памяти формы, полимерные композиционные материалы, интеллектуальный шарнир, космические приложения, трансформируемые конструкции.

Некоторые задачи космических технологий подразумевают использование крупногабаритных трансформируемых конструкций (КТК) специального назначения (антенны современной спутниковой связи, солнцезащитные пространственные структуры, системы солнечных батарей и др.). Проблема разработки КТК заключается в обеспечении плавности и управляемости процессом их раскрытия в космическом пространстве. Создание интеллектуальных шарнирных элементов позволяет решить задачу доставки КТК на околоземную орбиту, а применение материалов, обладающих эффектом памяти формы (ЭПФ), позволяет придать им временную компактную форму на Земле и восстановить развернутую (рабочую) формы в космическом пространстве при некотором внешнем воздействии. На сегодняшний день распространёнными интеллектуальными шарнирными элементами являются шарниры с использованием ленточных упругих элементов, выполненных из армированных полимерных композитов. При этом для обеспечения плавности процесса раскрытия в качестве полимерной матрицы используют полимер с ЭПФ. Однако, данные шарнирные элементы имеют ряд недостатков, как с точки зрения конструкционного исполнения, так и реактивных напряжений, вырабатываемых в процессе раскрытия и необходимых для перевода трансформируемой конструкции из транспортировочного положения в рабочее.

Настоящая работа направлена на разработку интеллектуальной системы раскрытия для КТК, включающую фундаментальные и прикладные исследования.

Разработан дисперсно-наполненный полимерный композиционный материал (ДНПКМ) на основе полиуретана и модифицированных частиц карбида кремния с заданным типом и параметрами дисперсной структуры, а также регулируемыми характеристиками и кинетикой ЭПФ. Разработана конструкция шарнира, обеспечивающая оптимальную кинематику перевода конструкции из рабочего положения в транспортировочное и обратно, за счет наличия направляющих. Так же конструкционное решение шарнира позволяет эффективно интегрировать исполнительное устройство (генератор движущей силы) в виде упругой ленточной пружины, выполненной из углепластика; элемента актуатора, выполненного из разработанного ДНПКМ и позволяющего сдерживать резкое высвобождение накопленной механической энергии исполнительного устройства, а также средства управления процессом раскрытия. Разработан метод определения пространственного положения подвижной части шарнира в процессе раскрытия, обеспечивающий получение обратной связи и своевременное введение корректировок для достижения контролируемого управления процессом раскрытия с заданной скоростью. Найдено влияние геометрических характеристик исполнительного устройства на вырабатываемый момент силы шарнира в процессе раскрытия. Таким образом, полученный шарнир с использованием разработанного ДНПКМ, обладающего ЭПФ, а также метода определения пространственного положения подвижной части шарнира, является интеллектуальной системой раскрытия для КТК, обеспечивающей плавность и заданную скорость развертывания.

Благодарность
Работа выполнена в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» СибГУ им. М.Ф. Решетнева.

УДК 541.64

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИЛЬНОРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИИМИДОВ КАК СШИВАЮЩИХ АГЕНТОВ ДЛЯ ПЕРВАПОРАЦИОННЫХ МЕМБРАН

Шамсутдинова Р.Н.[1, 2], Солдатова А.Е.[1], Цегельская А.Ю.[1], Монахова К.З.[1], Бурть Е.С.[3], Плиско Т.В.[3], Бильдюкевич А. В.[3], Кузнецов А.А.[1]

[1] *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова*

[2] *Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова МИРЭА Российского Технологического Университета*

[3] *Институт физико-органической химии НАН Беларуси*

E-mail: rshamsutdinova2001@gmail.com

Ключевые слова: полиимиды, поликонденсация в активной среде, термопласты, мембраны для первапорации

Ароматические полиимиды – класс полимеров, сочетающих уникальные свойства: высокие термические характеристики, механические свойства, фото-, радиационную стойкость, возможность использования в экстремальных условиях. Одним из перспективных направлений использования ПИ является области газоразделения и первапорации, благодаря их высокой селективности в данных процессах. Следовательно, ПИ являются перспективными объектами в качестве мембранных материалов для улавливания диоксида углерода, концентрации и извлечении спиртов из биомассы для получения биотоплива, удаления летучих органических соединений из сточных вод и разделения алифатических и ароматических изомеров, что важно для получения сырья для химической промышленности. Кроме этого, в последнее десятилетие для данной цели активно изучаются полиимиды сложной топологии, в том числе разветвленной структуры.

В данной работе полиимиды сильно разветвленной (СР) структуры были использованы как сшивающие агенты для создания тонкоплёночных мембран для разделения смеси вода-изопропиловый спирт на основе линейного полиимида, синтезированного из 3,4-оксидианилина (3,4-ОДА) и диангидрида 4,4′-(4,4′-изопропилидендифенокси)бис(фталевый ангидрид) (диангидрид А). СР ПИ был синтезирован с использованием оригинального метода высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты на основе тетраамина 9,9'-бис-[4-(3,5-ди-амино-N-3,5-бензамидо)фенилфлуорен] и диангидрида А (Рисунок 1). Изотропные непористые мембраны были получены из 2% растворов в N-метилпирролидоне и высушены при повышенных температурах под вакуумом. Содержание добавки СР ПИ составляло 5, 10, 20 % по массе от массы линейного ПИ 3,4-ОДА-ДА. Установлено, что введение СР приводит к формированию более неоднородной рыхлой ячеистой структуры по сравнению с исходной мембраной на основе линейного полиимида. Обнаружено, что при увеличении содержания СР наблюдается увеличение нормированной удельной производительности для всех составов разделяемой смеси, особенно в случае мембраны с добавкой 20 % СР. Содержание воды в пермеате также немонотонно увеличивается при 12 и 30 % воды в исходной смеси, проходя через максимум при 10 % добавки СР ПИ. Показано, что мембраны с добавками 5-20 % СР ПИ характеризуются более высоким индексами нормированной по толщине эффективности первапорации, по сравнению с исходной мембраной.

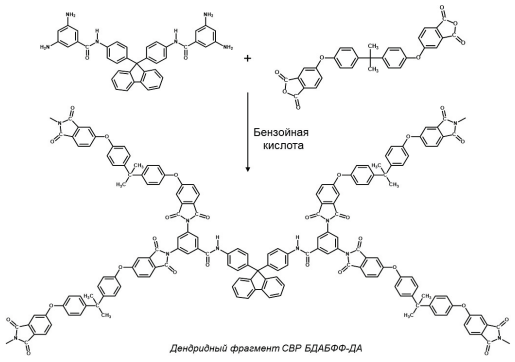


Рисунок 1. Схема синтеза СР ПИ

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 20-53-04022 и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, грант №Х21РМ-058

УДК 665.753.4

РАЗРАБОТКА, СИНТЕЗ И ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИСАДОК НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, К ДИЗЕЛЬНЫМ ТОПЛИВАМ И МИНЕРАЛЬНЫМ МАСЛАМ

Шанвар С., Колякина Е.В., Гришин Д.Ф.

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: sameehshanwar.1995@gmail.com

Ключевые слова: дизельное топливо, минеральное масло, полиалкилметакрилаты, депрессорный эффект, вязкость, стабильность.

Эксплуатационные свойства дизельных топлив (ДТ) и минеральных масел в значительной степени определяют качество работы и долговечность двигателей. Улучшение свойств данных нефтепродуктов достигается путем введения в их состав многофункциональных присадок. Полимеры являются одними из важных присадок к нефтепродуктам разного назначения, в частности, используются в качестве депрессорных компонентов к ДТ, маслам и нефтям, а также составляют основу модификаторов вязкости к минеральным маслам и консистентным смазкам. Немаловажными показателями, отражающими эффективность полимерных присадок, являются не только их прямые свойства такие, как депрессорные и вязкостные, но и другие характеристики, включая стабильность полимеров при различных условиях.

В данном исследовании нами разрабатывался метод синтеза гомо- и сополимеров на основе алкилметакрилатов (ПАМА), содержащих эфирные фрагменты C_1-C_{18}, в условиях обратимой передачи цепи в присутствии 2-пропил-2-цианодитиобензоата (ПТБ). Эффективность синтезированных полимерных присадок с четко заданными молекулярно-массовыми характеристиками оценивалась на примере депрессорных свойств ДТ и вязкостно-температурных свойств минеральных масел. Выявлено, что указанные (со)полимеры способны проявлять депрессорный эффект для ДТ до 11°С и существенно увеличивать индекс вязкости минеральных масел. Кроме того, для комплексной оценки присадок, используемых как депрессорных для ДТ, исследовался ряд других эксплуатационных параметров: добавочное содержание серы, цетановое число, диэлектрическая проницаемость, объемное сопротивление, вязкость при 25 и 40°С.

При использовании полимеров в качестве вязкостных присадок важной эксплуатационной характеристикой является их стабильность при воздействии ряда внешних условий: температуры, воздействие кислорода воздуха и механических нагрузок. Стабильность ПАМА, полученных в условиях обратимой передачи цепи, была оценена методом ТГА, а также путем анализа данных термоокислительной и механической деструкции. Так установлено, что скорость разложения ПАМА в присутствии кислорода воздуха и энергия активации термоокислительной деструкции полимеров определяются их исходными молекулярно-массовыми характеристиками, а также строением, в том числе наличием концевых групп (дитиоэфирного фрагмента, двойных связей, кислородсодержащих радикалов). Выявлено, что низкомолекулярные полимеры, полученные в условиях обратимой передачи цепи и содержащие дитиоэфирные концевые группы, характеризуются более высокой стабильностью к термической и механической деструкции.

УДК 54-126, 535.51, 544.032.52, 544.163, 544.147

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТАКРИЛОВЫХ ХРОМОФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Шарипова А.В., Фоминых О.Д., Балакина М.Ю.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КНЦ РАН

E-mail: a.v.sharipova@yandex.ru

Ключевые слова: функциональные материалы, органические полимеры, молекулярное моделирование, нелинейно-оптические свойства.

Создание органических полимерных материалов, проявляющих квадратичную нелинейно-оптическую (НЛО) активность на приложенное электрическое поле, является важным направлением исследований в области новых функциональных материалов. Такие материалы перспективны для применения в фотонике и оптоэлектронике, поскольку обладают рядом преимуществ перед их неорганическими аналогами. Источником НЛО отклика материала являются молекулы, обладающие большими значениями гиперполяризуемости - хромофоры, введенные в полимерную матрицу. Для достижения эффекта необходимо создание нецентросимметричной организации хромофоров в материале. Для этого проводится процедура электретирования материала во внешнем электрическом поле при температурах, близких к температуре стеклования. Кроме того, важным требованием к материалам является обеспечение долговременной релаксационной стабильности отклика: достигнутый на стадии полинга ориентационный порядок хромофоров должен сохраняться длительное время. Таким образом, для достижения оптимальнооого квадратичного НЛО отклика необходимо разработать эффективный протокол ориентирования, для чего нужна информация о температуре стеклования полимерного материала, подвижности хромофоров в матрице и влиянии невалентных взаимодействий на их организацию.

Атомистическое моделирование служит эффективным инструментом при дизайне НЛО полимеров, позволяя исследовать свойства как на молекулярном уровне, анализируя динамику отдельно взятого олигомера, так и на макроскопическом уровне, когда рассматривается набор молекул в аморфной ячейке при реалистичной плотности материала. В работе были исследованы молекулярные системы на основе метакриловых сополимеров различной длины, содержащие азохромофоры в боковой цепи (MMA-MAZ), а также композиционные материалы на основе MMA-MAZ с азохромофорами с различными акцепторными группами в качестве гостей. Молекулярное моделирование проводилось при помощи программ Material Science Suite и Desmond, входящих в пакет Schrodinger.

В ходе конформационного поиска отдельного олигомера с помощью молекулярной динамики проанализированы подвижность хромофоров и участков цепей полимера при различных температурах. При помощи программы Desmond проводилось многостадийное моделирование набора олигомеров при повышенной температуре в аморфной ячейке, что позволяет анализировать динамику системы с учетом стерических затруднений. Для исследованного материала теоретически оценены значения температуры стеклования, которые находятся в хорошем согласии с экспериментальными значениями, а также проанализированы невалентные взаимодействия (π-π стекинг и водородные связи), влияющие на релаксационную стабильность материала. Кроме того, для исследуемых систем проведена молекулярная динамика в приложенном электрическом поле, что позволяет моделировать процесс электретирования материала. Моделирование выполнено при температуре, близкой к температуре стеклования полимера, с различными значениями приложенного поля и оценен параметр порядка хромофоров, характеризующий эффективность их ориентирования в полимерной матрице.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 21-13-00206).

УДК 541.678.046

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОТРАБОТАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И КЕРАМЗИТА

Джафаров В.Д.[1], Шарифова М.Т.[2], Гаджиева Э.М.[2], Гасанов С.Л.[2], Ибрагимов К.Е.[2]

[1] Институт полимерных материалов

[2] Институт экологии и природных ресурсов

E-mail: sharifova54@mail.ru

Ключевые слова: отходы производства, матрица, наполнитель, повторная переработка, физико-механические свойства, экология.

Экономическое развитие страны непосредственно связано с управлением использования природных ресурсов государства. Нерациональное использование природных ресурсов Западного региона республики на протяжении многих лет привело к серьезным нарушениям экологии. С другой стороны, острота социальных проблем диктует необходимость увеличения масштабов производства строительных материалов в самые короткие сроки. Возникший дефицит строительных материалов заставляет заново пересмотреть возможности использования местных природных и вторичных ресурсов.

В настоящее время шламоотвалы глиноземного производства занимают большие территории земли, которые уже не могут быть использованы в народном хозяйстве.

Целью настоящей работы явилось исследование возможности применения отходов илистой фракции глиноземного производства для получения в лабораторных условиях ценного строительного материала керамзита.

В качестве основного сырьевого материала были использованы отходы глины Вахидлинского месторождения Товузского района республики. Добавочными материалами служили илистая фракция глиноземного производства, древесные опилки, отработанное машинное масло. Компоненты рабочей смеси были взяты в определенных массовых соотношениях. Получен керамзит марки 300 и 400, физико-механические показатели которого соответствовали данным ГОСТов.

На основании отработанного полиэтилена (матрица) и полученного керамзита марки 400 (наполнитель) при их различных соотношениях созданы композиции с улучшенными механическими свойствами.

Оптимальный состав компонентов – 30 % мас. отработанный полиэтилен: 70 % мас. керамзит. Данный образец имел наилучший результат-прочности на разрыв (14,96 MPa) и относительного удлинения (16 %), который позволил рекомендовать полученную полимерную композицию для использования в технических целях в быту. Практическое применение результатов данного исследования способствует улучшению экологической обстановки в регионе, а также увеличению экономической эффективности.

Благодарность

Выражаем глубокую признательность Оргкомитету за предоставленную нам возможность в опубликовании наших тезисов. Желаем Вам больших успехов в организации и проведении конференции.

УДК 547.592.661.7

СИНТЕЗ ЦИКЛОАЛКИЛХЛОРФЕНОЛЬНЫХ ОСНОВАНИЙ МАННИХА

Расулов Ч.К., Шахмурадов С.Т., Хамиев М.Дж., Багирова Ш.Р.
Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева
e-mail: shahmuradov_samir@mail.ru

Ключевые слова: хлорфенол, циклические углеводороды, катализатор, циклоалкилирование, циклоалкилхлорфенолы, основание Манниха.

Простата и лекгость методов синтеза оснований Манниха, их высокая реакционная способность и широкие возможности практического применения получаемых продуктов, позволяют расширить их ассортимент и осуществить разнообразные химические превращения.

В настоящей работе приводятся результаты исследования реакции циклоалкилирования *орто*- и *пара*-хлорфенолов циклогексеном, 1(3)-метилциклогексенами, 4-винилциклогексеном в присутствии катализатора КУ-23, Цеолит-Y, пропитанного ортофосфорной кислотой, КН-30; получения на основе циклоалкилхлорфенолов 2(4)-хлор-6-морфолинометилциклоалкилфенолов и испытания их в качестве термостабилизаторов полипропилена. На рисунке 1 представлена схема получения 2(4)-хлор-6-морфолинометилциклоалкилфенолов.

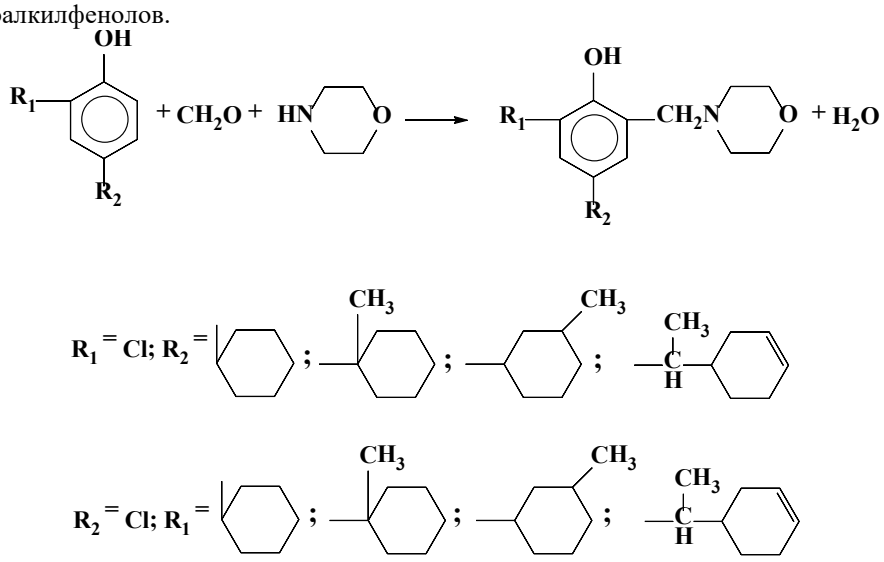


Рисунок 1. Полученные 2(4)-хлор-6-морфолинометилциклоалкилфенолы

Реакция взаимодействия орто- и пара-хлорфенолов циклогексеном, 1(3)-метилциклогексенами, 4-винилциклогексеном изучали при температуре 80-140^{o}C, продолжительность реакции 2-6 часов, мольного соотношения хлорфенола циклену 0.5÷2:1 моль/моль, количестве катализатора 5-15% на взятый хлорфенол. При найденных оптимальных режимах, выход целевых продуктов составляеи 71.3-79.6% от теории.

Реакцию синтеза аминометилированные циклоалкилхлорфенолов осушествляли путем взаимодействия циклоалкилхлорфенолов с формалдегидом и морфолином при температуре 75-80^{o}C. При этом выход целевых продуктов составляет 73.8-80.2%.

Синтезированные основания Манниха были испытаны в качестве термостабилизаторов полипропилена с положительными результатами.

УДК 678.01:53

НОВЫЕ КВАЛИФИКАЦИОННЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К СПЕЦИАЛИСТАМ В ОБЛАСТИ ПОЛИМЕРОВ

Шелгаев В.Н.

Центральный научно–исследовательский институт комплексной автоматизации

shelgaev.valentin@mail.ru

Ключевые слова: методы исследования полимеров, квалификационные требования, способы достижения цели.

Ранее мы обратили внимание, что при обучении специалистов в области ВМС (это касается любых специальностей) такой дисциплине как «Методы исследования полимеров» следует придать квалификационный статус. Там же мы изложили видение решение этой задачи путем перестройки технологии обучения этой дисциплины, обращая внимание на изменение формы проведения семинарских и контрольных занятий. Однако, это не нашло пока понимания. Причина нашего предположения связано с тем, что большинство отечественных работ, которые нам известны по публикациям, где идет речь о тех или иных физико-химических исследованиях, отличает крайне скудный анализ данных, полученных этим исследованиям. Как правило, это различные эмпирические константы (особенно если это касается ТГА), которые невозможно отнести к научным результатам. К научным результатам можно офтнести кинетические исследования, где приводятся $E_{акт.}$, A, n, Q, V (энергия активации, предэкспоненциальный множитель, тепловой эффект, скорость химического процесса).

Учебная цель дисциплины достигается в три этапа:

I этап - полный лекционный курс. Лекционный курс должен обязательно включать «Основы химической кинетики», «Кинетика термической и термоокислительной деструкции полимеров», «Принципы стабилизации полимеров от различных факторов воздействия». Курс предусматривает лекции по всем основным физико-химическим методам исследования с позиции физико-химической сущности каждого метода, а не только утилитарного их применения.

II этап. Особая роль отводится семинарам, где каждый метод анализируется с позиции его исчерпывающих возможностей для оценки того или иного полимерного материала. Результатом такой проработки любой темы обучаемый должен знать:

– назначение и граничные возможности метода, в каких случаях он наиболее эффективен;
– уметь обрабатывать и качественно анализировать экспериментальные данные; владеть методами расчета кинетических параметров реакции ($E_{акт.}$, A, n, V);
– какие методы следует привлечь дополнительно для получение наиболее полной (исчерпывающей) информации для исследуемого процесса.

III этап – выполнение курсовой работы, ее защита. Методам исследования следует придать статус «Квалификационного требования», что заметно повысит качество выпускаемых специалистов. Навсегда исчезнут из печатных работ данные, не имеющие отношения к научным результатам.

УДК 678.01:53

НОВЫЕ ФОРМЫ ОБУЧЕНИЯ СТУДЕНТОВ

Шелгаев В.Н.

Центральный научно–исследовательский институт комплексной автоматизации
E-mail: shelgaev.valentin@mail.ru

Ключевые слова: новые технологии обучения, лекция-семинар.

Предложена новая технология обучения студентов, где лекция и семинар совмещены в одно целое. Это возможно для определенных дисциплин, где основную роль в подготовке обучаемого играют семинарские и лабораторные занятия (практикумы). Такая технология обучения может быть успешно применена на такой дисциплине как «Методы исследования полимеров», где изложена сущность того или иного метода и его практическая сторона неотъемлемы друг от друга. В этом случае занятия следует вести преподаватели – ведущие научные сотрудники, которые владеют не только знанием предмета, но и ежедневно выполнять экспериментальные работы, связанные с разработкой практически значимых материалов (выполняют договорные работы). Основная их деятельность имеет место в научных или инновационных центрах университетов. Потенциал таких сотрудников пока мало реализован в учебном процессе.

Полезность совмещения лекционного и семинарского занятий можно проследить на такой теме как «Хроматографический анализ и его применение при синтезе и исследовании полимеров».

Хроматография – это практическая наука, где удачная реализация эксперимента зависит от многих факторов, поэтому излагать теорию хроматографического процесса от практической стороны – неблагодарное и малоэффективное занятие. Донести до слушателей физическую сущность процесса, возможно только при практическом владении этим методом – самым информативным физико-химическим методом анализа.

Практическая газовая хроматография в нашей стране берет начало с конца шестидесятых годов прошлого столетия, когда стали выпускаться в промышленном масштабе лабораторные аналитические хроматографы таких марок, как «Цвет» и «ЛХМ». Первые хроматографы в КБГУ появились в 1978 г, когда на базе университета впервые была создана лаборатория физико-химических методов исследования полимеров, где выполнялись работы с применением всех базовых физико-химических методов исследования (ТГА, ИК-с, хроматография). Ни один ВУЗ страны в то время не располагал подобной лабораторией.

Поиск технологий передачи знаний - одна из непростых задач в преподавательской деятельности. Проведение занятий в форме лекция-семинар по теме «Хроматография» предполагает знание истоков и причин появления этого метода, основные этапы его развития, понимание механизма хроматографического процесса с учетом теории теоретических тарелок (ТТТ, А.Мартин) и кинетической теории Ван Деемтера; уметь количественно описать хроматографический процесс в газовой и жидкостной хроматографии, разбираться во всех основных хроматографисеких методах (с учетом механизмов разделения каждого из них); знать технику хроматографического процесса с учетом особенности каждого вида хроматографии. Особый раздел «Хроматографии» составляют сорбенты, фазы, носители, где большое разнообразие вызвано задачами в каждом отдельном случае.

Отдельным важнейшим направлением является жидкостная хроматография, ее составляющая – эксклюзионная хроматография, широко используемая в полимерной химии для исследования полидисперсности и молекулярных масс полимера.

Самостоятельным направлением является пиролитическая хроматография, где круг задач очень разнообразен: начиная от исследования термостойкости, термоокислительной стабильности полимера, эффективности стабилизаторов и кончая изучением кинетики любых термических твердофазных процессов.

Из приведенного примера следует, что такими знаниями обладают только специалисты, активно работающие в этой области.

Учитывая насыщенность лекционно-семинарского материала, должна быть изменена и форма его подачи. Материал должен быть заранее загружен в планшет студента, что облегчает восприятие материала и позволяет им пользоваться в дальнейшем. Итогом такой формы обучения является надежное усвоение темы.

Подобным образом должны быть представлены и другие базовые физико-химические методы анализа. С учетом особенностей теоретического курса должна быть перестроена и форма практических занятий.

УДК 691.175.2

ИЗНОСОСТОЙКИЕ ВОЛОКНИСТЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПЭТФ

Шибанова А.В.[1], Цобкалло Е.С.[1], Москалюк О.А.[1], Юдин В.Е.[2]

[1] Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

[2] Институт высокомолекулярных соединений РАН

E-mail: Anchik-89-89@mail.ru

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, мононити, полиэтилентерефталат, наночастицы, истирание.

В настоящее время полимерные материалы, а также полимерные композиционные материалы (ПКМ) вызывают большой интерес науки и техники, за счёт возможности получения материалов с требуемыми эксплуатационными свойствами. Один из наиболее эффективных способов получения таких материалов состоит в создании композитных материалов (КМ) на основе термопластичных матриц путём введения соответствующих наполнителей различной структуры и химической природы. Преимущество термопластических матриц в производстве композиционных материалов связано с их более высокой технологичностью, относительной дешевизной и возможностью вторичной переработки. Использование нанодисперсных наполнителей для модификации полимеров может обеспечить получение КМ со специальными свойствами, удовлетворяющими условия эксплуатации.

Целью настоящей работы является создание износостойких волокнистых композиционных материалов на основе полиэтилентерефталата и модифицированных сферических неорганических наночастиц за счёт подбора состава и свойств наполнителя и матрицы, их соотношения, а также подбора технологических параметров их получения.

Образцы волокнистых композиционных материалов изготавливались в процессе смешения в расплаве полиэтилентерефталата и неорганических дисперсных наночастиц с использованием двухшнекового микрокомпаундера, а затем полученные композиционные мононити подвергались высокотемпературной ориентационной вытяжке.

Для определения деформационно-прочностных свойств был проведён комплекс испытаний на одноосное растяжение с использованием универсальной установки Instron-5943 (США). Из сравнения диаграмм растяжения следует, что при концентрации наполнителя до 10 масс.% наблюдается увеличение прочности и существенное увеличение модуля жёсткости.

К числу важнейших требований, предъявляемых к дисперсным наполнителям, относятся однородность размера наночастиц, отсутствие склонности к агломерации, а также низкая влажность, что позволяет использовать наноэффекты при формировании свойств материала. Для выяснения структурных особенностей были получены микрофотографий поверхностей сколов ориентированных композитов с использованием сканирующего электронного микроскопа. Исследования устойчивости нитей на самоистирание до разрыва проводились на установке ИШН-10, а устойчивость нитей к абразивному изнашиванию - на специально созданной лабораторной установке, имитирующей условия эксплуатации технических текстильных материалов в реальных производственных условиях.

Таким образом, перспективным представляется исследование возможности модификации термопластичного полимера с целью повышения его эксплуатационных свойств в условиях интенсивного трения. Наполнение полимеров дешевыми и доступными минеральными и органическими веществами позволяет получить текстильные изделия, существенно превосходящие исходные материалы по эксплуатационным свойствам, позволит снизить стоимость изготавливаемых из них изделий, а также расширить круг выпускаемых промышленностью полимеров. Модификация существующих полимеров, их комбинация с веществами иной природы, иной структуры – один из перспективных путей создания материалов с новым необходимым комплексом эксплуатационных свойств.

УДК 66.081.6-278

CO_2 СЕЛЕКТИВНЫЙ ОКТАЭТИЛЕНГЛИГОЛЬ СОДЕРЖАЩИЙ ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАН ДЛЯ МЕМБРАННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ

Грушевенко Е.А., Широких С.А., Борисов И.Л., Холодков Д.Н., Баженов С.Д.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН

E-mail: shirokikhsa@ips.ac.ru

Ключевые слова: полиорганосилоксан, выделение диоксида углерода, мембранное газоразделение.

Развитие низкоуглеродной экономики в Российской Федерации имеет важное значение, поскольку Россия входит в пятерку мировых лидеров по выбросам диоксида углерода. В 2019 году выбросы CO_2 в России составили ~ 5% от мировых. Улавливание диоксида углерода из технологических газовых смесей может быть построено на хорошо изученных технологических решениях. Однако, для малотоннажных применений актуальным становится использование мембранных технологий, в частности мембранного газоразделения. Эффективность мембранного газоразделения определяется в первую очередь свойствами мембранного материала (проницаемость и селективность в отношении диоксида углерода). Современный подход к дизайну мембранных материалов позволяет направленно изменять их транспортные свойства за счет введения функциональных групп. В рамках данной работы за основу полимерной матрицы мембранного материала взят полисилоксан, подвижность цепи которого позволяет ему демонстрировать высокие коэффициенты газопроницаемости и быть наиболее распространенным в практическом применении сорбционно-селективным мембранным материалом. Тем не менее, для задачи выделения диоксида углерода разделительные свойства данного полимера недостаточны (проницаемость по диоксиду углерода 3000-3500 Баррер, селективность по паре газов CO_2/N_2 – 10-11). Введение функциональных нуклеофильных групп позволяет повысить селективность в отношении диоксида углерода. В настоящей работе впервые предложено введение пропил-окта(этиленгликоль)ных (ПОЭГ) групп в цепь полисилоксана для повышения селективности переноса диоксида углерода через мембранный материал.

По реакции гидросилилирования получена серия полиорганосилоксановых материалов с различным содержанием ПОЭГ-звеньев по отношению к диметилсилоксановым звеньям. Мембранные свойства полученного полимерного материала были охарактеризованы при измерении газопроницаемости индивидуальных газов (диоксид углерода, азот, метан). Коэффициенты газопроницаемости и диффузии азота, метана и пропана через мембраны определяли при 30°C методом Дайнеса—Баррера на прецизионной установке «Helmholtz-Zentrum Geesthacht», оборудованной датчиком давления («Baratron») с точностью до 10^{-7} атм. Коэффициент проницаемости указан в Баррерах (1 Баррер = 10^{-10} $см^3$ (н.у.)·см·$см^{-2}$·$с^{-1}$·(см.рт.ст)$^{-1}$). Коэффициент растворения находили как отношение коэффициента проницаемости к коэффициенту диффузии.

Полученные мембранные материалы продемонстрировали значительный рост идеальной селективности разделения (отношение коэффициентов газопроницаемости) в отношении CO_2. Так, при уменьшении доли сшивающего агента с 0.8 до 0.2% мол. селективность CO_2/N_2 возросла с 15 до 30, CO_2/CH_4 с 4.3 до 9.8. При этом наблюдалось характерное для замещенных объемными заместителями по боковой цепи полисилоксанов снижение проницаемости. Коэффициент проницаемости по диоксиду углерода снизился с 2250 до 1300 Баррер. Таким образом, предложенная в данной работе модификация полисилоксана, а именно введение ПТЭО в боковую цепь позволило в 3 раза увеличить селективность в отношении диоксида углерода в сравнении с полидиметилсилоксаном при снижении проницаемости вдвое.

Благодарность

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХНС РАН (FFZN-2022-0004. Извлечение и утилизация диоксида углерода. Регистрационный номер 1022090100031-1-1.4.3) Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН».

УДК 577.114:66.081

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КАРБОКСИМЕТИЛХИТИНА В СОЛЕВОЙ, КИСЛОЙ И СМЕШАННОЙ ФОРМЕ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ СЕРЕБРА

Широкова Л.Н., Александрова В.А.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

E-mail: shirokova@ips.ac.ru

Ключевые слова: полиэлектролиты, карбоксиметилхитин, сорбция, ионы серебра.

Производное хитина 6-О-карбоксиметилхитин (КМХ) является низкотоксичным, биоразлагаемым, биосовместимым и пленкообразующим полиэлектролитом, что обусловливает выбор полисахарида КМХ в качестве полимера-носителя наноразмерных частиц металлов. С целью изучения механизма формирования наночастиц серебра из ионов в растворе полиэлектролита при различных pH в качестве полимерной матрицы был выбран КМХ (M_w = 7x10^4 и степень карбоксиметилирования 1.0), синтезированный в трех формах: солевой (КМХ-Na), кислой (КМХ-Н) и смешанной (КМХ-50Н), содержащей звенья макромолекул КМХ с группами –COOH и –COONa в равном соотношении.

Солевую форму КМХ-Na получали в условиях синтеза в щелочной среде по известной методике, а кислую форму полимера – путем проведения ионного обмена при пропускании раствора КМХ-Na через катионит КУ-2-8.

Степень ионизации α 6-О-карбоксиметилхитина изменяли, варьируя pH раствора. Из данных кривой потенциометрического титрования раствора КМХ-Н видно, что солевая форма КМХ-Na образуется при pH 8.5 (α=1.0), смешанная КМХ-50Н при pH 4.5 (α = 0.5), а полностью кислая форма КМХ-Н имеет pH 3.0 (α = 0). Все три формы КМХ выделяли в виде волокнистого материала сублимационной (лифильной) сушкой. Помимо этого были получены пленки из водных растворов КМХ в трех формах.

С целью изучения закономерностей образования наночастиц серебра, формирующихся в результате радиационно-химического восстановления ионов, было проведено исследование влияния pH среды на взаимодействие макромолекул КМХ-Na, КМХ-50Н и КМХ-Н, имеющих различную степень ионизации карбоксильных групп, с катионами серебра. В связи с чем, изучена сорбционная способность трех форм КМХ по отношению к ионам серебра. Сорбционную способность характеризовали величиной степени заполнения макромолекул каждой из трех форм полиэлектролита катионами серебра (θсвяз), которую рассчитывали по данным об изменении содержания в растворе свободных ионов серебра в присутствии КМХ по уравнению (1):

$$\theta_{связ} = ([Ag] - [Ag^+]_f / [КМХ], \quad (1)$$

где [Ag] – общая концентрация серебра в растворе, моль/л; $[Ag^+]_f$ – концентрация свободных ионов серебра, моль/л; [КМХ] – нормальность КМХ в растворе, осново-моль/л.

Содержание свободных ионов серебра в растворе КМХ определяли с использованием Ag-селективного электрода. Из данных изотерм связывания катионов серебра в растворах КМХ в трех формах видно, что концентрация связанных с макромолекулой ионов серебра на начальном этапе сорбции заметно растет в ряду КМХ-Н < КМХ-50Н < КМХ-Na. В дальнейшем в процессе сорбции для солевой формы КМХ-Na и смешанной формы КМХ-50Н после достижения $\theta_{связ} = 0.5$ можно отметить уменьшение степени связывания ионов серебра с макромолекулой и достижение насыщения. Для кислой формы КМХ-Н в ходе сорбции происходило постепенное увеличение степени связывания ионов серебра с макромолекулой, при этом максимальное значение этого показателя достигало 58%. Можно сделать вывод, что заполнение полимера ионами серебра наиболее эффективно происходит в матрице КМХ-Na и КМХ-50Н, достигая при этом 62%.

Благодарность

Работа выполнена в рамках госзадания ИНХС РАН по теме 3 “Материалы, нанокомпозиты и адгзивы на основе полимеров: синтез, модификация, структура, свойства, создание функциональных материалов на их основе” (номер государственной регистрации 075-00660-21-00).

УДК 615.28:773.95

АНТИМИКРОБНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРА TEGDMA И МИКРОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Шишкин А.Ю.[1], Ковылин Р.С.[2], Смирнов В.Ф.[1], Фукина Д.Г.[1], Корягин А.В.[1], Чесноков С.А.[2]

[1] Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

[2] Институт металлорганической химии им. акад. Г.А. Разуваева

E-mail: uandshi@yandex.ru

Ключевые слова: антимикробные композитные материалы, TEGDMA, микрочастицы оксидов металлов, биоциды, фунгициды, фотокатализ.

Различные полимерные и композитные материалы в условиях хранения, транспортировки и эксплуатации способны подвергаться процессам биообрастания и биоповреждения за счет воздействия на них микроорганизмов, микроскопических (плесневых) грибов и бактерий. Рост микроорганизмов можно наблюдать на лакокрасочных покрытиях гражданских и военных технических изделий, помещений, зданий и сооружений; на строительных материалах: на клеях, герметиках и др., на полимерных компонентах технических и медицинских изделий и т.п. Как результат, воздействие микроорганизмов на материалы может приводить к изменению их декоративных и физико-механических (прочностных) свойств. Более того, среди таких микроорганизмов существуют условно патогенные штаммы грибов и бактерий, которые способны вызывать различные инфекционные заболевания. В связи с вышеизложенным микроорганизмы, разрушающие полимерные и композитные материалы наносят существенный экономический ущерб и представляют серьезную угрозу здоровью человека и животных.

Для защиты полимерных материалов от биоповреждений чаще всего используют различные биоцидные добавки, которые вводятся в состав полимеров и придают им антимикробные свойства. Такой биоцидной добавкой могут служить нано- и микрочастицы фотокаталитически активных оксидов тяжелых металлов, антимикробная активность которых усиливается под воздействием светового излучения.

Объектами исследования являлись образцы полимера на основе диметакрилат триэтиленгликоля (poly-TEGDMA) модифицированные фотокаталитически активными микрочастицами оксидов тяжелых металлов $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ и $CsTeMoO_6$ (0,05 %) со средним размером частиц 736 и 670 нм соответственно.

Тест культуры микроорганизмов: бактерии *Escherichia coli* ATCC 25922 (грам -) и *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 P (грам +) (Американская коллекция типовых культур, США) и грибы *Chaetomium globosum* F-109 и *Penicilum chrysogenum* F-245 (Всероссийская коллекция микроорганизмов, ИБФМ РАН, Пущино).

В качестве источника светового изучения использовали светодиодный прожектор JAZZWAY PFL-C3 мощностью 50 Вт, с поверхностной плотностью потока излучения 524 Вт/м^2.

Антибактериальные свойства poly-TEGDMA (чистого и модифицированного микрочастицами $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ и $CsTeMoO_6$) в темноте и на свету оценивали по наличии и размерам зоны ингибирования роста бактерий вокруг образцов на питательной среде МПА, противогрибковые свойства оценивались по изменению степени устойчивости полимерного материала (визуальному росту грибов на поверхности образцов) согласно ГОСТ 9.049.

Результаты исследования показали, что полимерный материал poly-TEGDMA не имел антимикробных свойств. Микрочастицы оксидов тяжелых металлов $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ и $CsTeMoO_6$ подавляли рост бактерий и грибов как в темноте, так и на свету, причем их антимикробный эффект на свету значительно усиливался. Подобный эффект наблюдался и для композитного материала. Усиление антимикробной активности композита в условиях освещения, по-видимому, связано с фотокаталитической активностью микрочастиц сложных оксидов металлов, в результате которой образуются активные формы кислорода (АФК), которые способны окислять различные биохимические соединения в составе мембран и внутренних компонентов клеток (белки, липиды, ДНК и др.). Фотокаталитическая активность микрочастиц $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ и $CsTeMoO_6$ была показана на примере окисления метиленового синего.

Таким образом, подобные композитные материалы могут использоваться для создания носителей микрочастиц оксидов металлов, в качестве биоцидных добавок, средств очистки воды от органических загрязнений, катализаторов в химической промышленности, а также для создания самостерилизующихся поверхностей в медицине, ветеринарии и т.д.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (базовая часть госзадания, проект FSWR-2023–0024). Для проведения исследований использовано оборудование Центра коллективного пользования "Новые материалы и ресурсосберегающие технологии" (ННГУ им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород) и оборудование центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» (г. Нижний Новгород).

УДК 541

ВЛИЯНИЕ ДОБАВЛЕНИЯ ВОСПРИИМЧИВЫХ К РН НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА В СЕТКИ ЧЕРВЕОБРАЗНЫХ МИЦЕЛЛ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

Шишханова К.Б., Молчанов В.С., Филиппова О.Е.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: kamillashishkhanova@gmail.com

Ключевые слова: червеобразные мицеллы ПАВ, нанотрубки галлуазита, вязкоупругие свойства.

Молекулы поверхностно-активных веществ (ПАВ) в водной среде при определенных условиях могут образовывать длинные червеобразные мицеллы, которые, подобно полимерам, переплетаются, формируя трёхмерную сетку и придавая раствору вязкоупругие свойства. Они характеризуются такими параметрами, как модулем упругости, вязкостью при нулевой скорости сдвига, временем релаксации и другими. Данные характеристики варьируются в зависимости от концентрации соли, ПАВ, pH среды, температуры. Поэтому червеобразные мицеллы широко используют как загустители с управляемыми свойствами в нефтедобыче, косметике, бытовой химии.

Существуют способы увеличения вязкоупругих свойств мицеллярных сеток для расширения их областей применения. Одним из новых методов является добавление наночастиц в раствор червеобразных мицелл.

В данной работе впервые были созданы мягкие вязкоупругие нанокомпозиты на основе переплетенных линейных червеобразных мицелл катионного ПАВ эруцил бис(гидроксиэтил)метиламмонийхлорида (ЭГАХ) и алюмосиликатных нанотрубок глины галлуазита. Данный ПАВ используется в нефтедобыче для создания жидкостей для гидроразрыва пласта. Глина галлуазит - это легкодоступный нетоксичный материал, который представляет собой трубки наноразмеров, заряд поверхности которых зависит от pH. Для изучения полученных систем применялись следующие методы исследования: реометрия, измерение ξ-потенциала, термогравиметрический анализ и крио-ПЭМ.

Было показано, что нанотрубки индуцируют увеличение вязкости, что объясняется их включением в сетку переплетенных червеобразных мицелл ПАВ посредством прикрепления концов мицелл к двойному слою молекул ПАВ, адсорбированных на поверхности нанотрубок. Соединения между мицеллами и нанотрубками были визуализированы с помощью крио-ПЭМ.

Системы демонстрируют своеобразные кривые текучести с двумя наклонами и плато между ними. Первый наклон связан с ориентацией нанотрубок (при более низких скоростях сдвига), а второй – самих мицеллярных цепей (при более высоких скоростях сдвига) вдоль направления потока. Промежуточное плато вязкости может представлять собой стабильное состояние, когда все нанотрубки ориентированы, в то время как мицеллярные цепи - нет. Данные системы имеют высокие значения вязкости при больших скоростях сдвига, что делает их перспективными для применения в качестве жидкостей для гидроразрыва при нефтедобыче с использованием горизонтальных скважин, где требуются более высокие вязкости растворов.

Было показано, что данная нанокомпозитная система чувствительна к pH. Её вязкость увеличивается в 30 раз с увеличением pH с 4 до 9, что было объяснено увеличением поверхностного заряда нанотрубок, благоприятствующего взаимодействию с противоположно заряженными мицеллами. Таким образом, мы впервые получили мягкие материалы с легко управляемыми реологическими свойствами посредством изменения заряда нанотрубок, встроенных в мицеллярную сетку.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект 21-73-30013).

УДК 542

Создание экологичных силоксановых гидрофобизаторов с перфторалкильными заместителями на основе димера и тримера гексафторпропилена

Шкинев П.Д.[1], Дроздов Ф.В.[1], Крапивко А.Л.[2], Гервиц Л.Л.[3], Музафаров А.М.[1, 3]

[1] Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

[2] Российский технологический университет

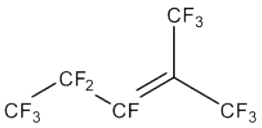
[3] Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

E-mail: petor.shkinyov@yandex.ru

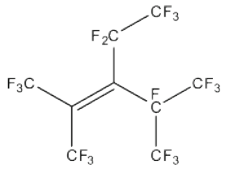
Ключевые слова: силоксаны, гидрофобизация, перфторалкильные заместители, активная среда

Димер и тример гексфторпропилена-коммерчески доступные продукты, которые полностью удовлетворяют требованиям Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях. На их основе были синтезированы ди- и трифункциональные алкоксисиланы, которые затем были конденсированы в активной среде уксусной и трифторуксусной кислот с целью получения гидрофобизаторов, обладающих хорошими адгезивными свойствами силоксанов и крайне низкой свободной поверхностной энергией перфторалкильных заместителей.

Было изучено влияние условий синтеза и перфторалкильного заместителя на структурные и молекулярно-массовые характеристики, изучены их гидрофобизирующие свойства. Были получены силоксановые сополимеры с перфторалкильными заместителями на основе димера и тримера, а также тремя функциональными группами: карбоксильной, тиольной, аминной, которые обеспечивают увеличения адгезии полимера к гидрофобизируемым поверхностям. Были изучены гидрофобизирующие свойства всех сополимеров на различных типах поверхностей: стекле, алюминии, хлопчатобумажной и полиамидной тканях. Было показано, что и хлопчатобумажная и полиамидные ткани, обработанные данными гидрофобизаторами, сохраняют краевые углы смачивания больше 120^0, даже после 3 машинных стирок. Было показано, что тип поверхности и функциональная группа играют крайне важную роль при гидрофибации- так при обработке поверхностей стекла и алюминия сополимерами с тиольными функциональными группами были получены одни из наилучших результатов-порядка 120^0, в то время как сополимеры с карбоксильными заместителями в целом не увеличивали краевой угол смачивания на поверхности стекла и алюминия (в случае с тканями результаты удовлетворительные).



Димер гексафторпропилена



Тример гексафторпропилена

Кроме того, для изучения влияния пленкообразующих свойств полимера на эффективность гидрофобизации были получены силоксановые сополимеры с перфторалкильными заместителями на основе димера гексафторпропилена и заместителями с тремя различными функциональными группами: карбокси-, тио- и аминогруппами. Выявлена четкая зависимость гидрофобизационных характеристик сополимеров от химической природы функциональных групп, обеспечивающих адгезию полимера к поверхности

Благодарность:

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект №22-13-00459).

УДК 625.06

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ДСК И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ СИСТЕМЫ СБС+СЕРА, ПРИМЕНЯЕМОЙ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ БИТУМА

Шляпцева М.Д., Хайбуллина Е.Е., Комова Н.Н., Наумова Ю.А.

МИРЭА – Российский технологический университет

Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова

E-mail: shlyapceva@mirea.ru

Ключевые слова: полимерно-битумные вяжущие, сера, механизм модифицирующего действия, структура.

В условиях повышения требований к качеству и сроку эксплуатации дорожных покрытий, в отечественной дорожно-строительной практике всё чаще находят применение асфальтобетонные покрытия полученные с использованием полимерно-битумных вяжущих (ПБВ). В качестве полимерного модификатора битума наибольшее распространение получили термоэластопласты (ТЭП), преимущественно бутадиен-стирольные (СБС). Несмотря на высокий комплекс эксплуатационных характеристик, ПБВ при транспортировке и хранении подвержены расслаиванию. Для минимизации данных процессов в мировой практике общепринято использование серосодержащих продуктов в качестве стабилизирующей добавки для ПБВ. Тем не менее, до настоящего времени остаются актуальными вопросы раскрытия механизма модифицирующего действия СБС совместно с серой в среде битума.

В качестве объектов исследования выступали полимерные плёнки, имитирующие модельную систему СБС-сера, сформированные из 5% растворов полимера в толуоле. Использован отечественный линейный термоэластопласт марки Л30-01А (АО «Воронежсинтезкаучук») и сера полимерная, широко применяемые в отечественной практике для производства ПБВ. Плёночные образцы отличались концентрацией серы (0, 1, 3 мас.ч. на СБС). Для интенсификации физико-химических процессов взаимодействия серы и СБС образцы спустя 7 дней после приготовления дополнительно подвергали термостатированию при 140°С в течение 25 минут.

Для выявления тепловых эффектов, сопровождающих взаимодействие СБС и серы в плёночных материалах, образцы исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии (прибор Thermal Analysis System DSC 3, «Mettler Toledo») в среде воздуха в режиме нагрева 2, 5 и 10°С/мин. Для выявления закономерностей влияния содержания серы и термостабилизации на структуру модельных образцов была применена ИК-Фурье спектроскопия (прибор NicoletTM iS5 с приставкой НПВО, «Thermo Scietific»).

Полученные ДСК-термограммы представляли собой кривые с тремя характерными участками, в которых базовая линия сильно отклонялась от своего значения: участок 70-110°С – характеризующий релаксационный переход, вызванный расстекловыванием полистирольной фазы в СБС; 200-240°С и 300-400°С – термоокислительная деструкция полибутадиеновой (ПБ) и полистирольной (ПС) фаз соответственно. Во всех диапазонах скоростей нагрева отмечен однозначный рост энергии и увеличение температуры при которой происходит процесс деструкции ПБ-блоков.

При анализе полученных ИК-спектров был осуществлён подбор реперного пика (полоса поглощения которого характеризует колебания групп как в ПБ, так и ПС), в качестве которого выбрана полоса 2845 $см^{-1}$, характеризующая валентные колебания СН- в CH_2-группах. После стадии термостабилизации отмечено устойчивое снижение относительной оптической плотности в области 1352 $см^{-1}$, характеризующей деформационные колебания СН- при двойной связи группы –НС=СН- в транс-положении.

Полученные в результате исследования модельных плёночных образцов данные и выявленные при их анализе закономерности свидетельствуют о протекании химического взаимодействия серы с функциональными группами СБС, сосредоточенного в полибутадиеновой фазе, а именно по двойной связи в транс-положении ПБ-фазы. Наиболее ярко отмеченные эффекты проявляются при содержании серы 1 мас. ч. на 100 мас. термоэластопласта.

УДК 66.095.26

НИТРОНЫ В РЕАКЦИЯХ СОЧЕТАНИЯ БРОМСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИСТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МЕДИ (II) И РАЗЛИЧНЫХ ВОССТАНАВЛИВАЮЩИХ АГЕНТОВ

Шоипова Ф.Х., Колякина Е.В., Гришин Д.Ф.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: fatimahs@mail.ru

Ключевые слова: контролируемая радикальная полимеризация (КРП), реакции сочетания, спиновые ловушки, высокомолекулярные алкоксиамины (ВАА).

Реализация полимераналогичных превращений на базе продуктов Atom Transfer Radical Polymerization — ATRP является актуальным направлением последнего десятилетия. Процесс сочетания с участием каталитических систем на основе CuBr (I) и спиновых ловушек (Radical Trap-Assisted Atom Transfer Radical Coupling — RTA-ATRC) позволяет обеспечить более высокую степень связывания и получать высокомолекулярные алкоксиамины (ВАА) симметричного строения. Синтезируемые ВАА в отличие от продуктов сочетания, получаемых без спиновой ловушки, способны принимать участие в последующем поэтапном росте полимерной цепи при добавлении мономера, а также распадаться в условиях деструкции. Однако сочетание полимерных звеньев по технологии RTA-ATRC основано на использовании в качестве катализатора нестабильного на воздухе CuBr (I). Наибольший прогресс в развитии указанной методологии может быть достигнут путем применения стабильного $CuBr_2$ и восстанавливающих агентов, как в одном из методов ATRP — технологии активации генерации с помощью электронного переноса (Activator Generation by Electron Transfer — AGET).

Нами предложен ряд восстановителей для $CuBr_2$ и источников нитроксильных радикалов, которые могут быть применимы в технологии RTA-AGET-ATRC (схема 1).

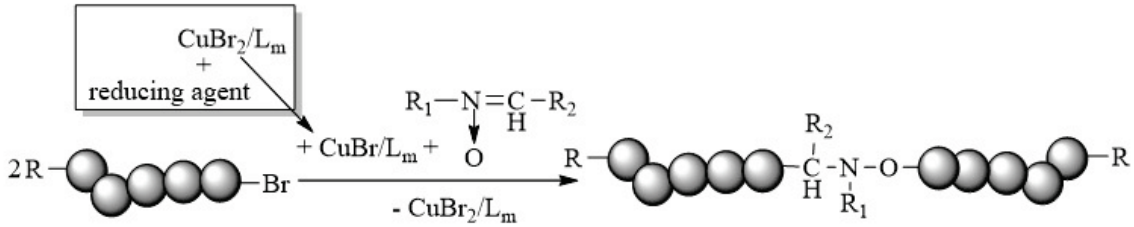


Схема 1. Синтез высокомолекулярных алкоксиаминов в присутствии нитронов

В качестве восстановителей $CuBr_2$ были использованы аскорбиновая кислота, изоаскорбат натрия, глюкоза, дитионит натрия. Роль прокуроров нитроксильных радикалов выполнял ряд спиновых ловушек (моно- и динитронов, нитрозосоединений), опробованных нами ранее в сочетании полистирола (ПС) с участием систем на основе CuBr. Подобраны оптимальные условия для осуществления сочетания макрорадикалов, так процесс сочетания проводили при следующем соотношении компонентов в среде тетрагидрофурана при температуре синтеза 80°С в течение 2 часов: [ПС] : [ПМДЭТА] : [$CuBr_2$] : [восстановитель] : [спиновая ловушка] = 1 : 5 : 2,5 : 2,5 : 5.

Показано, что наибольшая степень сочетания гомополистирола порядка 0.7–0.9 реализуется в случае использования таких восстановителей, как аскорбиновая кислота и глюкоза и источников нитроксильных радикалов мононитронов: С-фенил-N-метилнитрона, С-фенил-N-трет-бутилнитрона, С,N-дифенилнитрона и динитронов: N,N-ди-трет-бутилглиоксальдинитрона, N,N-дифенилглиоксальдинитрона. Включение нитроксильного фрагмента в структуру продукта сочетания полимера доказано в условиях термодеструкции при 130°С и деструкции в присутствии ультрафиолетового облучения в среде тетрагидрофурана.

УДК 678.622

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ СИНТЕЗА СОПОЛИАРИЛЕНЭФИРСУЛЬФОНКЕТОНОВ

Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Шокумова М.У.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
E-mail: d.beeva@mail.ru

Ключевые слова: 4,4'-диоксидифенил, 4,4'-диоксифталофенон, сополиконденсация, сополиэфирсульфонкетон, 4,4'-дихлордифенилсульфон, 4,4'-дифторбензофенон.

Развитие современных наукоемких технологий многих отраслей требует применения новых полимерных соединений, обладающих высокими эксплуатационными показателями. Это, в свою очередь, способствует росту числа исследований в области создания новых органических полимеров и композиционных материалов более экономичными и простыми методами. Поэтому, многие исследования направлены на усовершенствование способов получения высокомолекулярных соединений. К числу важнейших конструкционных и пленочных полимеров относятся материалы на основе ароматических сополиэфирсульфонкетонов (АСПЭСК). Регулирование порядка чередования мономеров и элементарных звеньев, в таких сополимерах дает возможность сочетать полезные свойства разных классов полимеров: полисульфонов, полиамидов, полиимидов, полифениленсульфонов, полиэфирэфиркетонов и других. Исходя из изложенного, исследования процессов синтеза новых АСПЭСК с повышенными эксплуатационными параметрами, с одновременным упрощением способов их конструирования, являются важными, и полезными в экономическом отношении.

В представленной работе исследованы реакции синтеза и физико-механические, термические свойства новых АСПЭСК, во взаимосвязи химического строения активированных дигалогенаренов и диоксисоединений более простым, экономичным способом.

Ароматические сополиэфирсульфонкетоны в работе получены из четырех исходных веществ, где в качестве нуклеофильных реагентов использованы: 4,4'-диоксифталофенон (ДОФ), 4,4'-диоксидифенил (ДОДФ), а электрофилами выступают соединения: 4,4'-дихлордифенилсульфон (ДХДФС) и 4,4'-дифторбензофенон (ДФБФ). Ароматические сополиэфирсульфонкетоны синтезированы при мольных соотношениях реагентов: ДОФ:ДОДФ/ДХДФС:ДФБФ от 0,1:0,9/0,1:0,9 до 0,9:0,1/0,9:0,1. Большинство промышленно получаемых поликонденсационных полимеров перерабатывают методом экструдирорвания, а полимеры с высокой вязкостью, что свойственно высокомолекулярным соединениям (полиэфирэфиркетоны, полисульфоны, полифениленсульфоны, полиэфиркетоны, и многие другие), из-за низкого показателя текучести расплава, трудно переработать этим методом. В этом аспекте, предлагается новая, усовершенствованная, более информативная методика проведения высокотемпературных, поликондесационных реакций в растворе с использованием усовершенствованной ловушки Дина-Старка. Такая ловушка позволяет следить за некоторыми физическими параметрами отгоняемых паров азеотропной смеси, в частности, за их температурой кипения.

Как известно, протекание реакции поликонденсации в большинстве случаев, сопровождается отгонкой азеотропных смесей, состав которых непрерывно меняется. При этом происходит, симбатное изменение физических параметров азеотропной смеси. Не трудно догадаться, что наступление постоянства отслеживаемых физических параметров отгоняемых паров азеотропной смеси, говорит о завершении реакции поликонденсации. При этом, способ позволяет останавливать реакцию поликонденсации, не доводя до того момента, когда получается гипервязкий высокомолекулярный полимер.

Использованный в работе новый прием - разбавление реакционной смеси отогнанным в ходе получения АСПЭСК смесью растворителя и воды, упрощает стадию выделения сополимера, экономит органический растворитель, удешевляет стоимость конечного продукта, и улучшает очистку АСПЭСК от примесей ионного характера. И самое главное – дает возможность более точно следить за степенью завершенности реакции поликонденсации.

Разработанная методика по синтезу новых АСПЭСК является более информативной и простой по механизму реализации, упрощает выделение и очистку конечных продуктов.

Синтезированные в работе ароматические сополиэфирэфиркетоны представляют прикладной интерес для получения изделий специального назначения методами аддитивных технологий. Проводить процессы сополиконденсации можно как поэтапной, так и одновременной загрузкой реагентов, что в свою очередь определяется стоящими перед исследователями задачами.

УДК 544.6.076.328.3+ 615.46

ПОЛИМЕРНЫЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОСТИМУЛЯЦИИ КЛЕТОЧНОГО РОСТА

Шульгин А.В., Москалюк О.А.
Балтийский федеральный университет им. И. Канта
E-mail: Ashulgin@kantiana.ru

Ключевые слова: электростимуляция, электроды, композитные материалы, полимеры, нервные сигналы, регенерация тканей.

Электростимуляция в сочетании с электропроводящими матриксами способствует усилению клеточной адгезии и пролиферации нейронных клеток. Механизм передачи сигналов между нервными клетками неразрывно связан с пространственно-временными колебаниями концентраций ионов, которые модулируются нейромедиаторами. Ключевые свойства материала – это биосовместимость и смешанный тип проводимости для преобразования тока ионного в электронный.

Для взаимодействия нейронов требуются электроды, обеспечивающие выборочную запись и стимуляцию одиночных или множественных нейронных клеток. Для этого в современной практике разрабатываются минимально инвазивные и биосовместимые электроды из полимерных композитов.

В данной работе был проведен анализ современной научной литературы в области разработки электропроводящих полимерных композитов для стимуляции клеточного роста. Большинство известных электродов представляют собой матрицы из нескольких металлических микроэлектродов, закрепленных на биосовместимой полимерной основе (обычно полисилоксановой, полиимидной или париленовой). Такие устройства, обладая высокой гибкостью, даже могут быть установлены на различные участки нервных тканей, вызывая при этом минимальный воспалительный ответ. К недостаткам таких электродов можно отнести применение материалов, которые обладают достаточно высокой жесткостью, что обуславливает достаточную жесткость самой конструкции, которая, в свою очередь, при контакте с подвижными тканями (например, мышечными или тканями спинного мозга) приводит к микротравмам, потере контакта или выходу электрода из строя.

Исследователи в качестве перспективного направления выделяют изготовление мягких электродов на основе проводящих полимерных композитов, физико-механические свойства которых ближе к таковым свойствам тканей организма (в частности, по модулю упругости (модулю Юнга). Проводящие пути в такого рода мягких электродах формируются на основе углеродсодержащих паст. Использование серебросодержащих паст встречается гораздо реже. Скорее всего это связано со стоимостными и технологическими сложностями использования данных паст.

Еще одним из перспективных направлений разработки материалов для электростимуляции клеточного роста является создание проводящих 3D-структур на основе полимерных композитов, которые напоминают внеклеточный матрикс. Такие матриксы позволяют реализовывать 3D-культивирование клеток и регенерацию тканей. Кроме того, учеными отмечается улучшенная биосовместимость, динамические механические свойства и биохимические функции в нервном взаимодействии, способствуя дифференцировке клеток и организации тканей.

Таким образом, биосовместимость вкупе со смешанным типом проводимости делают полимерные электропроводящие композиты одним из наиболее интересных материалов для соединения электроники с органическими тканями, включая матрицы микроэлектродов, нейронные манжетные электроды, биосенсоры. Использование 3D-каркасов на основе проводящих полимерных композитов позволяет достичь более эффективной регенерации тканей.

Благодарность
Данное исследование было поддержано из средств программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» БФУ им. И. Канта.

УДК 54.03

СИНТЕЗ, МОДИФИКАЦИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ДИЦИАНОПРОИЗВОДНЫХ СТИЛЬБЕНА И ФЕНАНТРЕНА

Якиманский А.А.[1], Каскевич К.И.[1], Чулкова Т.Г.[1], Неумолотов Н.К.[2], Воинова В.В.[2], Баженов А.С.[1,3], Жданов А.П.[2], Якиманский А.В.[1]

[1] Институт высокомолекулярных соединений РАН

[2] Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН

[3] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

e-mail: yakimanskii@gmail.com

Ключевые слова: 2,3-диарилфумародинитрилы, 9,10-дицианофенантрены, люминесценция, ОСИД, *клозо*-декаборатные кластеры.

Органические соединения и материалы, проявляющие люминесцентные свойства, представляют значительный интерес и имеют широкий круг применения. Они активно используются в органических светоизлучающих диодах (ОСИД), хемосенсорах, как люминесцентные покрытия и красители.

Наличие функциональных групп, обладающих в определенных условиях хорошей реакционной способностью, позволяет модифицировать получаемые материалы и настраивать их люминесцентные свойства, а также создавать системы, способные менять свои светоизлучающие характеристики под действием специфичных внешних факторов. Последнее, при условии достаточной чувствительности и селективности, открывает возможность для использования подобных соединений и материалов в хемосенсорных устройствах.

Дицианопроизводные стильбена и фенантрена представляют собой группу органических соединений, обладающих упомянутым выше потенциалом. Наличие сопряженной системы, электрон-акцепторных циано групп, возможность функционализации ароматических колец и, в частности, введения удобных уходящих групп, делает эти соединения крайне интересными для изучения, модификации и дальнейшего применения при создании полимерных π-сопряженных ароматических систем.

В данной работе мы получили ряд производных 2,3-дицианостильбена и 9,10-дицианофенантрена, изучили их люминесцентные свойства и возможность их модификации *клозо*-декаборатными кластерами. Мы также проверили возможность получения и модификации сополифлуоренов с участием дибром-замещенных дицианостильбенов и фенантренов в реакции поликонденсации по Сузуки.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-43-00060).

УДК 677.027.625.162: 678.046.76

КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ПРИДАНИЯ ТЕРМО- И ОГНЕСТОЙКОСТИ МАТЕРИАЛАМ ИЗ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Яковлев С.А., Дянкова Т.Ю.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
E-mail: sergey.yakovlev.30.08.2001@mail.ru

Ключевые слова: полиамидные тканые изделия, кислотные красители, огнестойкость.

Повышение уровня огнезащищённости материалов и изделий из традиционных видов сырья является актуальной проблемой при создании защитой одежды, интерьерных материалов, общественных зданий и транспортных средств. Настоящее исследование посвящено изучение возможности получение тканых изделий из полиамидных (ПА) волокон, отвечающих требованиям по уровню огне- и термостойкости.

В качестве объектов рассмотрены образцы ленты-застёжки, включающие мононити найлон 6 300D/12F, 80 кр/м и найлон 66 монофиламент 0,22 мм.

Придание термопластичным ПА волокнистым материалам повышенного уровня огнезащищённости, с нашей точки зрения, может достигаться на различных этапах переработки сырья в условиях текстильного отделочного производства, в том числе в процессах подготовки материалов к колорированию, крашения и заключительной отделки.

Эффективность процесса крашения ПА материалов кислотными красителями определяется качеством операции их подготовки, которая включает отварку и термическую стабилизацию. Определены составы экстрактов образцов компонентов ленты-застёжки, предварительно отваренных в присутствии смесей ПАВ и однозамещенного фосфата и фосфата аммония по периодическому и непрерывному режимам. Установлено, что периодический метод подготовки, по сравнению с непрерывным, способствует более полному удалению замасливателя и других примесей, что проявляется в широкой полосе поглощения спектра в диапазоне от 200 до 400 нм.

Исследование процесса отварки лент по периодическому и непрерывному режимам показала эффективность использования составов на основе фосфатов аммония.

Следующим этапом производства ленты-застёжки является окрашивание с использование кислотных красителей. Нами предложено использование в качестве кислотного агента фосфорной кислоты в количестве 4 % от массы волокна в композиции с выравнивающим агентом Na_3PO_4 10 % от массы волокна и последующими операциями промывки в водном растворе фосфата натрия (5 г/л), и сушки на воздухе при комнатной температуре. Полученные результаты оценки качества крашения ПА образцов кислотными красителями оливковой Ж и найлосет синий Е-2RF-0,050% свидетельствуют о равномерности и устойчивости окрасок к стирке обоих слоёв ленты-застёжки. Замена в рецептуре уксусной кислоты на фосфорную приводит к изменениям физико-механических характеристик мононитей в составе ленты. Существенных изменений разрывной нагрузки мононитей найлон 6 и найлон 66 не наблюдалось по сравнению с уровнем показателей для исходных необработанных нитей. Значение удельного относительного удлинения при разрыве повышались во всех случаях в среднем в 1,5-2,0 раза независимо от линейно плотности мононитей. Проверка соответствия диаметра обработанных мононитей требованиям производилось с использованием микроскопа МИКМЕД-6 путем определения диаметра поперечных срезов исходных и обработанных нитей. Для повышения воспроизводимости результатов измерений предложен способ подготовки образцов с применением камер Горяева и Фукс-Розенталя, которые представляют собой стеклянные подставки с заглублениями на 0,1 мм в камере Горяева и на 0,2 мм в камере Фукс-Розенталя. На нижнем основании оптически прозрачной камеры нанесены градуировочные сетки. Для минимизации погрешности измерений размеров микрочастиц нами предложено помещать исследуемые объекты в камеры таким образом, чтобы сетка камеры размещалась над исследуемым объектом и совпадала с поверхностью частицы. При подготовке объектов образцы мононитей размещали на липкой части ленты скотч и формировали рулон путем навивания ленты с зафиксированными образцами вокруг прозрачной пластиковой трубки. Полученный рулон разрезали в поперечном направлении с шагом 0,1-0,2 мм, помещали на предметное стекло под окуляром микроскопа и покрывали камерой с нанесенной сеткой. Снимки поперечного внешнего вида окрашенных образцов показали отсутствие изменений по толщине мононитей в процессах их подготовки, крашения и отделки. Анализ результатов определения времени затухания окрашенных образцов (ГОСТ Р 53294, ГОСТ Р 50810, Кодекс ПИО 2010, Часть 7) показал, что введение антипиренов в составы красильных ванн способствуют повышению показателя огнезащищенности в 3 раза.

Показатели устойчивости к термическому окислению окрашенных образцов изделий после отделки в присутствии антипирена по данным ТГА соответствуют предъявляемым требованиям об отсутствии тления после вынесения из пламени горелки.

УДК 544

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ АГРЕССИВНЫХ ФАКТОРОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Якубова Л.Ю., Дмитриенко А.О., Подзорова М. В., Селезнева Л.Д.
ФГБОУ ВО «Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова»
E-mail: lara.yakubova.02@list.ru

Ключевые слова: полилактид, полибутиленадипаттерефталат, смеси полимеров, рентгенодифракционное исследование, фотодеградация.

Хорошо известно, что полимеры могут разлагаться под воздействием ультрафиолетового излучения в присутствии воздуха, и возникает вопрос, ускоряет ли добавление наполнителя окислительные процессы. Рассматривая различные биоразлагаемые полимеры можно отметит полилактид (ПЛА), но поскольку ПЛА обладает высокой хрупкостью, он непригоден для изготовления гибких полимерных изделий. Существует несколько способов устранения данного недостатка ПЛА, одним из которых является смешивание с другими полимерами, например, полибутиленадипаттерефталатом.

В процессе изучения композиций использовались такие методы исследования, как дифференциальная сканирующая калориметрия, ИК-спектроскопия, рентгенодифракционное исследование. В качестве исследуемых объектов использовались пленочные образцы смесей ПЛА/ПБАТ. Содержание ПБАТ составляло 0, 10, 20, 30 мас. %. Для оценки подверженности фотоокислительной деструкции исследуемые образцы облучали ультрафиолетом длиной волны $\lambda = 254$ нм в течение 100 часов.

Одним из важнейших структурных параметров, определяющих физико-химические свойства полимерной композиции на основе кристаллизующихся полимеров, является структура кристаллических областей. Поэтому важным вопросом, связанным с созданием биодеградируемых композиционных материалов с прогнозируемыми свойствами, является вопрос о том, какие факторы позволяют управлять формированием структурных параметров. Говоря про высококристаллические полимеры, в частности, полилактид, в работе было установлено, что на дифрактограммах отмечались четкие рефлексы, относящиеся к различным типам кристаллических образований (рисунок 1). После действия УФ-излучения в течение 100 ч интенсивность пика $2\theta=16.7$ значительно снижается, что свидетельствует о разрушении кристаллической структуры ПЛА.

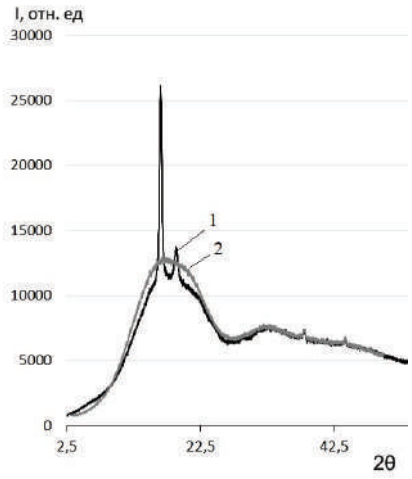


Рисунок 1. Дифрактограммы 100ПЛА до (1) и после (2) УФ-излучения (λ=254 нм) в течение 100 часов

В исследовании отмечается изменение на ИК-спектрах функциональных групп, особенно у полилактида, что свидетельствует о разрушении материала. А также происходит снижение интенсивности полосы 728 $см^{-1}$, что свидетельствует о начале разрушения ПБАТ. Методом ДСК установлено, что при увеличении содержания ПБАТ теплофизические показатели материалов изменяются меньше. Показано, что присутствие ПБАТ в матрице ПЛА не изменяет сам механизм фотодеструкции, но сдерживает процесс.

Благодарность
Результаты исследования получены в рамках гранта Президента Российской Федерации на государственную поддержку молодых российских ученых – кандидатов наук № МК-3240.2022.1.3 «Использование свёрточных нейронных сетей для решения практических задач порошковой рентгеновской дифракции».

УДК: 771.523.4

ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ СТАТИСТИЧЕСКИЕ ПОЛИАРИЛЕНЭФИРСУЛЬФИДСУЛЬФОНЫ

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

[1]Ингушский государственный университет

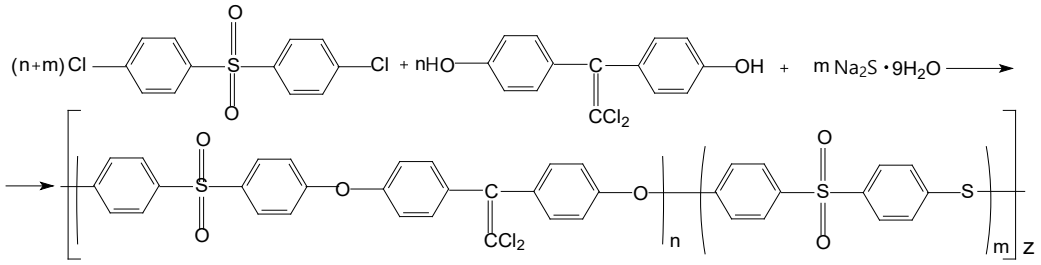
[2]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

E-mail: mira86@mail.ru

Ключевые слова: полиариленсульфидсульфон, температура стеклования, бисфенол С-2.

В работе ипредставлены полиариленэфирсульфидсульфоны, полученные на основе бисфенола С-2 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена.

Синтез сополиэфирсульфидсульфоноов (ПЭСС) с различным соотношением звеньев полиэфирсульфона и полифениленсульфонсульфида проводили высокотемпературной поликонденсацией по реакции нуклеофильного замещения в среде N,N-диметилацетамида (ДММА) и использованием карбоната калия в качестве щелочного агента при температуре кипения ДММА (165-1670 С) по общей схеме:



Наличие двух атомов хлора в мономерном звене позволяет получать полимеры с высокой огнестойкостью, наличие двойной связи дает возможность проводить постполиконденсацию при определенных температурах, а также возможность сшивания полимер в месте раскрытия двойной связи.

Одним из универсальных и удобных методов первичной оценки горючести полимерных материалов является кислородный индекс (КИ). Для оценки огнестойкости полученных полимерных материалов также был определен КИ, который характеризует минимальное содержание кислорода в системе кислорода с азотом, обеспечивающее горение полимеров (ГОСТ 12.1.044-89).

Для вычисления кислородного индекса полученных ПЭСС различного строения, кроме экспериментального определения КИ, мы воспользовались корреляционным уравнением, найденным ранее другими авторами путем математической обработки экспериментальных результатов с применением метода наименьших квадратов для ароматических полиэфиров, содержащих дихлорэтиленовые группы >C=CCl_2-группы:

$$КИ = 29,5+12,2X$$

где X – мольные доли >C=CCl_2-содержащего компонента.

Отклонение вычисленных по уравнению значении КИ от экспериментальных данных не превышает 5-7 %, что позволяет с хорошей точностью использовать данное корреляционное уравнение для оценки огнестойкости полимеров, содержащих >C=CCl_2-группировки.

Таблица 1. Значения кислородного индекса ПЭСС на основе бисфенола С-2

ПЭСС	Содержание			
	-Cl, % масс.	>C=CCl_2, моль	$КИ_{эксп.}$ %	$КИ_{расч.}$ %
ПЭС-С-2	14,314	1	42,0	41,7
Стат-ПЭСС-10-С-2	13,558	0,9	39,5	40,48
Стат-ПЭСС-30-С-2	11,782	0,7	38,0	38,04
Стат-ПЭСС-50-С-2	9,535	0,5	36,0	35,6
Стат-ПЭСС-70-С-2	6,597	0,3	32,0	33,16
Стат-ПЭСС-90-С-2	2,597	0,1	30,0	30,72

Для стат-ПЭСС, как и следовало ожидать, КИ уменьшается с увеличением содержания сульфидсульфоновых звеньев. Однако, даже при максимальном содержании сульфидсульфоновых звеньев значение КИ больше 30%, что позволяет отнести их к трудно горючим полимерным материалам.

УДК: 771.523.4

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СТАТИСТИЧЕСКИХ ПОЛИАРИЛЕНЭФИРСУЛЬФИДСУЛЬФОНОВ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ БИСФЕНОЛОВ

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

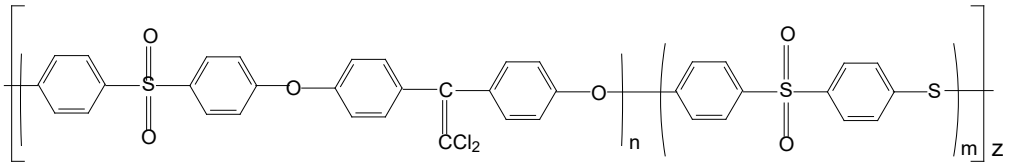
[1]Ингушский государственный университет

[2]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

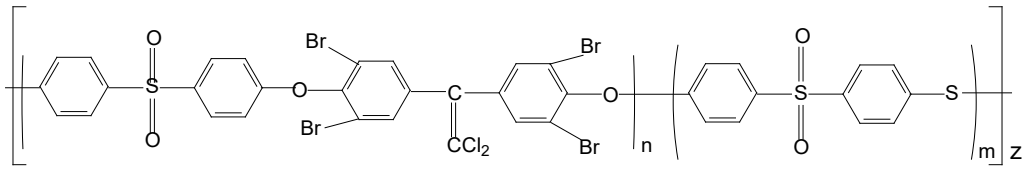
E-mail :mira86@mail.ru

Ключевые слова: полиариленэфирсульфидсульфон, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилен, 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилен, ИК-спектроскопия.

Для получения полиариленэфирсульфидсульфонов различного строения в работе использованы бисфенолы 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилен (бисфенол С-2) и 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилен (бисфенол ТБС-2). В данных мономерах в структуре заложены определенные свойства, в частности, наличие двух атомов хлора предполагает получение полимеров на их основе с высокой огнестойкостью, наличие двойной связи – возможность провести дополиконденсацию при определенной температуре, а также возможность осуществить сшивку полимера по месту раскрытия двойной связи. Это приводит, как было неоднократно доказано, к повышению многих эксплуатационных свойств – теплостойкости, термостойкости, механических характеристик. Получены два ряда статистических полиариленэфирсульфидсульфонов:



стат-ПЭСС-Х-С-2



стат-ПЭСС-Х-ТБС-2

где Х – массовое содержание полиэфирсульфонового звена.

Состав и строение полученных ПЭСС подтверждены методами ИК-спектроскопии, элементного анализа, рентгенофазового анализа.

В ИК-спектрах полимеров присутствуют полосы поглощения, соответствующие простой (920-940 $см^{-1}$) и сложной (1200-1250, 1735, 1740 $см^{-1}$) эфирным связям, группе $>C=CCl_2$ (980 $см^{-1}$), сульфонильным группам (560-570, 1150-1170, 1290, 1300, 1320 $см^{-1}$), Ar-Br (500-600 $см^{-1}$), что свидетельствует об образовании полимеров заданной структуры.

Данные рентгенофазового анализа показали, что полученные полимеры имеют аморфную структуру. ПЭСС, содержащий 70% моль полисульфонсульфидного блока имеет небольшие включения кристаллической фазы.

Дифференциальные кривые турбидиметрического титрования показали образование сополимеров, а не смеси гомополимеров.

Свойства полимеров определяются химическим составом, соотношением основных групп в макроцепи, в блок-сополимерах – соотношением и длиной блоков. Для ПЭСС основные свойства будут определяться соотношением сульфоновых ($-SO_2-$) и сульфидных (-S-) групп. Также на свойства ПЭСС будут оказывать влияние наличие в макроцепи дихлорэтиленовых групп и атома брома в случае использования бисфенола ТБС-2. Изменение соотношения сульфоновых и сульфидных групп позволяет целенаправленно изменять их технологические и эксплуатационные характеристики.

Таким образом, методом высокотемпературной поликонденсации синтезированы статистические полиэфирсульфидсульфоновые полимеры с различные соотношением сульфоновых и сульфидных групп и изучены некоторые их свойства.

УДК 678.7-13;53.091

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА ПРОВОДИМОСТЬ УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ.

Зюзин А.М., Янцен Н.В., Карпеев А.А., Игонченкова К.Е.
Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева
E-mail: nkyancen@yandex.ru

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

Способность полимерных композитов, содержащих ТУ изменять электрическое сопротивление в результате деформации открывает новые возможности применения таких материалов, например, в качестве датчиков внутренних механических напряжений и индикаторов повреждений. Целью работы являлось исследование влияние деформации растяжения на удельное объемное сопротивление полимерных композитов на основе матрицы из этиленвинилацетата. В качестве наполнителя, обеспечивающего электропроводность использовался технический углерод (ТУ), содержание которого варьировалось от 10 до 35 мас.%.

Сначала на лабораторном экструдере EX30 получали образцы композитов в виде гранул. Причем, часть образцов после получения выдерживалась в течение 30 минут в расплаве дикумил пероксида при температуре 55°С. Затем путем прессования изготавливали пластины толщиной 2 мм. Образцы имеющие размеры 2x3x70мм закреплялись в специальный держатель установки, которая позволяла изменять величину нагрузки в широком диапазоне значений. Значение удельного сопротивления рассчитывали по величине сопротивления R, длине l и площади поперечного сечения S образца.

Как следует из результатов исследований, на прямых зависимостях ρ от величины относительной деформации наблюдается два ярко выраженных участка.

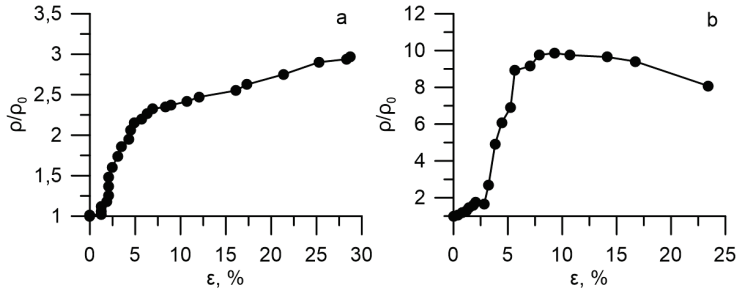


Рисунок 1. Зависимость удельного сопротивления от относительного удлинения для композитов, насыщенных пероксидом с содержанием ТУ: a – C = 35%, b – C = 25%

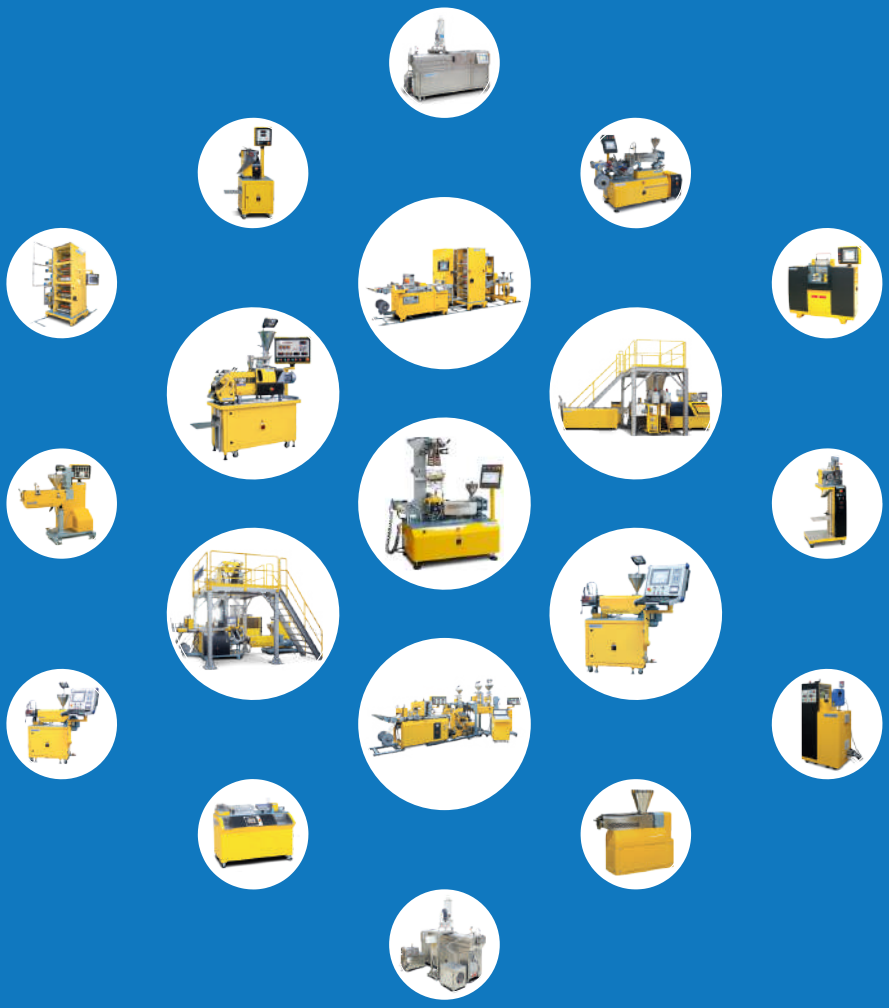
В области малых деформаций (до ~ 7%) для всех концентраций технического углерода вначале наблюдается участок резкого возрастания удельного сопротивления. При дальнейшем увеличении деформации для композитов с высокой концентрацией ТУ (30% и 35%) происходит снижение скорости возрастания удельного сопротивления (рис.1, a). Уменьшение концентрации ТУ приводит к тому, что угловой коэффициент на втором участке уменьшается и при C = 25% и менее, меняет знак с положительного на отрицательный (рис.1, b). Подобная трансформация зависимостей происходила как в исходных образцах, так и в образцах, насыщенных пероксидом.

Обнаруженные особенности зависимости удельного сопротивления от величины деформации можно объяснить следующим. На начальном участке деформации происходит разрыв токопроводящих цепочек, образованных частицами ТУ, что приводит к резкому росту удельного сопротивления. При дальнейшем росте деформации в материале могут протекать процессы другого характера. При растяжении площадь поперечного сечения образца уменьшается, в результате чего повышается плотность вытянутых макромолекул, что сопровождается также и повышением твердости композита. Ориентирование макромолекул при этом способствует образованию новых проводящих цепей путем замыкания случайно ориентированных в пространстве углеродных цепочек.

При этом, в случае малой концентрации ТУ растяжение образца способствует ориентировке кластеров частиц технического углерода, что приводит к их сближениям, перестройке токопроводящей структуры и образованию новых проводящих цепей. Этим объясняется наличие участка с отрицательным угловым коэффициентом на зависимости ρ от величины деформации. Для композитов с большой концентрацией ТУ при деформации растяжения относительная вероятность ориентации кластеров ТУ и образования новых продольных цепей становится меньше. В этом случае преобладает процесс разрушения проводящей системы в результате разрыва продольных проводящих цепей, наиболее интенсивно происходящий на начальном участке, и замедляющийся при достижении определенной величины деформации.

САЙНТИФИК

МИКИТАЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ



Мы - компания **Сайнтифик**.

С 2009 года мы разрабатываем комплексные решения для производственных и научных лабораторий.

Обладая высокой компетенцией и обширным опытом, мы **не понаслышке** знакомы с химией и технологией переработки полимеров.

Наши усилия направлены на то, чтобы вы могли **свободно и без ограничений** заниматься исследованиями, развивать свои идеи и достигать новых научных прорывов. А мы обеспечим вас современным и высокотехнологичным оборудованием.

ScienTific

Новые полимерные композиционные материалы
Микитаевские чтения

SNTF.RU

INTEGRA
PHOTONICS
DATATECH
BIOTECH
PROFTECH

ГК «Интегра»

ГК «Интегра» – надежный поставщик в сфере научных исследований и оснащения диагностических лабораторий.

Мы предлагаем широкий ассортимент продукции для химического синтеза.
От реагентов и стекла до специализированного оборудования и приборов.

inbiotech.ru
info@inbiotech.ru
8 800 500 88 29

МЕЛИТЭК ТЕСТИНГ

ПРЕМИАЛЬНЫЙ КЛАСС | СЕРВИСНЫЙ ЦЕНТР В РОССИИ | УНИКАЛЬНЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ | КОРОТКИЕ СРОКИ ПОСТАВКИ

научное оборудование из дружественных стран

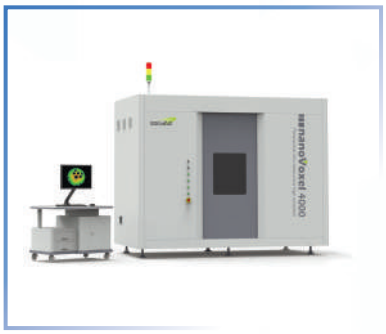
ПРОФИЛЬ КОМПАНИИ

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

ООО «Мелитэк Тестинг» — крупнейший поставщик исследовательского оборудования и сервисных услуг. Основным направлением деятельности компании является комплексное решение задач производственных и исследовательских организаций в области материаловедения, химического и фазового анализа, а также физико-механических испытаний.

АНАЛИЗАТОРЫ ХИМИЧЕСКОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ

- портативные спектрометры;
- рентгенофлоуресцентные спектрометры для микроанализа;
- рентгенофлуоресцентные спектрометры;
- рентгеновские дифрактометры;
- оптико-эмиссионные спектрометры;
- CS/ONH анализаторы;
- оптическая и масс-спектроскопия;
- УФ-ВИД спектрофотометры;
- ИК-Фурье и Раман спектрометры.

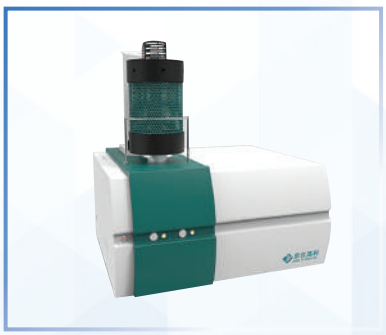


ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ И ПРОМЫШЛЕННЫЕ ТОМОГРАФЫ

- системы микротомографии;
- системы промышленной томографии;
- системы томографии для кернов;
- системы томографии для печатных плат;
- мобильная система компьютерной томографии.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ МЕХАНИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ

- машины для статических и динамических испытаний;
- маятниковые копры;
- высокочастотные (резонансные) испытательные системы;
- специализированные системы;
- модернизация испытательной техники.



ТЕРМОАНАЛИЗ И РЕОЛОГИЯ

- термогравиметрические анализаторы;
- дифференциальные сканирующие калориметры;
- совмещенные ТГА-ДСК-анализаторы;
- дилатометры;
- анализаторы теплопроводности.

ТВЕРДОМЕРЫ

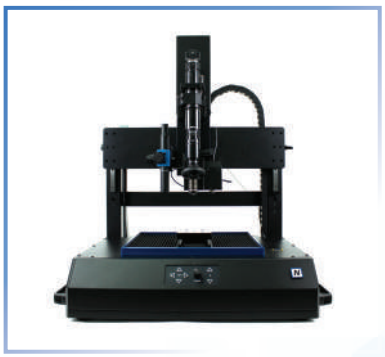
- микротвердомеры;
- твердомеры по Виккерсу;
- твердомеры по Роквеллу;
- твердомеры по Бринеллю;
- специальные решения на заказ;
- интеграция в промышленную линию.

ЭЛЕКТРОННЫЕ МИКРОСКОПЫ

- настольные сканирующие электронные микроскопы;
- сканирующие электронные микроскопы;
- двулучевые системы;
- просвечивающие электронные микроскопы;
- дополнительное оборудование.

МИКРОСКОПЫ ДЛЯ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

- стереомикроскопы;
- прямые микроскопы;
- инвертированные микроскопы;
- инспекционные микроскопы;
- поляризационные микроскопы;
- измерительные микроскопы;
- системы анализа изображений;
- цифровые камеры и программное обеспечение.



ФИЗИКА ПОВЕРХНОСТИ

- нанотвердомеры и скрэтч-тестеры;
- трибометры;
- профилометры;
- толщиномер покрытий;
- аксессуары.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОБОПОДГОТОВКИ

- отрезные станки;
- оборудование для заливки и запрессовки;
- шлифовально-полировальные станки;
- электролитическая подготовка;
- расходные материалы.

МЕЛИТЭК ТЕСТИНГ

www.melytec-testing.ru

Москва
info@melytec.ru
+7 (495) 781-07-85

Санкт-Петербург
infospb@melytec.ru
+7 (812) 380-84-85

Екатеринбург
infoural@melytec.ru
+7 (343) 287-12-85

Таллин
info@melytec.ee
+372 (5) 620-32-81

Усть-Каменогорск
infokz@melytec.ru
+7 (723) 241-34-18

Дата вёрстки: 01.06.2023
Подписано в печать: 00.00.2023

СОДЕРЖАНИЕ

Абдикаримов М.Н., Тургумбаева Р.Х., Саматов И.Б. Термический анализ нефтебитуминозных пород месторождения Беке	3
Гаджизаде С.М., Абдуллаева Н.Р., Расулов Ч.К., Аббасов В.М. Современные направления модификации фенолформальдегидных смол	4
Абрамов А.А., Окишева М.К., Цыганков П.Ю. Исследование структуры и свойств гетерофазной системы для реализации процесса экструзионной 3D-печати вязкими "чернилами"	5
Абукаев А.Ф., Горбунова М.А., Иванов Д.А., Анохин Д.В. Анализ морфологии и фазового состава сферолитов мультиблочных термопластичных полиуретанов и их смесей	6
Абукаев А.Ф., Аххямова А.Ф., Мельников А.П., Комов Е.В., Рулев И.И., Иванов Д.А. Перспективы совмещения методов сверхбыстрой калориметрии на чипе и спектроскопии комбинационного рассеяния	7
Абушахманова З.Р., Масталыгина Е.Е., Пантюхов П.В., Попов А.А. Влияние фазовой структуры полимерных композитов на основе полиэфиров и полиолефинов на механические свойства и биоразлагаемость	8
Авдеев М.М., Авдонин В.В., Шибаев А.В., Исламов А.Х., Козлов С.В., Филиппова О.Е. Сетки червеобразных полимерподобных мицелл нового близнецового катионного поверхностно-активного вещества	9
Авдеев М.М., Шибаев А.В., Маслаков К.И., Дворяк С.В., Локшин Б.В., Горшкова Ю.Е., Тропин Т.В., Филиппова О.Е. Синтез полимерных щёток методом “grafting through”: анализ структуры и потенциальные сферы применения	10
Авдеев Н.Д., Шляпцева М.Д., Наумова Ю.А., Люсова Л.Р. Методологические основы оценки адгезионных свойств дорожных битумов и полимерно-битумных материалов	11
Аджиева О.А., Денисова Ю.И., Финько А.В., Кудрявцев Я.В. Метатезисная полимеризация сложных эфиров на основе 5-сукцинилциклооктена	12
Кузнецов И.Е., Теплякова М.М., Заморецков Д.С., Живчикова А.Н., Лолаева А.В., Фурасова А.Д., Сагдуллина Д.К., Аккуратов А.В. Новые сопряженные полимеры на основе тиазолотиазола и бензодитиофена как дырочно-транспортные материалы для перовскитных солнечных батарей с кпд 19%	13
Александрова В.А., Футорянская А.М., Садыкова В.С. Нанокомпозиты на основе сукцинил хитозана, содержащие наночастицы серебра, и их антимикробная активность	14
Евсеев А.К., Матсон С.М., Алентьев А.Ю., Журавель С.В., Боровкова Н.В., Горончаровская И.В., Белов Н.А., Макаров М.С., Сторожева М.В., Пономарев И.Н. Биосовместимость перспективных высокопроницаемых полимеров для ЭКМО	15
Алентьев А.Ю., Сырцова Д.А., Пономарев И.И., Волкова Ю.А., Никифоров Р.Ю., Белов Н.А. ПНБИ как материалы для высокотемпературного мембранного разделения водород-содержащих смесей	16
Алентьев Д.А., Бермешев М.В. Мембраны на основе полинорборненов с кислородсодержащими заместителями: взаимосвязь "структура - свойства"	17
Алиев Г.Ш., Томс Р.В., Гервальд А.Ю. Гетерофазная полимеризация стирола в присутсвии поверхностно-активных сомономеров	18
Алиева С.Б. Поливинилиденфторидная мембрана на основе терморасширенного графита	19
Алиханова О.Л., Сербин А.В. Композиционно рациональный синтез противовирусных ингибиторов на стыке химии нефти, природных и высокомолекулярных соединений	20
Алфёров Д.Л., Лебедева А.А., Воронцов М.А., Рыбян А.А., Биличенко Ю.В., Чистяков Е.М. Новые фосфоразотистые модификаторы для горячего отверждения эпоксидных смол	21
Анисимов Р.А., Ломова М.В., Садовников А.В., Шушунова Н.А., Демина П.А., Абалымов А.А. Исследование равномерного распеделения композитных носителейв клеточных сфероидах: от моделей к инъекционным системам	22
Анохин Е.В., Королёв С.В., Седуш Н.Г. Биоразлагаемые сополимеры L-лактида с ε-капролактоном: синтез и свойства	23
Анохина Т.С., Разлатая Д.А., Грушевенко Е.А., Балынин А.В., Юшкин А.А. Нанофильтрационные мембраны на основе природных полимеров для удаления антибиотиков из сточных вод	24
Кульков А.А., Антипов Ю.В., Конкина Г.Г., Пурина А.Н. Пути снижения влагопроницаемости изделий из ПКМ	25
Антипова К.Г., Крупнин А.Е., Крашенинников С.В., Пацаев Т.Д., Храмцова Е.А., Григорьев Т.Е. Биосовместимые материалы на основе природных и синтетических материалов с регулируемыми механическими свойствами	26
Ардабьевская С.Н., Чамкина Е.С., Краснова И.Ю., Сухова Е.А., Миленин С.А., Бакиров А.В., Серенко О.А., Шифрина З.Б., Музафаров А.М. Синтез и свойства гибридных дендримеров на основе карбоксиланового ядра и ароматической оболочки	27
Арзуманова Н.Б., Кахраманов Н.Т. Использование агроотхода - скорлупы арахиса в качестве наполнителя в полимерных композитах на основе полиэтилена низкой плотности	28

Аристова В.А., Безлепкина К.А., Клокова К.С., Ардабьевская С.Н., Черкаев Г.В., Дроздов Ф.В., Миленин С.А., Музафаров А.М. Получение функциональных органоалкоксисиланов по реакции Cuaac без использования растворителей - мономеров для синтеза полимеров различной структуры	29
Астафьева С.А., Лебедева Е.А., Корнилицина Е.В., Трухинов Д.К., Истомина Т.С., Князев Н.С., Малкин А.И., Чечеткин В.А., Коротков А.Н. Оценка эффективности электромагнитного экранирования полимерных композитов на основе магнетита и углеродного волокна. Механические и теплофизические характеристики	30
Атамас К.А., Горбунова И.Ю., Полунин С.В., Корохин Р.А., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н. Влияние термопластичного модификатора н свой ства углепластика на основе эпоксидного олигомера	31
Ахкямова А.Ф., Абукаев А.Ф., Комов Е.В., Мельников А.П., Рулев И.И., Иванов Д.А. Перспективы развития метода нанокалориметрии	32
Ахкямова А.Ф., Комов Е.В., Мельников А.П., Рулев И.И., Иванов Д.А. Применение методов рамановской микроскопии в сочетании со сверхбыстрой калориметрией на чипе для изучения процессов полиморфных превращений фармацевтических препаратов	33
Ахметова А.И., Попова Е.В., Тихомирова В.Е., Яминский И.В. Сканирующая зондовая микроскопия в исследовании биополимеров	34
Писарев П.В., Ахунзянова К.А. Экспериментальные исследования акустической эффективности ЗПК с разновысотным сотовым заполнителем в канале с потоком	35
Ачох А.Р., Мельников С.С., Бондарев Д.А. Электрохимические свойства сульфированного политетрафторэтилена допированного сверхизветвленным фосфорилированным полимером Boltorn H20	36
Базарова В.Е., Соколова Л.В. Влияние стеариновой кислоты на структуру наноорганизации каучуков	37
Базиев И.М., Молова З.В., Борукаев Т.А. Получение полимера окислительной полимеризацией бензилиденфенилендиамина в серной кислоте	38
Байков Д.В., Звягина Д.В., Маркова М.А., Лютова Ж.Б. Новые производные фуллерена С60 с полиэтиленгликолем и фолиевой кислотой	39
Баканов К.К., Ардабьевская С.Н., Клокова К.С., Безлепкина К.А., Бузин А.И., Костров С.А., Миленин С.А., Крамаренко Е.Ю., Музафаров А.М. Получение полисилоксанов с уретановыми фрагментами по механизму азид-алкинового циклоприсоединения	40
Шахмурзова К.Т., Байказиев А.Э., Балагова М.З., Мамхегов Р.М., Курданова Ж.И., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю. Влияние комплексных катализаторов на процесс поликонденсации полиэтилентерефталата	41
Балашов М.С., Томс Р.В., Гервальд А.Ю. Получение полистирольных гранул для SLS-печати суспензионной полимеризацией	42
Балынин А.В., Ефимов М.Н., Небесская А.П., Шворобей Ю.В., Юшкин А.А. Получение ультрафильтрационных мембран из полиакрилонитрила с использованием ацетона как сорастворителя	43
Грушевенко Е.А., Рохманка Т.Н., Балынин А.В., Голубев Г.С., Борисов И.Л. Сополимер политрифторэтилакрилата и полидецилметилсилоксана для разделения АБЭ-ферментационной смеси	44
Литвинова В.И., Головахин В.В., Лапекин Н.И., Латыпова А.Р., Баннов А.Г. Композиты на базе полимеров и углеродных наноматериалов для газовой сенсорики	45
Баранова К.С., Голубев А.А. Получение УФ-отверждаемых алкидно-силоксановых пленкообразующих материалов	46
Шелгаев В.Н., Барокова Е.Б. К вопросу об эмпирических константах, характеризующих термостойкость полимерных материалов	47
Шелгаев В.Н., Барокова Е.Б. Условия прохождения твердофазной термической циклодегидратации полиамидокислоты при синтезе полиимидов с позиции термодинамики открытых систем	48
Бартенева Е.С., Ефанов К.С., Грехнёва Е.В., Брескин К.А. Моделирование структуры комплекса включения нимесулида в полость γ-циклодекстрина	49
Барышева А.В., Суворов С.С., Воротынцев А.В., Куликов А.Д., Докин Е.С., Занозин И.Д. Получение оксинитрида кремния из неорганического полисилазана	50
Башкова Е.В., Ершова Т.О., Анисимов А.А., Темников М.Н., Щеголихина О.И., Музафаров А.М. Лестничные полифенилсилсесквиоксаны: оптимизация синтеза, особенности структуры и свойства	51
Скаков М.К., Баяндинова М.Б., Очередько И.А., Туякбаев Б.Т. Влияние диабаз наполнителя на структурное состояние и износостойкость композитных покрытий на основе СВМПЭ	52
Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Шокумова М.У., Гучинов В.А. Высокотемпературный синтез новых ароматических сополиэфирсульфонкетонов	53
Беев А.А., Хаширова С.Ю., Шокумова М.У., Беева Д.А., Кодзокова М.Х. Контролируемый синтез полимеров в растворах методом азеотропной неравновесной поликонденсации	54
Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Шокумова М.У. Новые полиариленсополиэфирсульфонкетоны	55

Беева Д.А., Беев А.А., Борисов В.А., Хаширова С.Ю. О возможности рециклинга вторичного потиэтилентерефталата	56
Безлепкина К.А., Ардабьевская С.Н., Клокова К.С., Рыжков А.И., Дроздов Ф.В., Черкаев Г.В., Мигулин Д.А., Миленин С.А., Музафаров А.М. Получение функциональных полидиметилсилоксанов по реакции азид-алкинового циклоприсоединения	57
Беликова И.И., Безлепкина К.А., Ардабьевская С.Н., Клокова К.С., Аристова В.А., Мигулин Д.А., Дроздов Ф.В., Миленин С.А., Музафаров А.М. Синтез кремнийсодержащих полимеров по механизму азид-алкинового циклоприсоединения в присутствии гетерогенного катализатора	58
Белоусов С.И.,Соколов М.А.,Тенчурин Т.Х.,Чвалун С.Н. Получение методом электроформования карбидокремниевого волокнистого материала из поликарбосиланов	59
Беляева А.А., Третьяков И.В., Кирейнов А.В., Нащечкина Ю.А., Солодилов В.И., Коржикова-Влакх Е.Г., Морозова С.М. Биосовместимые гидрогели для 3Д печати	60
Шаов А.Х., Бесланеева А.Н., Борукаев Т.А., Беров А.М. Исследование реологических свойств полиэтилена высокой плотности и некоторых композиционных материалов на его основе после естественного старения	61
Бесланеева З.Л., Парчиева М.М., Инаркиева З.И., Ялхороева М.А., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. Синтез и свойства мономера на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и 1,1-дихлор-2,2-ди(4-хлорфенил)этилена	62
Разина А.Б., Блохин А.Н., Кирилэ Т.Ю., Родченко С.В., Филиппов А.П., Теньковцев А.В. Синтез альтернантных полимерных щёток с варьируемой структурой боковых полиоксазолиновых цепей	63
Бобрынина Е.А., Апрятина К.В., Семенычева Л.Л., Смирнова Л.А., Зайцев С.Д. Получение композиций на основе хитозана и коллагена и изучение их физико-химических свойств	64
Богданова Ю.Г., Должикова В.Д. Модифицирование поверхностей полистирола и нафиона катионным полиэлектролитом	65
Богданова Ю.Г., Должикова В.Д. Прогнозирование транспортных свойств сплошных полимерных мембран: метод смачивания	66
Бокатый А.Н., Дубашинская Н.В., Скорик Ю.А. Интравитреальные системы доставки дексаметазона на основе анионных полисахаридов	67
Борисов А.К., Марихин В.А., Егоров В.М. Динамика фазовых переходов гомологического ряда н-алканов	68
Саламатова Т.О., Лактионов М.Ю., Жулина Е.Б., Борисов О.В. Взаимодействие бионаноколлоидов с полиэлектролитными щетками	69
Борисова М.Э., Павлов А.А., Джайасингхе Б.М.Д.Н.С. Электрические и электретные свойства пленок полиимида	70
Борисова Р.В., Охлопкова А.А., Лазарева Н.Н., Капитонова Ю.В., Тарасова П.Н., Охлопкова Т.А., Никифоров Л.А., Спиридонов А.М., Борисов Ю.И. Способ бромирования сверхвысокомолекулярного полиэтилена	71
Бородина А.М., Костромин С.В., Бронников С.В. Полимерные композиты с углеродными квантовыми точками	72
Борукаев Т.А., Саламов А.Х., Качкаров Ж.А. Огнестойкость и механические свойства композитов на основе ПЭНП И (Mg(OH))2CO3	73
Борукаев Т.А., Китиева Л.И., Шаов А.Х., Орлов А.В. Получение полиазометинов поликонденсацией 3,3’-диамино-дифенилсульфона с ароматическими диальдегидами	74
Ботвин В.В., Фетисова А.А., Вагнер Д.В.,Сурменева М.А., Сурменев Р.А. Получение магнитоактивных скэффолдов на основе p(vdf-trfe) и наночастиц магнетита с модифицированной поверхность методом электроспиннинга	75
Бочкарев Л.Н., Паршина Ю.П., Бабер П.О., Ковылина Т.А., Комарова А.Д., Ширманова М.В. Иридийсодержащие водорастворимые полимеры, излучающие красный свет. Синтез, фотофизические и цитотоксические свойства	76
Бояндин А.Н., Суханова А.А., Тюлькина Е.Н., Ертилецкая Н.Л. Контролируемая олигомеризация биоразлагаемых полиэфиров	77
Брескин К.А., Розанова Е.Н., Жмыхов В.М., Бартенева Е.С. Белковые пенообразователи на основе гидролизатов кератинсодержащего сырья, полученных гидролизом с использованием гидроксида натрия и сульфида натрия	78
Буинов А.С., Холхоев Б.Ч., Бурдуковский В.Ф. Электропроводящие композиты на основе полилактида и графенА	79
Букичев Ю.С., Богданова Л.М., Лесничая В.А., Чуканов Н.В., Голубева Н.Д., Джардималиева Г.И. Физико-механические и теплофизические свойства эпоксидных нанокомпозитов с наночастицами диоксида титана	80
Бурматова А.Е., Ханнанов А.А., Горовая А.С., Кутырева М.П. Возможности высокомолекулярного полиэтиленгликоля ПЭГ4000 для одностадийного синтеза нанокомпозитов кобальта с низкой токсичностью	81
Ваганов Г.В., Поляков И.В., Диденко А.Л., Попова Е.Н., Юдин В.Е. Исследование свойств композитов на основе частично-кристаллического полиимида, полученного методом FDM-печати	82

Ваганов Г.В., Симонова М.А., Диденко А.Л., Попова Е.Н., Филиппов А.П., Юдин В.Ю. Теплостойкие углепластики на основе термопластичного кристаллизуемого полиимида	83
Грехнева Е.В., Кондратова А.Н., Ванина А.С., Воробьев В.И., Нижникова Е.В., Ефанов С.А. Возможности получения коллагеновых губчатых имплантов на основе альтернативного сырья	84
Варьян И.А., Колесникова Н.Н., Попов А.А. Разработка и исследование инновационных биоразлагаемых полимерных композитов для изделий с короткиим сроком эксплуатации	85
Васильев А.П., Стручкова Т.С., Охлопкова А.А. Разработка полимерных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена с углеродными волокнами и нанооксидом циркония	86
Васильева В.В., Рожков Н.Н. Определение остаточных деформаций в многослойных полимерных материалах при многоцикловых испытаниях	87
Вашуркин Д.В., Максимович М.С., Иванов Д.А. Синтез блок-сополимеров на основе стирола, винилпиридина и различных (мет)акрилатов	88
Веретенникова Н.А., Алиев Г.Ш., Томс Р.В., Гервальд А.Ю. Синтез сополимеров акриловой кислоты и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты	89
Висханов С.С., Сапаев Х.Х. Исследование влияния органомодифицированного бентонита на механические свойства и термостабильность полипропилена	90
Вихирева А.Д., Григорьева А.О., Зайцев С.Д. Синтез сополимеров на основе фторакрилатов различного строения и глицидилметакрилата методом радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи	91
Власов А.М., Григорьева А.О., Зайцев С.Д. pH-чувствительные агенты обратимой передачи цепи в контролируемой полимеризации виниловых мономеров	92
Власов В.В., Исаев А.Н., Пушница А.С. Опыт изготовления прессформовой оснастки из вторичного полиэтилентерефталата	93
Каблов В.Ф., Антипов Ю.В., Конкина Г.Г., Водолазский О.С. Влияние состава и структуры многокомпонентных эластомерных материалов на защитные свойства покрытий	94
Потапов А.А., Малахо А.П., Гнидина И.В., Волгин В.М. Термическая постобработка образцов, изготовленных методом FDM-печати	95
Волков А.И., Сошников А.В., Москалюк О.А. Использование глубоких нейронных сетей для прогнозирования физических свойств материалов. Обзор	96
Воронина С.Ю. Интеллектуальные материалы и структуры на основе полимерных материалов для экстремальных условий	97
Воронцова Е.А., Харламова К.И. Исследование влияния типа дисперсной структуры на физико-механические характеристики композиционных материалов на основе полиолефина с микрочастицами мрамора	98
Гайсин А.И., Вахонина Т.А., Фазлеева Г.М., Калинин А.А., Валиева А.А., Шмелев А.Г., Исламова Л.Н., Шарипова А.В., Хаматгалимов А.Р., Балакина М.Ю. Создание новых материалов с нелинейно оптической активностью на основе метакриловых сополимеров, содержащих хиноксалиновые хромофоры в боковой цепи	99
Гатауллина Р.М., Солодов А.Н., Шайымова Ю.Р., Амиров Р.Р. Влияние ориентации флейков магнитного композита на основе оксида графена и оксидов железа на трибологические и прочностные свойства эпоксидного полимера	100
Гейдарли Г.З., Гаджизаде С.М., Расулов Ч.К. Синтез 2-гидрокси-5 (3-метилциклогексил)-ацето- и бензофенонов в присутствии нано-каталитической системы	101
Генералова Е.Н., Журавлёв В.И., Вдовина О.С. Синтез катионного сополимера для стабилизации дисперсии алкилкетендимера	102
Герасимова Д.С., Москалюк О.А., Морозкина С.Н. Полимерные композиты для восстановления костной ткани	103
Герасимова Е.В., Серый П.В., Трошкин С.Н. Разработка состава термореактивного связующего для изготовления нового высокопрочного сферопластика в перспективных изделиями морской техники	104
Герк С.А., Голованова О.А. Влияние высокомолекулярной кислоты на структуру и свойства карбонатгидроксиапатита	105
Гилфанова Л.И., Латыпова З.Г., Темникова Е.В. Определение содержания примесей элементов в цис-бутадиеновых каучуках инструментальными методами анализа	106
Гладков С.В., Цобкалло Е.С., Тихомиров А.Ф. Инновационный потенциал создания и использования умных полимерных композиционных материалов	107
Гойда А.И. Импедиметрический днк-сенсор для определения эпирубицина на основе политионина, электрополимеризованного из среды глубокого эвтектического растворителя	108
Голубков С.С., Беляева А.А., Морозова С.М. Изучение взаимодействия анизотропных и изотропных наночастиц	109

Гомзяк В.И., Ковтун И.Д., Романенко Г.А., Чвалун С.Н. Исследование полимеризации виниловых мономеров в присутствии биоразлагаемых ПАВ	110
Гончаренко Д.В., Бобрынина Е.В., Мамаев Н.Н., Ларионова Т.В. Влияние сочетания химической и лазерной обработкиалюминия на морфологию поверхности и адгезию с термопластичным полиуретаном	111
Горбачев С.А., Зуев В.В. Мезоморфные свойства жидкокристаллических олигомеров на основе производных адамантана	112
Горбунова М.А., Анохин Д.В., Лесничая В.А., Альянова Е.Е., Шухардин Д.М., Иванов Д.А. Создание адаптивных материалов на основе кристаллизующихся полиуретанов и полиуретанмочевин с регулируемым механическим и термическим поведением	113
Чернова У.В., Просецкая Е.А., Лаушкина А.А., Больбасов Е.Н., Горенинский С.И. Метод многоканального электроформования для создания волокнистых материалов на основе поли(молочной кислоты) и поли(ε-капролактона)	114
Горшкова Р.М., Слободова Д.А., Панков С.А., Белькова Е.Ю., Новосёлов Н.П. Кинетико-термодинамические закономерности сорбции ионов тяжелых металлов и токсинов пектиновыми полисахаридами, полученными методом комбинированного фракционированния	115
Фадеева И.В., Дейнеко Д.В., Слукин П.В., Давыдова Г.А., Преображенский И.И., Гостева А.Н. Композиты полимер-фосфат как новые материалы для биоимплантов	116
Григорьев Д.В., Сивцов Е.В., Хоманец Е.В., Успенская М.В. Исследование тиксотропных характеристик композиционных материалов медицинского применения на основе акрииловых гидрогелей и наноалмазных частиц	117
Григорьева А.О., Зайцев С.Д. Контролируемый синтез амфифильных сополимеров на основе фторированных акрилатов	118
Григорьева Т.А., Ситников П.А. Оценка влияния кислотно-основной природы неорганического наполнителя на эксплуатационные свойства эпоксиполимерных композиционных материалов	119
Григорян И.В. Новые полимер-коллоидные системы для управляемой доставки лекарств	120
Грушевенко Е.А., Анохина Т.С., Борисов И.Л., Sadeghi M., Баженов С.Д. Мембраны на основе альгината серебра: получение и способность к разделению газовой смеси этилен/этан	121
Гурьева С.А., Марихин В.А., Власова Е.Н. Особенности полиморфизма н-алканов при температурных фазовых переходах	122
Гырдымова Ю.В., Родыгин К.С. Дважды [D+13C]-меченые винильные производные – перспективные мономеры	123
Давлетбаева А.Р., Закиров И.Н., Сазонов О.О., Хисматуллин З.М., Давлетбаева И.М. Фосфорорганические полиуретановые иономеры в качестве паропроницаемых и первапорационных мембранных материалов	124
Давлетбаева И.М., Сазонов О.О., Зыонг Т.М., Пупышева У.А., Давлетбаев Р.С. Управление надмолекулярной структурой сегментированных полиуретанов путём их металлокомплексного связывания	125
Давыдов Д.В., Ачох А.Р. Электрохимические и транспортные характеристики гетерогенной мембраны МА-41 поверхностно модифицированной сульфированным политетрафторэтиленом	126
Соколова В.В., Давыдова Н.А., Головина С.С. Влияние компонентов рецептуры однокомпонентного гибридного клея на адгезионные свойства	127
Данилова-Третьяк С.М., Евсеева Л.Е., Николаева К.В., Лещенко В.Г. Влияние частиц BN и SiC на теплофизические свойства полимерных композитов на основе ЛПЭНП	128
Дарвиш Д.М., Финк М.А., Титова А.Р., Александрова С.А., Воробьёв К.А., Цобкалло Е.С., Михайлова Н.А. Разработка остеоиндуктивных биокомпозитов на основе коллагена	129
Демина Н.С., Казин Н.А., Газизов Д.А., Пестов А.В., Русинов Г.Л. Разработка метода ограниченной самополиконденсации диаминобензойной кислоты	130
Дерновая Е.С., Филатов С.Н., Папиров Р.В Редиспергируемые полимерные порошки на основе сополимеров винилацетата для сухих строительных смесей	131
Дерябин К.В., Исламова Р.М. Получение и исследование электрохромных материалов на основе ферроценилсодержащих полисилоксанов	132
Диденко А.Л., Нестерова А.С., Камалов А.М., Попова Е.Н., Ваганов Г.В., Кобыхно И.А., Мамаев Н.Н., Иванькова Е.М., Анохина Т.С., Борисов И.Л., Кудрявцев В.В. Деструкция имидных и уретановых блоков термолизованных сополи(уретан-имидов) в растворах щелочи	133
Диденко А.Л., Нестерова А.С., Камалов А.М., Ваганов Г.В., Попова Е.Н., Иванькова Е.М., Анохина Т.С., Борисов И.Л., Малахов А.О., Кудрявцев В.В. Химическая модификация полиимидов	134
Диденко А.Л., Шишов М.А., Смирнова Н.В., Нестерова А.С., Колбе К.А., Ваганов Г.В., Камалов А.М., Попова Е.Н., Иванькова Е.М., Юдин В.Е., Кудрявцев В.В. Электропроводящие наполненные сополи(уретан-имиды)	135

Добровский А.Ю., Назарычев В.М., Волгин И.В., Люлин С.В. Влияние структурного упорядочения полимерных цепей на газотранспортные свойства полиэфиримида BPDA-P3. Компьютерное моделирование с использованием полноатомных моделей	136
Магомедов Гус.М., Долбин И.В. Мультифрактальность дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов	137
Магомедов Гас.М., Долбин И.В. Сшивание эпоксиполимеров в присутствии углеродных нанотрубок: энергия активации	138
Долганов Е.Д., Павловская М.В., Гришин Д.Ф. Синтез сополимеров стеарилметакрилата с n-винилпирролидоном в условиях контролируемой радикальной полимеризации и исследование их влияние на низкотемпературные свойства дизельного топлива	139
Дорожкин К.В., Бадьин А.В., Кулешов Г.Е., Бердюгин А.И., Перевалов А.В. Влияние ультразвукового диспергирования в процессе подготовки композитов на диэлектрическую проницаемость в тгц диапазоне	140
Доронин Ф.А., Савельев М.А., Рытиков Г.О., Рудакова А.В., Цуканова А.Ю., Назаров В.Г. Направленный дизайн поверхности и многомасштабное функционально-структурное моделирование полимеров, применяемых а аддитивном прототипировании	141
Дресвянина Е.Н., Тагандурдыева Н.А., Кодолова-Чухонцева В.В., Добровольская И.П., Камалов А.М., Нащекина Ю.А., Нащекин А.В., Иванов А.Г., Юкина Г.Ю., Юдин В.Е. Электропроводящие композиционные волокна на основе хитозана и одностенных углеродных нанотрубок для регенеративных технологий	142
Дубашинская Н.В., Бокатый А.Н., Гасилова Е.Р., Скорик Ю.А. Полимерные системы доставки дексаметазона	143
Дубров Е.Н., Иванов А.Г. Гипогликемически-активные металл-полимерные иминокомплексы ванадия (IV)	144
Дудин А.Н., Голых А.Я., Гужель Ю.А., Сердакова В.В. Теплопроводность композитов на основе полиметилфенилсилоксановой смолы и микросфер диоксида кремния	145
Дымникова Н.С., Ерохина Е.В., Морыганов А.П. Текстильные материалы с антиинфекционной отделкой на основе наночастиц серебра	146
Дьяконов А.А., Винокуров В.А., Данилова С.Н., Лазарева Н.Н., Охлопкова А.А., Спиридонов А.М., Кычкин А.К., Туисов А.Г. Влияние ускорителей вулканизации на взаимодействие эластомеров со сверхвысокомолекулярным полиэтиленом	147
Елохин И.В., Михайловская А.П. Использование процесса гидрокрекинга для переработки полипропиленовых материалов	148
Ерошенко Н.С., Смирнова Н.В. Изменение электротехнических свойств полиимида в зависимости от степени наполнения терморасширенным графитом	149
Ершов А.А., Дмитриев К.Е., Шамина А.О., Коротнева И.С. Биоразлагаемый композиционный материал на основе синтетического полимера и органических наполнителей	150
Воронцов П.А., Сальников В.Д., Ершов П.А., Омельянчик А.С., Родионова В.В. Синтез и характеризация композитных пленок ПВДФ-CFO	151
Жуйкова Ю.В., Жуйков В.А. Разработка и исследование свойств композиционных пленок на основе поли-3-оксибутирата и хитозана	152
Жуков В.И., Москалюк О.А. Полимерные материалы для одноразовых мешков типа 2D	153
Жуков В.И., Москалюк О.А. Свойства и применение полимерных композитных материалов с углеродными нановолокнами	154
Забуга Н.Н., Котова С.В. Исследование адгезионных свойств неотверждаемых герметиков на основе бутадиен-нитрильных каучуков	155
Загоскин Ю.Д., Фомина Ю.С., Семкина А.С., Григорьев Т.Е., Чвалун С.Н. Биоразлагаемые композиционные материалы на основе пористых микрочастиц полилактида и гидрогелей хитозана	156
Загулина А.В., Замышляева О.Г., Мельникова Н.Б., Батенькин М.А. Смешанные монослои (со)полимеров метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов с некоторыми поверхностно-активными веществами	157
Закиров И.Н., Давлетбаева И.М., Сазонов О.О., Давлетбаев Р.С. Мицеллярный катализ в синтезе фосфорорганических полиолов	158
Заморецков Д.С., Живчикова А.Н., Кузнецов И.Е., Теплякова М.М., Ахкямова А.Ф., Гапанович М.В., Иванов Д.А., Аккуратов А.В. Новые пиразинсодержащие сопряженные полимеры - широкозонные полупроводниковые материалы для устройств гибридной электроники	159
Замятина Е.А., Аникина В.А., Попова Н.Р. Декстран стабилизированные наночастицы диоксида церия, модифицированные флуоресцентной меткой для визуализации интернализации in vitro	160
Зарубин Д.М., Смирнова Л.А., Качалова Е.А., Воротынцев А.В., Смирнова О.Н., Петухов А.Н. Создание биоразлагаемых полимерных пленок на основе модифицированных полисахаридов для упаковочных материалов	161
Захаров М.С., Тертышная Ю.В., Терлеева В.Ю., Жданова К.А. Влияние порфирина на структурообразование и свойства композиционного материала на основе полилактида	162

Захаров Н.А., Коваль Е.М., Гоева Л.В., Шелехов Е.В., Алиев А.Д., Киселев М.Р., Матвеев В.В., Захарова Т.В. Биоминерализация карбоната кальция из водных растворов в присутствии альбумина яичного белка	163
Захарова А.Д., Тарасов А.Е., Грищук А.А., Подвальная Ю.В., Бадамшина Э.Р. Исследование инициирования анионной полимеризации акрилонитрила под действием 1,8-диазабицикло-[5.4.0]-ундецена-7	164
Ефанов С.А., Звягинцева В.А., Кудрявцева Т.Н. Влияние природы целлюлозного субстрата на интервал перехода окраски галохромного материала, окрашенного субстантивным красителем «бриллиантовый желтый»	165
Зимин К.С., Ларионов И.С., Амирова Л.М., Антипин И.С. Оптимизация параметров 3Д печати полифениленсульфидом	166
Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А., Скрылева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гатин А.К., Сырцова Д.А., Тепляков В.В. Контактные свойства плёнок поливинилтриметилсилана, модифицированные в разряде с частотой 40 кГц	167
Злобина И.В., Бекренев Н.В., Егоров А.С., Алукаев Т.М. Влияние электрофизических воздействий на изгибную прочность отвержденного монослоя, армированного непрерывным углеродным волокном	168
Зорин И.М., Фетин П.А., Губарев А.С., Лезов А.А., Перевязко И.Ю., Подсевальникова А.Н., Микушева Н.Г., Михайлова М.Е., Цветков Н.В. Пуллулан-графт-полиоксазолин: синтез и свойства	169
Зоткин М.А., Алентьев Д.А., Возняк А.И., Лунев И.В., Бермешев М.В. Влияние структуры полинорборненов с карбоциклическими заместителями на диэлектрические свойства	170
Зоткин М.А., Алентьев Д.А., Гаврилова Н.Н., Бермешев М.В. Микропористые полимерные материалы на основе аддуктов норборнадиена с производными антрацена	171
Зубова В.Ю., Миняйло Е.О., Зайцев А.В., Ольшевская В.А., Никифорова Г.Г., Бузин М.И., Анисимов А.А., Музафаров А.М. Исследование влияния полиэдрических карборанов на физико-химические свойства поликарборансилоксанов	172
Зуи Н.В., Цыганков П.Ю., Меньшутина Н.В. Получение гибридного аэрогеля на основе диоксида кремния и наноцеллюлозы	173
Иванов Н.А. Синтез на полимерном субстрате активных азокрасителей в процессе его колорирования	174
Иванов П.Л. Способы лечения и профилактики суставных патологий препаратами на основе гиалуроновой кислоты	175
Иванова А.Н., Юркин А.А. Технология трехмерной FFF-печати низкомодульными пластиками	176
Игнатьев С.Д., Статник Е.С., Степашкин А.А. Экспериментальная оценка величины остаточных напряжений, возникающих в процессе карбонизации полимерной матрицы композиционных материалов на основе бутадиен-нитрильного каучука	177
Зюзин А.М., Игонченкова К.Е., Карпеев А.А., Янцен Н.В. Влияние насыщения пероксидом на вольт-амперные характеристики углеродсодержащих полимерных композитов	178
Исмайлов Д.А., Смагин М.Г., Жабина В.Н., Томс Р.В., Гервальд А.Ю. Химическая переработка отходов эластичного пенополиуретана	179
Кадыкова Ю.А., Сивак А.С., Калганова С.Г., Сивак Т.П. Модификация полимерных материалов в СВЧ электромагнитном поле	180
Щелкунова А.Ю., Прохорова И.Е., Кадыкова Ю.А., Калганова С.Г. Эпоксидный композит, наполненный модифицированным белым шлаком	181
Кульков А.А., Страхов В.Л., Каледин Вл.О. Математическое моделирование кинетики полимеризации связующего и теплофизических свойств полимерного композита при термообработке заготовок композитных конструкций	182
Калмыков Д.О., Широких С.А., Лагутин П.Г., Молчанов С.П., Бахтин Д.С., Анохина Т.С., Юшкин А.А., Баженов С.Д. Деоксигенация алканоламиновых абсорбентов со2 в контакторах газ-жидкость на основе композиционных мембран	183
Калугина М.С., Власова А.С., Михайловская А.П. Разработка интенсифицированной технологии крашения шерстяных волокон	184
Камалов А.М., Смирнова Н.В., Колбе К.А., Борисова М.Э., Юдин В.Е. Модификация полимерных материалов под действием газового разряда для задач тканевой инженерии	185
Карданова Д.А., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. Синтез полиэфирсульфонкетонов	186
Зюзин А.М., Карпеев А.А., Игонченкова К.Е. Исследование температурных зависимостей вольт-амперных характеристик углеродсодержащих полимерных композитов	187
Каскевич К.И., Якиманский А.А., Жукова Е.В., Литвинова Л.С., Лыпенко Д.А., Чулкова Т.Г., Якиманский А.В. Синтез и свойства сополифлуоренов с дицианпроизводными стильбена и фенантрена	188
Катария Я.В., Кашпарова В.П., Токарев Д.В., Самойлова Е.А. Мембраны для топливных элементов на основе новых фурановых полимеров	189
Кашпарова В.П., Катария Я.В., Кашпаров И.И., Королев Ю.В. Синтез мономеров и полимеров фуранового ряда	190
Кириллов А.С., Горшков Н.И., Борисенко М.С., Вагин А.А., Шевченко Н.Н., Красиков В.Д. Синтез сверхсшитых полистирольных сорбентов и их применение для сорбционной очистки водорастворимых конъюгантов	191

полимер-антибиотик	
Кирилэ Т.Ю., Головина М.А., Козина Н.Д., Красова А.С., Теньковцев А.В., Филиппов А.П. Термочувствительные полиротаксаны	192
Киршанов К.А., Борисенко Д.Ю., Измалков Д.А., Томс Р.В., Гервальд А.Ю. Получение полиэфирных высокомолекулярных пластификаторов на основе вторичного полиэтилентерефталата	193
Кобыхно И.А., Кирьянов А.А., Лосев А.В., Клинков В.А., Толочко О.В. Влияние толщины стеклянных чешуек на оптические и механические свойства прозрачных композиционных материалов	194
Кирюшина К.Д., Саломатина Е.В., Зайцев С.Д., Смирнова Л.А. Суперабсорбирующие полимеры на основе натриевой соли полиакриловой кислоты	195
Киселев А.М. Достижения в области создания интеллектуального текстиля	196
Назаров М.М., Китай М.С., Маргушев З.Ч., Бжеумихов К.А. Терагерцовый отклик полимерных композитов и микро-структурных полимерных приборов	197
Клокова К.С., Миленин С.А., Гончарова И.К., Арзуманян А.В., Краснова И.Ю., Чамкина Е.С., Шифрина Е.Б., Музафаров А.М. Гибридный дендример на основе финилированого ядра и силоксановой оболочки	198
Клушин В.А., Токарев Д.В., Буракова Л.А. Электропроводящие композиционные материалы для топливных элементов	199
Князева Н.А., Гришин И.Д. Применение карборановых комплексовов рутения, содержащих алкильные заместители в нижнем поясе дикарболлид-дианиона, в контролируемой полимеризации метилметакрилата	200
Ковалев И.А., Тесленко А.Ю., Шишлов О.Ф. Исследование физико-механических свойств эпоксидной полимерной матрицы на основе карданолсодержащего основания Манниха	201
Ковальский А.М., Яковлев Ю.Ю., Манахов А.М., Касим А. Реологические и седиментационные свойства высоконаполненных акрилатсодержащих фотоотверждаемых композиций	202
Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Кожемова К.Р., Санакоева М.О. Синтез новых мономеров для реакции полигетероциклизации при получении полиариленпирролов	203
Козина Н.Д., Курлыкин М.П., Головина М.А. Полиротаксаны нового типа на основе полиэтиленимина и альфа-циклодексана	204
Козлова А.А., Шалыгин М.Г., Тепляков В.В. Перспективы применения российских коммерческих полимерных мембран для концентрирования биоспиртов парофазным мембранным методом	205
Козлова А.А., Жмакин В.В., Маркова С.Ю. Шалыгин М.Г. Оценка показателей газоразделительной мембранной системы для рекуперации ксенона из сбросных газовых смесей анестезиологии	206
Кокшаров С.А., Алеева С.В., Лепилова О.В. Влияние надмолекулярной структуры пектинов и пектин-монтмориллонитных комплексов на хемосорбцию микотоксинов	207
Ефанов С.А., Колотова У.А., Кудрявцева Т.Н. Григорьян А.Ю. Получение индикаторного диагностического перевязочного материала	208
Москалюк О.А., Копотилова А.А., Цобкалло Е.С. Исследование механических свойств композиционных нитей для электронного текстиля (e-textiles)	209
Коржова М.А., Лоза С.А., Романюк Н.А., Коржов А.Н. Биполярные ионнобменные полимерные мембраны для переработки промышленных стоков	210
Корусенко П.М., Петрова О.В., Верещагин А.А., Левин О.В., Некипелов С.В., Сивков Д.В., Сивков В.Н., Виноградов А.С. Сравнительное XPS и NEXAFS исследование комплекса [NI(SALEN)] и его полимера	211
Косенко Е.А. Исследование усталостной прочности волокнистых полимерных композиционных материалов с двухфазной схемой армирования	212
Костандян Е.С., Блинкова А.А., Дятлов В.А. Частицы гиалуроновой кислоты, сшитые диальдегидкарбоскиметилцеллюлозой	213
Костина Ю.В., Легков С.А., Михалицын Л.А., Богданова Ю.Г Нековалентные взаимодействия полимер-растворитель: возможность изменения конформационной структуры в элементарном звене для управления физико-химическими свойствами полимерных пленок	214
Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Горбунова И.Ю. Трудновоспламеняемые полимерные композиционные материалы на основе ненасыщенной полиэфирной смолы	215
Котова С.В., Люсова Л.Р. О способах регулирования адгезтонной прочности в эластомерных системах	216
Краева И.С., Фомин С.В., Широкова Е.С. Влияние температуры замораживания на структуру и свойства ПВДФ мембран	217
Кревсун В.В., Денисенко А.В., Бондалетов В.Г. Исследование поведения композиционных материалов на основе полиуретана в электромагнитном поле радиочастотного диапазона	218

Криуличев И.П., Павловская М.В., Гришин И.Д., Гришин Д.Ф Синтез сополимеров стеарилметакрилата с глицидилметакрилатом по механизму радикальной полимеризации с переносом атома в присутствии инициаторов различной функциональности	219
Крупнин А.Е., Никуленкова О.В., Шкуренко А.А., Алексанян М.М., Седуш Н.Г. Влияние переметров гироидной поверхности на пористость и механические свойства биоразлагаемых биосовместимых полимерных скаффолдов, изготовленных с применением 3D-печати	220
Никуленкова О.В., Крупнин А.Е., Загоскин Ю.Д., Малахов С.Н., Кузнецов Н.М., Чвалун С.Н. Расчетно-экспериментальное исследование механических свойств пористых частиц на основе диацетата целлюлозы	221
Крыгина Д.М., Сивцов Е.В., Гостев А.И., Байгильдин В.А. Сравнительная активность 5-винилтетразолов в контролируемой радикальной полимеризации в присутствии ОПЦ-агентов разных классов	222
Кудрявцева Е.В., Буринская А.А. Модификация полимерных материалов биметаллическими наночастицами медь-серебро для придания антимикробных свойств	223
Боченков В.С., Колесников Т.И., Рыжков А.И., Шамсутдинова Р.Н., Кузнецов А.А. Синтез новых термореактивных олигоимидов с концевыми пропаргильными группами	224
Кузнецов А.Ю., Лукичева Н.С., Тальвинский С.О., Лысенко А.А., Асташкина О.В. Многослойные углерод-углеродные материалы для теплозащиты и теплоизоляции	225
Кузнецов И.Е., Живчикова А.Н., Теплякова М.М., Гапанович М.В., Сидельцев М.Е., Аккуратов А.В. Влияние гетероатома боковых заместителей в дырочно-транспортных сопряженных полимерах на КПД перовскитных солнечных батарей	226
Кузнецов Н.М., Ковалева В.В., Загоскин Ю.Д., Вдовиченко А.Ю., Чвалун С.Н. Влияние формы полисахаридных наполнителей на электрореологическое поведение суспензий в полидиметилсилоксане	227
Кузнецова Е.В., Седуш Н.Г., Пучкова Ю.А., Пучков А.А., Бакиров А.В., Ястремский Е.В., Чвалун С.Н. Особенности характеризации полимерных наночастиц в дисперсиях	228
Кузнецова И.В., Растегаев Е.К., Гильмутдинов И.М., Гильмутдинов И.И., Сабирзянов А.Н. Исследование влияния термодинамических параметров состояния на формирование пористых структур сверхвысокомолекулярного полиэтилена в сверхкритической флюидной среде	229
Кузьмина С.Н., Анисимова С.В. Водные дисперсии акриловых сополимеров для полиграфии	230
Кулешов Г.Е., Дорожкин К.В., Бадьин А.В., Вертопрахов И.А. Диэлектрические свойства композиционных материалов на основе сегнетоэлектрика и полимера АСА для FDM 3D печати в микроволновом диапазоне частот	231
Куличихин В.Г., Скворцов И.Ю., Варфоломеева Л.А., Виноградов М.И., Голубев Я.В. Композитные волокна из растворов полимеров: получение, структура и свойства	232
Курбатов В.Г., Пугачёва Т.А., Кузнецова Н.А., Мухаметшин С.В., Малков Г.В., Бадамшина Э.Р. Разработка полимерной основы для I-Line фоторезисторов	233
Курданова Ж.И., Шахмурзова К.Т., Байказиев А.Э., Жанситов А.А., Хаширов А.А., Мусов И.В., Шорова Д.Х., Хараева З.Ф., Хаширова С.Ю. Исследование способов стерилизации изделий из полиэфирэфиркетона, полученных методом 3D печати	234
Кутырева М.П., Россова А.А., Муравьева Д.В., Герасимов А.В. Термоустойчые композиты на основе Сверхразветвленных полиэфиров, легированных наноразмерными бинарными соединениями кобальта	235
Кучер Я.А., Кудрявцева Д.А., Комлев А.Е., Алтынников А.Г., Платонов Р.А. Моделирование электрофизических свойств композитного материала на основе ПТФЭ с различным процентным содержанием диоксида титана	236
Кучина В.А., Черноножкина В.О., Титова А.В., Борисенкова А.А. Поливинилпирролидон как биосовместимый спейсер в коньюгате фуллерена С60 с фолиевой кислотой	237
Лагунова О.В., Проскуркин И.С., Мальфанов И.Л. Создание полимерных материалов для нейроморфных сетей микроосциляторов, работающих на основе реакции Белоусова-Жаботинского	238
Ларионов И.С., Балькаев Д.А., Амирова Л.М. 3Д печать детали стеклонаполненным полипропиленом	239
Ушакова С.А., Латыпов А.Д., Ботвин В.В., Березина Е.М., Князев А.С. Синтез композиционных материалов на основе поли-е-капролактона и модифицированного гидроксиапатита методом in situ полимеризации	240
Лебедева Е.А., Астафьева С.А., Корнилицина Е.В., Трухинов Д.К., Истомина Т.С., Князев Н.С., Малкин А.И., Чечеткин В.А., Коротков А.Н. Оценка модифицированного магнетитом углеродного волокна как компонента экранирующих полимерных композиционных материалов	241
Липчанский М.И. Полимерные композиционные материалы в строительстве	242
Лобанова Н.А., Нестеренко Л.В., Разоренов Д.Ю., Лобанов А.Н. Синтез поли-(N-фениленбензимидазола) и получение нановолоконных материалов на его основе	243

Лолаева А.В., Живчикова А.Н., Аккуратов А.В., Кузнецов И.Е. Пути синтеза тиазолотиазолсодержащих сопряженных полимеров – полупроводниковых материалов Р-типа	244
Лосев А.В., Соколова Л.В., Хрусталев А.Н. Структура наноорганизации тройного фторсополимера	245
Лукачевская И.Г., Лебедев М.П., Кычкин А.К. Исследование применения базальтового волокна для армирования композитного шпунта	246
Лупицкая Ю.А., Захарьевич Д.А., Ряшенцев Д.С., Филоненко Е.М., Ярошенко Ф.А. Композиционные материалы с протонпроводящим межфазным слоем на основе полисурьмянных кислот	247
Максимкин А.В., Дайюб Т., Ларионов Д.И., Филиппова О.В., Горина А.В., Батракова И.А. Электроактивные полимерные актуаторы	248
Малахов С.Н., Шепелев А.Д., Тенчурин Т.Х.,, Мамагулашвили В.Г., Крашенинников С.В., Чвалун С.Н. Карбонизованные волокнистые углеродные материалы на основе фенолформальдегидных смол для электродов топливных элементов	249
Малахова Ю.Н., Бартенева В.М., Ступников А.А., Ягудаева Е.Ю., Зубов В.П. Структурообразование электропроводящих полианилина и тетраанилина в мономолекулярных слоях на поверхности жидкости	250
Малык Б.В., Хавпачев М.А. Йодофорсодержащие нити на основе полилактида	251
Мамхегов Р.М., Мурзаканова М.М., Байказиев А.Э., Курданова Ж.И., Шахмурзова К.Т., Балагова М.З., Хаширова С.Ю. Синтез и свойства сополимеров и блоксополимеров полиэтилентерефталат-политетраметиленоксида	252
Манахов А.М., Рыбкин Я.А., Альджурид Н.В., Альгунами Ф.И. Электроформование полимерных отходов для получения супергидрофобных наномембран для очистки воды	253
Марценюк В.В., Вилачева Ю.Ю., Грозова Н.А., Пименова А.В., Лысенко А.А. Газодиффузионные слои для топливных элементов на основе углеродфторопластовых композитов	254
Марясевская А.В., Баринов Н.А., Клинов Д.В., Морозова О.В., Анохин Д.В., Иванов Д.А. Получение везикул на основе супрамолекулярных комплексов полиэлектролитов и амфифильных лигандов	255
Масталыгина Е.Е., Алексанова Е.А., Абушахманова З.Р., Хайдаров Б.Б., Попов А.А. Перспективы применения гликолурила для инициирования биоразложения полиэфиров	256
Матвеев Е.В., Ташкинова В.А. Захарова Е.С. Печать полимерными гранулами для создания крупногабаритной оснастки	257
Матвеев З.А., Холхоев Б.Ч., Бардакова К.Н., Никишина А.Н., Ефремов Ю.М., Тимашев П.С., Бурдуковский В.Ф. Получение фоточувствительных тиол-еновых композиций на основе полибензимидазола	258
Махмутова Л.И., Шурпик Д.Н., Кижняев В.Н., Стойков И.И. Супрамолекулярные pH-чувствительные системы доставки лекарственных средств на основе макроциклических соединений и тетразолсодержащих полимеров	259
Машталяр Д.В., Надараиа К.В., Имшинецкий И.М., Белов Е.А., Герасименко М.С., Пяткова М.А., Плешкова А.И., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Композиционные полимерсодержащие покрытия на поверхности функциональных материалов	260
Машуков Н.И., Шогенова Д.Х. Адаптивные свойства дисперсно-наполненных кристаллизующихся термопластов как механизм улучшения эколого-экономических характеристик	261
Мезенцев М.А., Мыктыбеков Б., Пальчиков Д.С., Луппов А.А., Афанасьев Д.В. Основные требования к композиционным материалам для применения в авиационном двигателестроении	262
Мельникова С.Д., Ларин С.В. Анализ транспортных свойств многослойных пленок на основе полилактида с использованием моделирования методом молекулярной динамики	263
Мельниченко В.Э., Будаев А.В., Коротковский В.И., Кудрявцева Т.Н., Емельянов Н.А., Ступакова Д.А. Синтез полианилина, допированного терефталевой кислотой, и создание полностью органического мемристора на его основе	264
Меметова А.Е., Меметов Н.Р., Зеленин А.Д. Синтез микромезопористых углеродных материалов на основе смеси полимерных прекурсоров с использованием комбинации активирующих агентов	265
Микушева Н.Г., Зорин И.М., Фетин П.А., Перевязко И.Ю., Цветков Н.В. Реологические свойства гелей на основе очищенного геллана	266
Миняйло Е.О., Темников М.Н., Анисимов А.А., Музафаров А.М. Деполимеризация полидиметилсилоксанов в среде аммиака - новый подход к переработке силиконов	267
Красильников В.П., Морозов А.О., Миронов В.Г. Физико-механические свойства композитов на основе фенолформальдегидной смолы	268
Мирошниченко Д.В., Шалыгин М.Г. Выделение паров метанола в процессе осушки природного газа с применением газоразделительных мембран	269
Митрофанова Е.В., Орган В.М., Пугачёва Т.А., Курбатов В.Г. Влияние дисперсионной среды при обратноэмульсионном синтезе полианилина	270
Митюков А.В., Дудка Д.В., Малкин А.Я. Высококонцентрированные суспензии в технологии порошкового литья под давлением	271

Михаилиди А.М., Иванова М.В., Шахмин А.Л., Сапрыкина Н.Н., Котельникова Н.Е. Антимикробные целлюлозные гидрогели для медицинского применения	272
Михайлов В.И., Торлопов М.А., Васенева И.Н., Мартаков И.С., Легкий Ф.В., Ситников П.А. Модификация полисахаридных наночастиц для стабилизации эмульсий Пикеринга	273
Мкртчян Ю.М., Сидоренко Н.В., Ваниев М.А. Разработка модифицированных растворенным термопластом олигомерных фотополимеризующихся композиций для прецизионной 3D-печати	274
Могила Т.Н., Михальчук В.М., Лыга Р.И. Получение золь-гель методом эпоксидных композитов и покрытий, модифицированных оксидами титана и циркония	275
Молова З.В., Базиев И.М., Борукаев Т.А. Получение полибензилиденфенилендиамина межфазной полимеризацией	276
Молова З.В., Базиев И.М., Борукаев Т.А. Термические свойства полибензилиденфенилендиаминов, полученные на основе М-феннилендиамина и замещенных бензальдегидов	277
Молчанов Д.В., Москалюк О.А. Электропроводящие полимерные нити	278
Морозкина С.Н., Снетков П.П., Стрекаловская У.Н., Брин В.Б., Соколовский Н.В., Успенская М.В. Модели амилоидоза сердца и полимерные системы для доставки препаратов для лечения амилоидоза сердца	279
Голубков С.С., Тютюнов А.А., Морозова С.М. Мембраны на основе перфторированных полимерных наночастиц	280
Москалюк О.А., Цобкалло Е.С., Юдин В.Е. Электропроводящие полимерные композиты для "умных" материалов	281
Мохова Е.К., Гордиенко М.Г. Биополимерные матриксы для использования в тканевой инженерии	282
Мочалова М.С., Уварова А.А., Ловская Д.Д. Биополимерные аэрогели для назальной доставки лекарств в мозг	283
Мурзаканова М.М., Мамхегов Р.М., Байказиев А.Э., Хаширова С.Ю. Изучение влияния тетрабутоксититана на концевые карбоксильные группы полиэтилентерефталата	284
Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Данилова-Волковская Г.М. Модификация полибутилентерефталата добавками простых и сложных полифениленэфироксиматов	285
Мусов И.В., Хаширова С.Ю., Слонов А.А., Жанситов А.А., Курданова Ж.И., Хаширов А.А., Мусов Х.В., Тлупов А.Ф. Получение аморфной однослойной ПЭТФ пленки: отработка технологических параметров	286
Мытарева Д.А., Алиев Г.Ш., Томс Р.В., Гервальд А.Ю. Получение лактида термокаталитической деполимеризацией олигомеров полимолочной кислоты	287
Мягкова Л.А., Литвинова Л.С., Елоховский В.Ю., Попова Е.Н., Гофман И.В., Власова Е.Н., Ваганов Г.В., Нестерова А.С., Светличный В.М., Юдин В.Е. Влияние структуры форполимеров на свойства полиимидов, синтезированных в расплаве	288
Мягкова Л.А., Елоховский В.Ю., Попова Е.Н., Бугров А.Н., Ваганов Г.В., Полотнянщиков К.С., Светличный В.М., Юдин В.Е. Синтез плавких связующих для углекомпозитов на основе сополимеров с использованием пиромеллитового диангидрида	289
Нагиева М.В., Алиева К.Ш., Гаджиева Г.Ф., Расулов Ч.К. Использование продуктов пиролиза для получения термостабилизаторов полипропилена	290
Назарова А.А., Якимова Л.С., Мостовая О.А., Куликова Т.Н., Евтюгин Г.А., Стойков И.И. Инкапсулирование флавоноида кверцетина интерполиэлектролитным комплексом на основе пиллар[5]аренов	291
Наумкина В.Н., Уфлянд И.Е., Жинжило В.А. Изучение твердофазной экстракции органических красителей меиаллогранической каркасной структурой на основе тримезината никеля	292
Нащекин А.В., Лихачев А.И., Марков Д.А., Нащекина Ю.А., Павлов С.И., Сироткина М.Ю. Изоэлектрическая фокусировка композита из коллагенов I и V типов для задач офтальмологии	293
Нащекина Ю.А., Сироткина М.Ю., Гурьянов Е.И., Нащекин А.В.,Лихачев А.В., Михайлова Н.А. Применение белков внеклеточного матрикса при создании новых композиционных материалов для задач регенеративной медицины	294
Нестерова А.С., Диденко А.Л., Ваганов Г.В., Камалов А.М., Крафт В.Е., Иванькова Е.М., Анохина Т.С., Борисов И.Л., Юдин В.Е., Малахов А.О., Кудрявцев В.В. Полимерные композиционные материалы в строительстве	295
Никитина Е.А., Шейко С.С., Иванов Д.А. Исследование структуры термопластичных щёточных эластомеров для применения в качестве термоклея, чувствительного к давлению	296
Николаева К.В., Поваляев П.В. Влияние диборида хрома на теплофизические свойства полимерных композитных материалов	297
Никуленкова О.В., Крупнин А.Е. Методы и алгоритмы построения трехмерных моделей высокопористых частиц	298
Новикова Г.Я., Немерюк А.М., Моргалюк В.П., Вересникова А.В., Исупова З.Ю., Эльчепарова С.А., Янович Е.А. 3,5,5-триметилгексаноат неодима - потенциальный компонент катализаторов полимеризации 1,3-диенов	299

Одинцова С.Е., Липин В.А., Тараченкова М.Н., Светлолобов А.Ю., Софронова Е.Д., Петрова Ю.А. Ферменты в зелёных технологиях отБелки целлюлозы	300
Оленич Е.А.,Городов В.В., Костров С.А., Миленин С.А., Музафаров А.М.,Крамаренко Е.Ю. Синтез и свойства сополимеров полисилоксана с мочевинными фрагментами для 3D печати	301
Орган В.М., Митрофанова Е.В., Тарусина К.А., Пугачёва Т.А., Курбатов В.Г. Синтез полианилина в двухфазных системах «вода-органическая жидкость»	302
Новикова С.П., Салохединова Р.Р., Орлова А.А., Шустрова О.В., Низова Н.В., Бокерия Л.А., Голухова Е.З. Полимерные покрытия для медицинских изделий в сердечно-сосудистой хирургии	303
Оспенников А.С., Шибаев А.В., Филиппова О.Е. Гидрогели, образованные природным полимером и самоорганизующейся сеткой нанокристаллов для задач 3D-печати	304
Оспенников А.С., Шибаев А.В., Куклин А.И., Филиппова О.Е. Особенности получения сеток полиакриламида в полуразбавленных растворах поверхностно-активного вещества	305
Павлов А.А., Борисова М.Э., Камалов А.М., Кызьюров С.А., Диденко А.Л. Абсорбционные и низкочастотные характеристики полиимидов с разной жесткостью молекул	306
Падня П.Л., Шибаев И.Э., Мостовая О.А., Становая А.И., Абашкин В.М., Щербин Д.Г., Стойков И.И. Полиамидоаминные дендримеры на платформе тиакаликс[4]арена: синтез и биомедицинское применение	307
Пальшин В.А., Даниловцева Е.Н., Зелинский С.Н., Савин А.М., Захарова Н.В., Стрелова М.С., Анненков В.В. Термолабильные полимеры и нанокомпозиты а качестве покрытий для биомедицинских приложений	308
Паньков А.А. Полимерные композиционные материалы со встроенными оптоволоконными датчиками	309
Паньков А.А. Электромеханические свойства пьезоактивных композитов с учетом поправок деформационной анизотропии начального погружения	310
Парий И., Сурменев Р.А. Влияние магнитных наполнителей на структуру и пьезоэлектрические свойства скэффолдов на основе полилактида	311
Парчиева М.М., Ялхороева М.А., Инаркиева З.И., Карданова Д.А., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. Некоторые свойства галогенсодержащих ароматических полиэфиров	312
Парчиева М.М., Ялхороева М.А., Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Инаркиева З.И. Синтез и свойства новых галогенсодержащих мономеров для поликонденсации	313
Парчиева М.М., Ялхороева М.А., Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Инаркиева З.И. Синтез новых ароматических полиэфирарилатов с дихлорэтилетовыми группами	314
Паршина Е.К., Дерябин К.В., Исламова Р.М. Механические свойства и эффективность самозалечивания металполимерных комплексов на основе цинка, иридия и сополисилоксанов	315
Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Адамян А.Н., Смирнова К.А. Био- и фотоактивные материалы на основе водных растворов аминокислот, солей серебра и пвс	316
Петренко А.А., Катария Я.В., Клушин В.А., Самойлова Е.А. Синтез полимерных мембран на основе 5-ГМФ и его производных из возобновляемого сырья	317
Петренко Д.С., Петренко А.А., Клушин В.А., Королев Ю.В. Полиэфир-уретанакрилатная матрица на основе возобновляемого сырья для гибридных композиционных материалов	318
Вивтоненко А.С., Таксимбаева Д.А., Петров П.А., Шмакова Н.С., Чмутин И.А. Исследование электрических свойств SBS-пластика после 3D-печати	319
Петрова Ю.Ю., Булатова Е.В. Гидрофильные кверцетин-импринтированные фенол-формальдегидные смолы	320
Пидотова Д.А., Фролова Д.А., Бадьин А.В. Электрофизические свойства Полимерных термопластичных композитов на основе гексагонального феррита для применения в аддитивной технологии	321
Пирязев А.А., Авгеропулос А.Т., Иванов Д.А. Самосборка сополимеров на основе PS-B-PI и их производных с образованием сложных морфологий	322
Пичугин А.М., Дубинина А.Д. Разработка научных основ синтеза оптически прозрачных (со)полиимидов, содержащих полициклический фрагмент с улучшенными диэлектрическими и оптическими свойствами	323
Платонов М.М., Бабин А.Н., Евтехов М.А., Шарова И.А., Шимкин А.А. Пеноматериалы «Синтерм» для термокомпрессионного формования изделий из ПКМ	324
Подзорова М.В., Тертышная Ю.В., Монахова Т.В. Фото- и термоокислительная деструкция полимерных композиций полилактид-натуральный каучук	325
Подзорова М.В., Тертышная Ю.В. Исследование процессов деструкции композиционных материалов на основе полилактида	326
Подкопаева П.М., Замышляева О.Г., Мельникова Н.Б., Ковылин Р.С. Самоорганизация сополимеров метоксиолигоэтиленгликольметакрилата и метакрилата бетулина с дигексадецил фосфатом в монослоях ленгмюра на различных субфазах	327
Полоник В.Д., Наумова Ю.А., Фирсова А.В., Антман Е.И., Люсова Л.Р. Иннвационный отечественных термоэластопласт как модификатор битумных вяжущих	328

Полотнянщиков К.С., Светличный В.М, Ваганов Г.В., Мягкова Л.А., Иванькова Е.М., Иванов А.Г., Юдин В.Е. Синтез, структура и морфология пенополиимидов, получаемых из водорастворимых солей полиамидокислот	329
Полякова О.Ю., Дорошкевич А.С., Прудченко А.П., Протасевич Ю.С., Савоськин М.В. Создание нанокомпозитных материалов на основе углеродных нанотрубок	330
Давыдова А.А., Ракша Е.В., Осколкова О.Н., Сухов П.В., Гнатовская В.В., Полякова О.Ю., Волкова Г.К., Глазунова В.А., Бурховецкий В.В., Савоськин М.В. Соинтеркалаты нитрата графита и терморасширенный графит на их основе для полимерных композиционных материалов	331
Попова Е. И., Карезин К. И., Лазарева О. Л., Невский Р. Е., Соковишин А. В. Методы спектрального и термического анализа полимерных материалов в анализе несоответствий рэа	332
Попок В.Н., Бычин Н.В. Особенности корреляционных инвариантов кривых напряжение-деформация одноосного растяжения полимерных композиций	333
Попок В.Н. Отверждение полимерных композиций с высокой непредельностью полимеров 1,3-динитрилоксид-2,4,6-триэтилбензолом	334
Вохмянин М.А., Порошин Н. А., Черанев А.Н. Получение новых полиэфиров с использованием продуктов разложения полиэтилентерефталата	335
Пресняков К.Ю., Пиденко П.С., Пиденко С.А., Бурмистрова Н.А. Бионерганический композитный сорбент для извлечения экотоксикантов	336
Юркштович Т.Л., Голуб Н.В., Костерова Р.И., Пристромова Ю.И., Алиновская В.А. Наночастицы на основе альдегидсодержащих полисахаридов в качестве носителей биологически активных веществ	337
Прядезников Б.Ю., Прядезникова А.А., Москалюк О.А. Композиционные материалы степлорегулирующими свойствами: способы создания и применение в текстиле	338
Прядезникова А.А., Прядезников Б.Ю., Москалюк О.А. Анализ теплоаккумулирующих веществ с фазовым переходом	339
Пугачёва Т.А., Курбатов В.Г. Исследование процесса отверждения алкидных олигомеров в присутствии полианилина и материалов на его основе	340
Кульков А.А., Антипов Ю.В., Конкина Г.Г., Пурина А.Н. Пути снижения влагопроницаемости изделий из ПКМ	341
Пылаев А.Е., Малахо А.П., Курданова Ж.И., Куликов А.П., Миронов В.Г., Жанситов А.А., Шахмурзова К.Т., Хаширова С.Ю. Термические свойства полиэфиркетонкетона, полученного по реакции Фриделя-Крафтса	342
Раева А.Ю., Анохина Т.С., Матвеев Д.Н., Жанситов А.А., Волков В.В., Хаширова С.Ю., Борисов И.Л. Высокопроницаемые ультрафильтрационные пловолоконные мембраны на основе полифениленсульфонов различной молекулярной массы	343
Раева А.Ю., Анохина Т.С., Борисов И.Л., Диденко А.Л., Малахов А.О. Новый способ получения химически стойких нанофильтрационных мембран на основе нерастворимых термостойких полиимидов	344
Ратников А.К., Крижановский И.Н, Темников М.Н., Ковалев А.О., Капустин Ю.И., Ратников А.К., Крижановский И.Н., Темников М.Н., Ковалев А.О., Капустин Ю.И., Музафаров А.М. Модификация нефтеполимерных смол с помощью гидротиолирования и гидросилилирования для изготовления антикоррозионных покрытий	345
Рашевский А.А., Дерябин К.В., Исламова Р.М. Получение самозалечивающихся силиконовых резин на основе силоксанового равновесия: синтез и характеризация	346
Реут Е.А., Серхачева Н.С., Черникова Е.В., Прокопов Н.И., Плуталова А.В., Лобанова Н.А. Свойства водных дисперсий блок-сополимеров акриловой кислоты и N-изопропилакриамида различного состава	347
Молоканов Г.О., Ржевская Е.В., Слонов А.Л., Тлупов А.Ф., Хаширова С.Ю. Исследование механических свойств полиэфирэфиркетона в широком диапазоне температур	348
Родаев В.В., Разливалова С.С., Васюков В.М. Электроформованный композитный хемосорбент углекислого газа на основе оксида кальция	349
Родыгин К.С., Гырдымова Ю.В. Введение двух изотопных меток [D+13C] в мономерное звено как эффективный подход в исследовании строения полимеров	350
Розанова Ю.В., Мигулин Д. А., Мешков И.Б., Музафаров А.М. Получение композитных материалов на основе функциональных сверх-разветвленных полиорганосилоксанов и наночастиц переходных металлов	351
Аношкин А.Н., Писарев П.В., Роман К.В. Прогнозирование эффективных упругих характеристик пространственно-армированного композиционного материала с технологическими отклонениями	352
Рохманка Т.Н., Грушевенко Е.А., Голубев Г.С. Засорение полидецилметилсилоксана при разделении АБЭ-ферментационной смеси: влияние перфторокитильного заместителя	353
Рулев И.И., Мельников А.П., Комов Е.В.,Ахкямова А.Ф., Иванов Д.А. Перспективы развития метода нанокалориметрии	354
Рыжков А.И., Дроздов Ф.В., Черкаев Г.В., Музафаров А.М. Синтез и исследование свойств нового класса амфифильных карбосилановых янус-дендримеров с использованием природных соединений	355

Рябова Д.И., Власов Р.Р., Рябов С.А. Улучшение огнестойкости и прочностныххарактеристик полиизоциануратных пен при помощи малых количеств модифицированной органоглины Cloisite 25A	356
Гуменникова Е.А., Савельева Н.Д., Барута Д.С., Головина С.С. Разработка и апробирование комплекса методик по оценке потребительских свойств барьерных покрытий бумаги и картона	357
Савицкая Ю.А. Исследование влияния типа дисперсной структуры на физико-механические характеристики композиционных материалов на основе полиолефина с микрочастицами мрамора	358
Сажина Ю.А., Захарова Н.В., Нестерова Н.А. Сополимеризация N-винилпирролидона с кумарином в этаноле	359
Сазонов О.О., Панов Н.М., Дулмаев С.Э., Давлетбаева И.М. Полиуретановые мембранные материалы на основе модефицированных гиперразветвленных аминоэфиров борной кислоты	360
Салохединова Р.Р., Новикова С.П., Орлова А.А., Цыганков Ю.М., Сергеев А.А., Афанасьева Е.А., Бокерия Л.А., Голухова Е.З. Тромборезистентность медицинских изделий из полимерных МАТЕРИАлов, контактирующих с кровью	361
Самсонова К. А., Бахтеева К. Ю., Дянкова Т. Ю. Исследования в области крашения материалов из метаарамидных волокон	362
Санакоева М.О., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Кожемова К.Р. Композиционные материалы на основе термопластичных полимеров, модифицированных блочными сополиэфир-пирролами	363
Точиев Дж.С., Висханов С.С., Сапаев Х.Х. Теоретическая модель для описания прочности полимерных композитов с пластичной матрицей	364
Точиев Дж.С., Висханов С.С., Сапаев Х.Х. Физические основы реализации микромеханических моделей для полимерных композитов	365
Сахапова Т.С., Игнатов А.В. Технологическое решение изготовления стеклопластиковых изделий сложной формы	366
Кулешова А.Ю., Сашина Е.С. Термохромная печать текстильных материалов	367
Атаманова А.А., Алексанян М.М., Седуш Н. Г. Синтез поли (D,L-лактида) с контролируемой молекулярной массойт типом концевых групп	368
Селякова Д.Ю., Москалюк О.А., Морозкина С.Н. Методы оценки антибактериальной активности текстильных материалов	369
Семенов А.А., Конюх Д.А., Бельтюков Я.М. Влияние нановключений на макроскопические модули упругости полимерных материалов	370
Семенов А.В., Юрков Г.Ю., Солодилов В.И., Щербакова Г.И., Похоренко А.С. Композиционные материалы на основе предкерамических полимеров и железосодержащих наночастиц	371
Крупнин А.Е., Семенов Л.И., Сорокин Ф.Д., Брешенков Д.Г., Чарчян Э.Р. Проектирование и расчет саморасширяемого полимерного протеза аорты при больших перемещениях	372
Семенова И.В., Белашов А.В., Жихорева А.А., Москалюк О.А., Бельтюков Я.М. Нелинейно-упругие свойства полистирола и нанокомпозитов на его основе	373
Семенуха О.В., Воронина С.Ю. Влияние модификации поверхности тканевого (волокнистого) наполнителя на электрофизические свойства композиционного материала (ПКМ)	374
Сербин А.В., Егоров Ю.А., Алиханова О.Л. Полиэлектролитные системы комбинированного противодействия вирусам - био-нано-композитным генетическим паразитам	375
Сивова О.А., Ладилова Н.Ю., Корниенко П.В. Лаковые пленкообразующие Покрытия на основе галогенсодержащих полимеров	376
Сидорова Д.Н., Спиридонов А.М., Троев И.П., Маринова Л.Г., Дьяконов А.А., Пальшин Г.А., Заровняева Р.Г., Борисова Р.В., Лазарева Н.Н., Охлопкова А.А. Влияние тоеоферола ацетата на окислительную способность сверхвысокомолекулярного полиэтилена	377
Слободова Д.А., Горшкова Р.М., Панков С.А., Басалаев А.В., Новосёлов Н.П. Изучение неоднородности пектиновых полисахаридов методом комбинированного фракционирования	378
Смирнова А.В., Кирилэ Т.Ю., Родченко С.В., Козина Н.Д., Зеленцов М.Д., Филиппов А.П. Термочувствительные блок-сополимеры поли-2-алкил-2-оксазинов	379
Снетков П.П., Петухов М.Г., Морозкина С.Н., Успенская М.В. Докинг пептидных молекул в белки-мишени амилоидоза сердца	380
Содикова М.Р. Ионообменные композиционные материалы с новыми функциональными и эксплуатационными характеристиками	381
Содикова М.Р. Ионообменные материалы дисперсной структуры в эластомерных композициях	382
Соколов С.Е., Малахов А.О., Грушевенко Е.А., Бахтин Д.С., Волков В.В. Политетрадецилметилсилоксан: полимер для низкотемпературного разделения углеводородов	383
Солодухин Д.А., Шкинёв П.Д., Дроздов Ф.В., Музафаров А.М. Синтез силоксановых каучуков с перфторалкильными заместителями	384

Соломаха О.А., Степанова М.А., Гофман И.В., Рабчинский М.К., Нащекина Ю.А., Нащекин А.В., Коржикова-Влах Е.Г. Модификация аминированного графена олиго-/поли(глутаминовой кислотой) для улучшения свойств материалов на основе поли-ε-капролактона	385
Сорокин А.В., Лавлинская М.С., Гончарова С.С., Файзуллин Д.А., Кондратьев М.С., Холявка М.Г., Зуев Ю.Ф., Артюхов В.Г Разработка новых биокатализаторов на основе привитых сополимеров карбоксиметилцеллюлозы	386
Сосунов А.М., Комлев А.Е., Алтынников А.Г., Платонов Р.А. Исследование электрофизических и механических свойств композитного материала на основе ПТФЭ матрицы с добавлением диоксида титана различной кристаллической структуры	387
Спиридонова Е.В., Анисимова С.В. Синтез акриловых сополимеров структуры «ядро-оболочка» методом эмульсионной полимеризации	388
Стаценко Т.Г, Кольцов С.И., Морозова С.М. Наноструктурные полимерные материалы для 3D-печати	389
Степанов М.Г., Дянкова Т.Ю. Композиции для придания устойчивости к износу от потери сцепляемости между петельной и крючковой составляющими ленты-застёжки	390
Степанова М.А., Соломаха О.А., Гофман И.В., Нащекина Ю.А., Сердобинцев М.С., Виноградова Т.И., Коржиков-Влах В.А., Коржикова-Влах Е.Г. 3D-печатные макропористые скаффолды на основе биоразлагаемых полиэфиров и модифицированной олиго(глутаминовой кислотой) нанокристаллической целлюлозы для регенерации костной ткани	391
Стрелова М.С., Даниловцева Е.Н., Зелинский С.Н., Пальшин В.А., Анненков В.В. Имидазолсодержащие термо- и pH-чувствительные сополимеры	392
Субханкулов Р.М., Игнатов А.В. Технология бесконтактного нанесения предварительно пропитанного волокна	393
Сухарева К.В., Михайлов И.А., Булучевская А.Д., Сухарев Н.Р., Романов Р.Р., Попов А.А. Композиционные материалы на основе этилен-пропилен-диенового каучука и этиленвинилацетата с добавлением алюмосиликатных ценосфер	394
Сырцова Д.А., Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Алентьев А.Ю., Кузнецов А.А. Газоразделительные свойства полифениленокисида, модифицированного в низкотемпературной плазме	395
Грехнёва Е.В., Лагутина А.С., Сычев А.В., Кудрявцева Т.Н. Применение карбоцепных водорастворимых полимеров для создания новых лекарстыенных форм нестероидных противовоспалительных препаратов	396
Игнатов А.В., Карпачев А.Ю., Тагильцев С.В. Повышение параметров шероховатости при обработке расточными оправками с эффектом виброгашения	397
Таранкова К.А., Григорьева А.О., Зайцев С.Д. Синтез биосовместимых (со)полимеров на основе полиметакриловой кислоты для таргентой доставки лекарственных средств	398
Тарасов А.Е., Подвальная Ю.В., Грищук А.А., Захарова А.Д., Бадамшина Э.Р. Передача цепи с деструкцией при анионной полимеризации акрилонитрила под действием третичных аминов	399
Таратина В.А., Томс Р. В., Гервальд А.Ю. Синтез сополимеров акрилонитрила и метилакрилата для формования волокон из расплава	400
Пугачёва Т.А., Тарусина К.А., Малков Г.В., Курбатов В.Г. Работы в области создания полимерной основы фоторезиста для ARF литографии	401
Темников М.Н., Хасяк Я.К., Крижановский И.Н., Ершова Т.О., Анисимов А.А., Музафаров А.М. Полифенилсилсесквиоксаны. От элементарного кремния до новых структурных форм.	402
Теньковцев А.В. Синтез термочувствительных сферических и цилиндрических щеток на основе олигомерных полиоксазолинов	403
Тертышная Ю.В., Скороходова А.Н., Карпова С.Г., Подзорова М.В. Функциональные волокнистые агроматериалы на основе биоразлагаемых полиэфиров	404
Панов Ю.Т., Тимаков Е.А., Головатюк А.А. Полимочевины с повышенной стойкостью к кислотам	405
Тептина А.И., Тимошина Ю.А., Вознесенский Э.Ф. Барьерные полимерные пленочные материалы с нанокомпозитными покрытиями	406
Тихомиров А.Ф., Цобкалло Е.С., Гладков С.В. Альтернативные инструменты для финансирования разработки и внедрения "умных" материалов	407
Ткачева Н.Н., Котова С.В. Клеевые композиции различного назначения на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука и хлорполимеров	408
Чаудхари С., Яценко Е.А., Гольцман Б.М., Ткаченко В.Д. Физико-химические свойства геополимерных материалов на основе топливных отходов в зависимости от вида порообразующей добавки	409
Толстобров И.В., Широкова Е.С., Саетова Н.С., Кузьмин А.В. Использоование FDM печати в изготовлении материалов для герметизации твердооксидных топливных элементов	410
Трофимов С.В., Чумаков А.А., Головко Д.А., Новиков Ю.В. Анионные поверхностно-активные вещества в технологии пористых геополимеров	411
Трофимова Е.Н., Дянкова Т.Ю., Бахтеева К.Ю. Получение окрашенного волокна арлана с повышенной огнестойкостью	412

Тургумбаева Р.Х., Абдикаримов М.Н., Саматов И.Б. Термический анализ нефтебитуминозных пород месторождения Жылы-Ой	413
Туякбаев Б.Т., Скаков М.К. Влияние реакторного излучения на свойства композиционного материала на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с наполнителями	414
Уголкова М. А., Попова Е. И., Шацких С. Н., Невский Р. Е., Соковишин А. В. Разработка эластичного пропиточного компаунда электроизоляционного назначения	415
Успенская М.В., Морозкина С.Н., Стрекаловская У.Н., Брин В.Б., Соколовский Н.В., Снетков П.П. Системы доставки препаратов для лечения амилоидоза сердца с направленным действием	416
Устякина Д.Р., Стоянов О.В., Русанова С.Н. Влияние оксидов на процесс отверждения высокомолекулярной эпоксидной смолы	417
Фазылова Д.И., Вафина А.Р., Зенитова Л.А. Полимерные композиционные материалы на основе силоксанового каучука медицинского назначения	418
Фам Ван Тхуан, Биличенко Ю.В., Пашева Е.Ю., Киреев В.В. Отверждение эпоксидной смолы эд-20 олигомерными карбокси-арилоксициклотрифосфазенами	419
Фарион И.А., Бурдуковский В.Ф., Тимашев П.С. Композиты на основе водных уксуснокислых растворов коллагена и водрастворимых биосовместимых полимеров	420
Федоров Г.Г., Цобкалло Е.С., Москалюк О.А. современные гибкие экранирующие полимерные материалы	421
Ершова Н.А., Гуменникова Е.А., Федорова Е.Э., Косовский Г.Н. Получение водостойкой поливинилацетатной дисперсии класса D3	422
Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н. Размерные кинетические эффекты при химических превращениях в спрее	423
Федосеева Е.Н., Федосеев В.Б. Моделирование кинетики поликонденсационных процессов в спрее	424
Фетин П.А., Кадников М.В., Солунина А.А., Фетина В.И., Сеньчукова А.С. Лезов А.А. Гребнеобразные полиэлектролиты - платформа для создания умных материалов	425
Фетисова В.Э., Тетерина А.Ю., Комлев В.С. Раневые покрытия для замещения кожных покровов с включением факторов роста	426
Филиппова С.С., Дерябин К.В., Исламова Р.М. Получение антибактериальных силиконовых материалов на основе галогенсодержащих полисилоксанов	427
Калиш П.Э., Фомичева И.Н., Малахо А.П. Разработка технологии получения лент-препрегов на термопластичной матрице	428
Франк И.В., Крижановский И.Н., Темников М.Н., Анисимов А.А., Музафаров А.М. Последовательная модификация полифункциональных силоксановых соединений и полимерных субстратов реакциями гидротиолирования и гидросилилирования	429
Фролова Д.А., Пидотова Д.А., Бадьин А.В., Матыскин К.Е., Денисенко А.В. Электромагнитные свойства композиционных эластомеров для 3d-печати на основе полиэтилена в терагерцовой области частот	430
Футорянская А.М., Александрова В.А. Способы получения наночастиц серебра, стабилизированных сукцинил хитозаном	431
Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Инаркиева З.И., Парчиева М.М., Ялхороева М.А., Бесланеева З.Л. Ненасыщенные галогенсодержащие сополиэфиркетоны	432
Хижняк С.Д., Зеников Г.Р., Иванова А.И., Пахомов П.М. Гелеобразование в низкоконцентрированных растворах L-цистеина, нитрата серебра, хитозана и сульфат-аниона	433
Холхоев Б.Ч., Бардакова К.Н., Матвеев З.А., Епифанов Е.О., Ефремов Ю.М., Тимашев П.С., Бурдуковский В.Ф. Материалы с памятью формы на основе полибензимидазолов	434
Хчоян А.Г., Белова А.С., Ильина Т.М., Кононевич Ю.Н., Ионов Д.С., Сажников В.А.,Ханин Д.А., Никифорова Г.Г, Васильев В.Г., Музафаров А.М. Синтез и изучение фотофизических свойств соединений на основе силоксановых матриц и органических флуорофоров	435
Целищев Ю.Г. Реологические свойства олигомерной композиции с дисперсным диоксидом кремния	436
Цобкалло Е.С., Юдин В.Е., Москалюк О.А. Трансэнергопластики для технических приложений	437
Чепурнова С.Ю., Шкинёв П.Д., Дроздов Ф.В., Музафаров А.М. Создание бактерицидных покрытий на основе силиконовых олигомеров и полимеров	438
Черезова Е.Н., Накып А.М., Карасева Ю.С. Порошковые целлюлозосодержащие продукты в качестве модификаторов и наполнителей резин	439
Черенков И.А., Сергеев В.Г., Игнатьева М.М. Влияние бактериального эндотоксина на электрополимеризацию толуидинового синего и перспективы применения полученных полимеров	440
Чернова У.В., Больбасов Е.Н., Немойкина А.Л. Фторсодержащие полимерные мембраны с пьезоэлектрическими свойствами и антимикробной активностью	441

Черноморова М.А., Уфлянд И.Е., Жинжило В.А. Определение адсорбции продуктов личной гигиены на сорбенте терефталат никеля - 2,2'-дипиридил	442
Черняев Д.А., Курмаз С.В., Перепелицина Е.О. Теплофизические свойства амфифильных терполимеров на основе N-винилпирролидона сложной макромолекулярной архитектуры	443
Чистякова Д.А., Баклагин В.Л., Цегельская А.Ю., Кузнецов А.А. Синтез термопластичных полиэфиримидов на основе изомеров бисфенолдифталевого ангидрида	444
Чичаров А.А., Григорьева А.О., Зайцев С.Д. ROCOP-RAFT полимеризация как способ одностадийного синтеза блок-сополимеров на основе полилактида	445
Чуков Д.И, Торохов В.Г., Степашкин А.А., Олифиров Л.К, Чердынцев В.В. Композиционные материалы на основе полисульфонов, армированные углеродными нанотрубками	446
Чуприкова А.А., Завражин Д.О., Баронин Г.С. Разработка технологического регламента получения изделий из фторопластов объемным пластическим деформированием и оценка их технических характеристик	447
Шабаев А.С, Хаширова С.Ю. Новый метод исследования газопроницвемости полимерных материалов	448
Шакирова А.Р., Ершова Т.О., Анисимов А.А., Манохина Е.А., Щеголихина О.И., Музафаров А.М. Синтез и исследование свойств полифенилсилсесквиоксанов, полученных из прекурсоров различного строения	449
Шалыгина Т.А. Повышение скорости восстановления исходной формы композиционных материалов на основе полиуретана с эффектом памяти формы и модифицированных частиц карбида кремния	450
Шалыгина Т.А., Дудник А.И., Тоньшина А.В., Савенков А.А. Разработка интеллектуальной системы раскрытия для трансформируемых конструкций космического назначения	451
Шамсутдинова Р.Н., Солдатова А.Е., Цегельская А.Ю., Монахова К.З., Бурть Е. С., Плиско Т.В., Бильдюкевич А. В., Кузнецов А.А. Использование сильноразветвленных полиимидов как сшивающих агентов для первапорационных мембран	452
Шанвар С., Колякина Е.В., Гришин Д.Ф. Разработка, синтез и оценка эффективности присадок на полимерной основе, полученных методами контролируемой полимеризации, к дизельным топливам и минеральным маслам	453
Шарипова А.В., Фоминых О.Д., Балакина М.Ю. Молекулярное моделирование метакриловых хромофорсодержащих полимерных материалов	454
Джафаров В.Д., Шарифова М.Т., Гаджиева Э.М., Гасанов С.Л., Ибрагимов К.Е. Композиционные материалы на основе отработанного полиэтилена и керамзита	455
Расулов Ч.К., Шахмурадов С.Т., Хамиев М.Дж., Багирова Ш.Р. Синтез циклоалкилхлорфенольных оснований манних	456
Шелгаев В.Н. Новые квалификационные к стециалистаом в области полимеров	457
Шелгаев В.Н. Новые формы обучения студентов	458
Шибанова А.В., Цобкалло Е.С., Москалюк О.А., Юдин В.Е. Износостойкие волокнистые композиционные материалы на основе ПЭТФ	459
Грушевенко Е.А., Широких С.А., Борисов И.Л., Холодков Д.Н., Баженов С.Д. CO2 селективный октаэтиленгликоль содержащий полиметилсилоксан для мембранного газоразделения	460
Широкова Л.Н., Александрова В.А. Изучение сорбционной способности карбоксиметилхитина в солевой, кислой и смешанной форме по отношению к ионам серебра	461
Шишкин А.Ю., Ковылин Р.С., Смирнов В.Ф., Фукина Д.Г., Корягин А.В., Чесноков С.А. Антимикробные свойства композитного материала на основе полимера Tegdma и микрочастиц оксидов тяжелых металлов	462
Шишханова К.Б., Молчанов В.С., Филиппова О.Е. Влияние добавления восприимчивых к pH нанотрубок галлуазита в сетки червеобразных мицелл поверхностно-активного вещества	463
Шкинев П.Д., Дроздов Ф.В., Крапивко А.Л., Гервиц Л.Л., Музафаров А.М. Создание экологичных силоксановых гидрофобизаторов с перфторалкильными заместителями на основе димера и тримера гексафторпропилена	464
Шляпцева М.Д., Хайбуллина Е.Е., Комова Н.Н., Наумова Ю.А. Иследование методами ДСК И ИК-спектроскопии системы СБС+сера, применяемой для модификации битума	465
Шоипова Ф.Х., Колякина Е.В., Гришин Д.Ф. Нитроны в реакциях сочетания бромсодержащего полистирола в присутствии каталитических систем на основе меди (II) и различных восстанавливающих агентов	466
Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Шокумова М.У. Некоторые аспекты синтеза сополиариленэфирсульфонкетонов	467
Шульгин А.В., Москалюк О.А. Полимерные и композиционные материалы для электростимуляции клеточного роста	468

Якиманский А.А., Каскевич К.И., Чулкова Т.Г., Неумолотов Н.К., Воинова В.В., Баженов А.С., Жданов А.П., Якиманский А.В. Синтез, модификация и люминесцентные свойства дицианопроизводных стильбена и фенантрена	469
Яковлев С.А., Дянкова Т.Ю. Коспозиции для придания термо- и огнестойкости материалам из химических волокон	470
Якубова Л.Ю., Дмитриенко А.О., Подзорова М. В., Селезнева Л.Д. Изменение структуры биоразлагаемых полимеров под влиянием аргессивных факторов окружающей среды	471
Ялхороева М.А., Парчиева М.М., Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Инаркиева З.И. Галогенсодержащие статистические полиариленэфирсульфидсульфоны	472
Ялхороева М.А., Парчиева М.М., Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Инаркиева З.И. Синтез и свойства статистических полиариленэфирсульфидсульфонов на основе различных бисфенолов	473
Зюзин А.М., Янцен Н.В., Карпеев А.А., Игонченкова К.Е. Влияние деформации на проводимость углеродосодержащих полимерных композитов	474

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

Фамилия И.О.	**Стр.**
Абалымов А.А.	22
Абашкин В.М.	307
Абдикаримов М.Н.	3
Абдикаримов М.Н.	413
Абдуллаева Н.Р.	4
Абрамов А.А.	5
Абукаев А.Ф.	6
Абукаев А.Ф.	7
Абукаев А.Ф.	32
Абушахманова З.Р.	8
Абушахманова З.Р.	256
Авгеропулос А.Т.	322
Авдеев М.М.	9
Авдеев М.М.	10
Авдеев Н.Д.	11
Авдонин В.В.	9
Адамян А.Н.	316
Аджиева О.А.	12
Аккуратов А.В.	13
Аккуратов А.В.	159
Аккуратов А.В.	226
Аккуратов А.В.	244
Алеева С.В.	207
Александрова В.А.	14
Александрова В.А.	431
Александрова В.А.	461
Александрова С.А.	129
Алексанова Е.А.	256
Алексанян М.М.	220
Алексанян М.М.	368
Алентьев А.Ю.	15
Алентьев А.Ю.	16
Алентьев А.Ю.	395
Алентьев Д.А.	17
Алентьев Д.А.	170
Алентьев Д.А.	171
Алиев А.Д.	163
Алиев Г.Ш.	18
Алиев Г.Ш.	89
Алиев Г.Ш.	287
Алиева К.Ш.	290
Алиева С.Б.	19
Алиновская В.А.	337
Алиханова О.Л.	20
Алиханова О.Л.	375
Алтынников А.Г.	236
Алтынников А.Г.	387
Алукаев Т.М.	168
Алфёров Д.Л.	21
Альгунами Ф.И.	253
Альджурид Н.В.	253
Альянова Е.Е.	113
Амиров Р.Р.	100
Амирова Л.М.	166
Амирова Л.М.	239
Аникина В.А.	160
Анисимов А.А.	51
Анисимов А.А.	172
Анисимов А.А.	267
Анисимов А.А.	402
Анисимов А.А.	429
Анисимов А.А.	449
Анисимов Р.А.	22
Анисимова С.В.	230
Анисимова С.В.	388
Анненков В.В.	308
Анненков В.В.	392
Анохин Д.В.	6
Анохин Д.В.	113
Анохин Д.В.	255
Анохин Е.В.	23
Анохина Т.С.	24
Анохина Т.С.	121
Анохина Т.С.	133
Анохина Т.С.	134
Анохина Т.С.	183
Анохина Т.С.	295
Анохина Т.С.	343
Анохина Т.С.	344
Аношкин А.Н.	352
Антипин И.С.	166
Антипов Ю.В.	25
Антипов Ю.В.	94
Антипов Ю.В.	341
Антипова К.Г.	26
Антман Е.И.	328
Апрятина К.В.	64
Ардабьевская С.Н.	27
Ардабьевская С.Н.	29
Ардабьевская С.Н.	40
Ардабьевская С.Н.	57
Ардабьевская С.Н.	58
Арзуманова Н.Б.	28
Арзуманян А.В.	198
Аристова В.А.	29
Аристова В.А.	58
Артюхов В.Г	386
Астафьева С.А.	30
Астафьева С.А.	241
Асташкина О.В.	225
Атаманова А.А.	368
Атамас К.А.	31
Афанасьев Д.В.	262
Афанасьева Е.А.	361
Ахкямова А.Ф.	7
Ахкямова А.Ф.	32
Ахкямова А.Ф.	33
Ахкямова А.Ф.	159
Ахкямова А.Ф.	354
Ахметова А.И.	34
Ахунзянова К.А.	35
Ачох А.Р.	36
Ачох А.Р.	126
Бабер П.О.	76
Бабин А.Н.	324
Багирова Ш.Р.	456
Бадамшина Э.Р.	164
Бадамшина Э.Р.	233
Бадамшина Э.Р.	399
Бадьин А.В.	140
Бадьин А.В.	231
Бадьин А.В.	321
Бадьин А.В.	430
Бажева Р.Ч.	62
Бажева Р.Ч.	186
Бажева Р.Ч.	312
Бажева Р.Ч.	313
Бажева Р.Ч.	314
Бажева Р.Ч.	432
Бажева Р.Ч.	472
Бажева Р.Ч.	473
Баженов А.С.	469
Баженов С.Д.	121
Баженов С.Д.	183
Баженов С.Д.	460
Базарова В.Е.	37
Базиев И.М.	38
Базиев И.М.	276
Базиев И.М.	277
Байгильдин В.А.	222
Байказиев А.Э.	41
Байказиев А.Э.	234
Байказиев А.Э.	252
Байказиев А.Э.	284
Байков Д.В.	39
Баканов К.К.	40
Бакиров А.В.	27
Бакиров А.В.	228
Баклагин В.Л.	444
Балагова М.З.	41
Балагова М.З.	252
Балакина М.Ю.	99
Балакина М.Ю.	454
Балашов М.С.	42
Балынин А.В.	24
Балынин А.В.	43
Балынин А.В.	44
Балькаев Д.А.	239
Баннов А.Г.	45
Баранова К.С.	46
Бардакова К.Н.	258
Бардакова К.Н.	434
Баринов Н.А.	255
Барокова Е.Б.	47
Барокова Е.Б.	48
Баронин Г.С.	447
Бартенева В.М.	250
Бартенева Е.С.	49
Бартенева Е.С.	78
Барута Д.С.	357
Барышева А.В.	50
Басалаев А.В.	378
Батенькин М.А.	157
Батракова И.А.	248
Бахтеева К.Ю.	362
Бахтеева К.Ю.	412
Бахтин Д.С.	183
Бахтин Д.С.	383
Башкова Е.В.	51
Баяндинова М.Б.	52
Беев А.А.	53
Беев А.А.	54
Беев А.А.	55
Беев А.А.	56
Беев А.А.	467
Беева Д.А.	53
Беева Д.А.	54
Беева Д.А.	55
Беева Д.А.	56
Беева Д.А.	467
Безлепкина К.А.	29
Безлепкина К.А.	40
Безлепкина К.А.	57
Безлепкина К.А.	58
Бекренев Н.В.	168
Белашов А.В.	373
Беликова И.И.	58
Белов Е.А.	260
Белов Н.А.	15
Белов Н.А.	16
Белова А.С.	435
Белоусов С.И.	59
Белькова Е.Ю.	115
Бельтюков Я.М.	370
Бельтюков Я.М.	373
Беляева А.А.	60
Беляева А.А.	109
Бердюгин А.И.	140
Березина Е.М.	240
Бермешев М.В.	17
Бермешев М.В.	170
Бермешев М.В.	171
Беров А.М.	61
Бесланеева А.Н.	61
Бесланеева З.Л.	62
Бесланеева З.Л.	432
Бжеумихов К.А.	197
Биличенко Ю.В.	21
Биличенко Ю.В.	419
Бильдюкевич А.В.	452
Блинкова А.А.	213
Блохин А.Н.	63
Бобрынина Е.А.	64

Бобрынина Е.В. 111
Богданова Л.М. 80
Богданова Ю.Г 214
Богданова Ю.Г. 65
Богданова Ю.Г. 66
Бокатый А.Н. 67
Бокатый А.Н. 143
Бокерия Л.А. 303
Бокерия Л.А. 361
Больбасов Е.Н. 114
Больбасов Е.Н. 441
Бондалетов В.Г. 218
Бондарев Д.А. 36
Борисенко Д.Ю. 193
Борисенко М.С. 191
Борисенкова А.А. 237
Борисов А.К. 68
Борисов В.А. 56
Борисов И.Л. 44
Борисов И.Л. 121
Борисов И.Л. 133
Борисов И.Л. 134
Борисов И.Л. 295
Борисов И.Л. 343
Борисов И.Л. 344
Борисов И.Л. 460
Борисов О.В. 69
Борисов Ю.И. 71
Борисова М.Э. 70
Борисова М.Э. 185
Борисова М.Э. 306
Борисова Р.В. 71
Борисова Р.В. 377
Боровкова Н.В. 15
Бородина А.М. 72
Борукаев Т.А. 38
Борукаев Т.А. 61
Борукаев Т.А. 73
Борукаев Т.А. 74
Борукаев Т.А. 276
Борукаев Т.А. 277
Ботвин В.В. 75
Ботвин В.В. 240
Боченков В.С. 224
Бочкарев Л.Н. 76
Бояндин А.Н. 77
Брескин К.А. 49
Брескин К.А. 78
Брешенков Д.Г. 372
Брин В.Б. 279
Брин В.Б. 416
Бронников С.В. 72
Бугров А.Н. 289
Будаев А.В. 264
Бузин А.И. 40
Бузин М.И. 172
Буинов А.С. 79
Букичев Ю.С. 80
Булатова Е.В. 320
Булучевская А.Д. 394
Буракова Л.А. 199
Бурдуковский В.Ф. 79
Бурдуковский В.Ф. 258
Бурдуковский В.Ф. 420
Бурдуковский В.Ф. 434
Буринская А.А. 223
Бурматова А.Е. 81
Бурмистрова Н.А. 336
Бурть Е.С. 452
Бурховецкий В.В. 331
Бычин Н.В. 333
Ваганов Г.В. 82
Ваганов Г.В. 83
Ваганов Г.В. 133
Ваганов Г.В. 134
Ваганов Г.В. 135
Ваганов Г.В. 288
Ваганов Г.В. 289
Ваганов Г.В. 295
Ваганов Г.В. 329
Вагин А.А. 191
Вагнер Д.В. 75
Валиева А.А. 99
Ваниев М.А. 274
Ванина А.С. 84
Варфоломеева Л.А. 232
Варьян И.А. 85
Васенева И.Н. 273
Васильев А.П. 86
Васильев В.Г. 435
Васильева В.В. 87
Васюков В.М. 349
Вафина А.Р. 418
Вахонина Т.А. 99
Вашуркин Д.В. 88
Вдовина О.С. 102
Вдовиченко А.Ю. 227
Вересникова А.В. 299
Веретенникова Н.А. 89
Верещагин А.А. 211
Вертопрахов И.А. 231
Вивтоненко А.С. 319
Вилачева Ю.Ю. 254
Виноградов А.С. 211
Виноградов М.И. 232
Виноградова Т.И. 391
Винокуров В.А. 147
Висханов С.С. 90
Висханов С.С. 364
Висханов С.С. 365
Вихирева А.Д. 91
Власов А.М. 92
Власов В.В. 93
Власов Р.Р. 356
Власова А.С. 184
Власова Е.Н. 122
Власова Е.Н. 288
Водолазский О.С. 94
Вознесенский Э.Ф. 406
Возняк А.И. 170
Воинова В.В. 469
Волгин В.М. 95
Волгин И.В. 136
Волков А.И. 96
Волков В.В. 343
Волков В.В. 383
Волкова Г.К. 331
Волкова Ю.А. 16
Воробьев В.И. 84
Воробьёв К.А. 129
Воронина С.Ю. 97
Воронина С.Ю. 374
Воронцов М.А. 21
Воронцов П.А. 151
Воронцова Е.А. 98
Воротынцев А.В. 50
Воротынцев А.В. 161
Вохмянин М.А. 335
Гаврилова Н.Н. 171
Гаджиева Г.Ф. 290
Гаджиева Э.М. 455
Гаджизаде С.М. 4
Гаджизаде С.М. 101
Газизов Д.А. 130
Гайсин А.И. 99
Гапанович М.В. 159
Гапанович М.В. 226
Гасанов С.Л. 455
Гасилова Е.Р. 143
Гатауллина Р.М. 100
Гатин А.К. 167
Гейдарли Г.З. 101
Генералова Е.Н. 102
Герасименко М.С. 260
Герасимов А.В. 235
Герасимова Д.С. 103
Герасимова Е.В. 104
Гервальд А.Ю. 18
Гервальд А.Ю. 42
Гервальд А.Ю. 89
Гервальд А.Ю. 179
Гервальд А.Ю. 193
Гервальд А.Ю. 287
Гервальд А.Ю. 400
Гервиц Л.Л. 464
Герк С.А. 105
Гилфанова Л.И. 106
Гильман А.Б. 167
Гильмутдинов И.И. 229
Гильмутдинов И.М. 229
Гладков С.В. 107
Гладков С.В. 407
Глазунова В.А. 331
Гнатовская В.В. 331
Гнеденков С.В. 260
Гнидина И.В. 95
Гоева Л.В. 163
Гойда А.И. 108
Голованова О.А. 105
Головатюк А.А. 405
Головахин В.В. 45
Головина М.А. 192
Головина М.А. 204
Головина С.С. 127
Головина С.С. 357
Головко Д.А. 411
Голуб Н.В. 337
Голубев А.А. 46
Голубев Г.С. 44
Голубев Г.С. 353
Голубев Я.В. 232
Голубева Н.Д. 80
Голубков С.С. 109
Голубков С.С. 280
Голухова Е.З. 303
Голухова Е.З. 361
Голых А.Я. 145
Гольцман Б.М. 409
Гомзяк В.И. 110
Гончаренко Д.В. 111
Гончарова И.К. 198
Гончарова С.С. 386
Горбачев С.А. 112
Горбунова И.Ю. 31
Горбунова И.Ю. 215
Горбунова М.А. 6
Горбунова М.А. 113
Гордиенко М.Г. 282
Горенинский С.И. 114
Горина А.В. 248
Горовая А.С. 81
Городов В.В. 301
Горончаровская И.В. 15
Горшков Н.И. 191
Горшкова Р.М. 115
Горшкова Р.М. 378
Горшкова Ю.Е. 10
Гостев А.И. 222
Гостева А.Н. 116
Гофман И.В. 288
Гофман И.В. 385
Гофман И.В. 391
Грехнева Е.В. 84
Грехнёва Е.В. 49
Грехнёва Е.В. 396
Григорьев Д.В. 117
Григорьев Т.Е. 26
Григорьев Т.Е. 156

Григорьева А.О. 91
Григорьева А.О. 92
Григорьева А.О. 118
Григорьева А.О. 398
Григорьева А.О. 445
Григорьева Т.А. 119
Григорьян А.Ю. 208
Григорян И.В. 120
Гришин Д.Ф 219
Гришин Д.Ф. 139
Гришин Д.Ф. 453
Гришин Д.Ф. 466
Гришин И.Д. 200
Гришин И.Д. 219
Грищук А.А. 164
Грищук А.А. 399
Грозова Н.А. 254
Грушевенко Е.А. 24
Грушевенко Е.А. 44
Грушевенко Е.А. 121
Грушевенко Е.А. 353
Грушевенко Е.А. 383
Грушевенко Е.А. 460
Губарев А.С. 169
Гужель Ю.А. 145
Гуменникова Е.А. 357
Гуменникова Е.А. 422
Гурьева С.А. 122
Гурьянов Е.И. 294
Гучинов В.А. 53
Гырдымова Ю.В. 123
Гырдымова Ю.В. 350
Давлетбаев Р.С. 125
Давлетбаев Р.С. 158
Давлетбаева А.Р. 124
Давлетбаева И.М. 124
Давлетбаева И.М. 125
Давлетбаева И.М. 158
Давлетбаева И.М. 360
Давыдов Д.В. 126
Давыдова А.А. 331
Давыдова Г.А. 116
Давыдова Н.А. 127
Дайюб Т. 248
Данилова С.Н. 147
Данилова-Волковская Г.М. 285
Данилова-Третьяк С.М. 128
Даниловцева Е.Н. 308
Даниловцева Е.Н. 392
Дарвиш Д.М. 129
Дворяк С.В. 10
Дейнеко Д.В. 116
Демина Н.С. 130
Демина П.А. 22
Денисенко А.В. 218
Денисенко А.В. 430
Денисова Ю.И. 12
Дерновая Е.С. 131
Дерябин К.В. 132
Дерябин К.В. 315
Дерябин К.В. 346
Дерябин К.В. 427
Джайасингхе Б.М.Д.Н.С. 70
Джардималиева Г.И. 80
Джафаров В.Д. 455
Диденко А.Л. 82
Диденко А.Л. 83
Диденко А.Л. 133
Диденко А.Л. 134
Диденко А.Л. 135
Диденко А.Л. 295
Диденко А.Л. 306
Диденко А.Л. 344
Дмитриев К.Е. 150
Дмитриенко А.О. 471
Добровольская И.П. 142
Добровский А.Ю. 136
Докин Е.С. 50
Долбин И.В. 137
Долбин И.В. 138
Долганов Е.Д. 139
Должикова В.Д. 65
Должикова В.Д. 66
Дорожкин К.В. 140
Дорожкин К.В. 231
Доронин Ф.А. 141
Дорошкевич А.С. 330
Дресвянина Е.Н. 142
Дроздов Ф.В. 29
Дроздов Ф.В. 57
Дроздов Ф.В. 58
Дроздов Ф.В. 355
Дроздов Ф.В. 384
Дроздов Ф.В. 438
Дроздов Ф.В. 464
Дубашинская Н.В. 67
Дубашинская Н.В. 143
Дубинина А.Д. 323
Дубров Е.Н. 144
Дудин А.Н. 145
Дудка Д.В. 271
Дудник А.И. 451
Дулмаев С.Э. 360
Дымникова Н.С. 146
Дьяконов А.А. 147
Дьяконов А.А. 377
Дянкова Т.Ю. 362
Дянкова Т.Ю. 390
Дянкова Т.Ю. 412
Дянкова Т.Ю. 470
Дятлов В.А. 213
Евсеев А.К. 15
Евсеева Л.Е. 128
Евтехов М.А. 324
Евтюгин Г.А. 291
Егоров А.С. 168
Егоров В.М. 68
Егоров Ю.А. 375
Елохин И.В. 148
Елоховский В.Ю. 288
Елоховский В.Ю. 289
Емельянов Н.А. 264
Епифанов Е.О. 434
Ерохина Е.В. 146
Ерошенко Н.С. 149
Ертилецкая Н.Л. 77
Ершов А.А. 150
Ершов П.А. 151
Ершова Н.А. 422
Ершова Т.О. 51
Ершова Т.О. 402
Ершова Т.О. 449
Ефанов К.С. 49
Ефанов С.А. 84
Ефанов С.А. 165
Ефанов С.А. 208
Ефимов М.Н. 43
Ефремов Ю.М. 258
Ефремов Ю.М. 434
Жабина В.Н. 179
Жанситов А.А. 41
Жанситов А.А. 234
Жанситов А.А. 286
Жанситов А.А. 342
Жанситов А.А. 343
Жданов А.П. 469
Жданова К.А. 162
Живчикова А.Н. 13
Живчикова А.Н. 159
Живчикова А.Н. 226
Живчикова А.Н. 244
Жинжило В.А. 292
Жинжило В.А. 442
Жихорева А.А. 373
Жмакин В.В. 206
Жмыхов В.М. 78
Жуйков В.А. 152
Жуйкова Ю.В. 152
Жуков В.И. 153
Жуков В.И. 154
Жукова Е.В. 188
Жулина Е.Б. 69
Журавель С.В. 15
Журавлёв В.И. 102
Забуга Н.Н. 155
Завражин Д.О. 447
Загоскин Ю.Д. 156
Загоскин Ю.Д. 221
Загоскин Ю.Д. 227
Загулина А.В. 157
Зайцев А.В. 172
Зайцев С.Д. 64
Зайцев С.Д. 91
Зайцев С.Д. 92
Зайцев С.Д. 118
Зайцев С.Д. 195
Зайцев С.Д. 398
Зайцев С.Д. 445
Закиров И.Н. 124
Закиров И.Н. 158
Заморецков Д.С. 13
Заморецков Д.С. 159
Замышляева О.Г. 157
Замышляева О.Г. 327
Замятина Е.А. 160
Занозин И.Д. 50
Заровняева Р.Г. 377
Зарубин Д.М. 161
Захаров М.С. 162
Захаров Н.А. 163
Захарова А.Д. 164
Захарова А.Д. 399
Захарова Е.С. 257
Захарова Н.В. 308
Захарова Н.В. 359
Захарова Т.В. 163
Захарьевич Д.А. 247
Звягина Д.В. 39
Звягинцева В.А. 165
Зеленин А.Д. 265
Зеленцов М.Д. 379
Зелинский С.Н. 308
Зелинский С.Н. 392
Зеников Г.Р. 433
Зенитова Л.А. 418
Зимин К.С. 166
Зиновьев А.В. 167
Зиновьев А.В. 395
Злобина И.В. 168
Зорин И.М. 169
Зорин И.М. 266
Зоткин М.А. 170
Зоткин М.А. 171
Зубов В.П. 250
Зубова В.Ю. 172
Зуев В.В. 112
Зуев Ю.Ф. 386
Зуи Н.В. 173
Зыонг Т.М. 125
Зюзин А.М. 178
Зюзин А.М. 187
Зюзин А.М. 474
Ибрагимов К.Е. 455
Иванов А.Г. 142
Иванов А.Г. 144
Иванов А.Г. 329
Иванов Д.А. 6
Иванов Д.А. 7
Иванов Д.А. 32
Иванов Д.А. 33

Иванов Д.А. 88
Иванов Д.А. 113
Иванов Д.А. 159
Иванов Д.А. 255
Иванов Д.А. 296
Иванов Д.А. 322
Иванов Д.А. 354
Иванов Н.А. 174
Иванов П.Л. 175
Иванова А.И. 433
Иванова А.Н. 176
Иванова М.В. 272
Иванькова Е.М. 133
Иванькова Е.М. 134
Иванькова Е.М. 135
Иванькова Е.М. 295
Иванькова Е.М. 329
Игнатов А.В. 366
Игнатов А.В. 393
Игнатов А.В. 397
Игнатьев С.Д. 177
Игнатьева М.М. 440
Игонченкова К.Е. 178
Игонченкова К.Е. 187
Игонченкова К.Е. 474
Измалков Д.А. 193
Ильина Т.М. 435
Имшинецкий И.М. 260
Инаркиева З.И. 62
Инаркиева З.И. 312
Инаркиева З.И. 313
Инаркиева З.И. 314
Инаркиева З.И. 432
Инаркиева З.И. 472
Инаркиева З.И. 473
Ионов Д.С. 435
Исаев А.Н. 93
Исламов А.Х. 9
Исламова Л.Н. 99
Исламова Р.М. 132
Исламова Р.М. 315
Исламова Р.М. 346
Исламова Р.М. 427
Исмайлов Д.А. 179
Истомина Т.С. 30
Истомина Т.С. 241
Исупова З.Ю. 299
Каблов В.Ф. 94
Кадников М.В. 425
Кадыкова Ю.А. 180
Кадыкова Ю.А. 181
Казин Н.А. 130
Калганова С.Г. 180
Калганова С.Г. 181
Каледин Вл.О. 182
Калинин А.А. 99
Калиш П.Э. 428
Калмыков Д.О. 183
Калугина М.С. 184
Камалов А.М. 133
Камалов А.М. 134
Камалов А.М. 135
Камалов А.М. 142
Камалов А.М. 185
Камалов А.М. 295
Камалов А.М. 306
Капитонова Ю.В. 71
Капустин Ю.И. 345
Капустин Ю.И. 345
Карасева Ю.С. 439
Карданова Д.А. 186
Карданова Д.А. 312
Карезин К.И. 332
Карпачев А.Ю. 397
Карпеев А.А. 178
Карпеев А.А. 187
Карпеев А.А. 474
Карпова С.Г. 404
Касим А. 202
Каскевич К.И. 188
Каскевич К.И. 469
Катария Я.В. 189
Катария Я.В. 190
Катария Я.В. 317
Кахраманов Н.Т. 28
Качалова Е.А. 161
Качкаров Ж.А. 73
Кашпаров И.И. 190
Кашпарова В.П. 189
Кашпарова В.П. 190
Кижняев В.Н. 259
Киреев В.В. 419
Кирейнов А.В. 60
Кириллов А.С. 191
Кирилэ Т.Ю. 63
Кирилэ Т.Ю. 192
Кирилэ Т.Ю. 379
Киршанов К.А. 193
Кирьянов А.А. 194
Кирюшина К.Д. 195
Киселев А.М. 196
Киселев М.Р. 163
Китай М.С. 197
Китиева Л.И. 74
Клинков В.А. 194
Клинов Д.В. 255
Клокова К.С. 29
Клокова К.С. 40
Клокова К.С. 57
Клокова К.С. 58
Клокова К.С. 198
Клушин В.А. 199
Клушин В.А. 317
Клушин В.А. 318
Князев А.С. 240
Князев Н.С. 30
Князев Н.С. 241
Князева Н.А. 200
Кобыхно И.А. 133
Кобыхно И.А. 194
Ковалев А.О. 345
Ковалев А.О. 345
Ковалев И.А. 201
Ковалева В.В. 227
Коваль Е.М. 163
Ковальский А.М. 202
Ковтун И.Д. 110
Ковылин Р.С. 327
Ковылин Р.С. 462
Ковылина Т.А. 76
Кодзокова М.Х. 54
Кодолова-Чухонцева В.В. 142
Кожемова К.Р. 203
Кожемова К.Р. 363
Козина Н.Д. 192
Козина Н.Д. 204
Козина Н.Д. 379
Козлов С.В. 9
Козлова А.А. 205
Козлова А.А. 206
Кокшаров С.А. 207
Колбе К.А. 135
Колбе К.А. 185
Колесников Т.И. 224
Колесникова Н.Н. 85
Колотова У.А. 208
Кольцов С.И. 389
Колякина Е.В. 453
Колякина Е.В. 466
Комарова А.Д. 76
Комлев А.Е. 236
Комлев А.Е. 387
Комлев В.С. 426
Комов Е.В. 7
Комов Е.В. 32
Комов Е.В. 33
Комов Е.В. 354
Комова Н.Н. 465
Кондратова А.Н. 84
Кондратьев М.С. 386
Конкина Г.Г. 25
Конкина Г.Г. 94
Конкина Г.Г. 341
Кононевич Ю.Н. 435
Конюх Д.А. 370
Копотилова А.А. 209
Коржиков-Влах В.А. 391
Коржикова-Влакх Е.Г. 60
Коржикова-Влах Е.Г. 385
Коржикова-Влах Е.Г. 391
Коржов А.Н. 210
Коржова М.А. 210
Корниенко П.В. 376
Корнилицина Е.В. 30
Корнилицина Е.В. 241
Королёв С.В. 23
Королев Ю.В. 190
Королев Ю.В. 318
Коротков А.Н. 30
Коротков А.Н. 241
Коротковский В.И. 264
Коротнева И.С. 150
Корохин Р.А. 31
Корусенко П.М. 211
Корягин А.В. 462
Косенко Е.А. 212
Косовский Г.Н. 422
Костандян Е.С. 213
Костерова Р.И. 337
Костина Ю.В. 214
Костров С.А. 40
Костров С.А. 301
Костромин С.В. 72
Костромина Н.В. 215
Котельникова Н.Е. 272
Котова С.В. 155
Котова С.В. 216
Котова С.В. 408
Краева И.С. 217
Крамаренко Е.Ю. 40
Крамаренко Е.Ю. 301
Крапивко А.Л. 464
Красиков В.Д. 191
Красильников В.П. 268
Краснова И.Ю. 27
Краснова И.Ю. 198
Красова А.С. 192
Крафт В.Е. 295
Крашенинников С.В. 26
Крашенинников С.В. 249
Кревсун В.В. 218
Крижановский И.Н 345
Крижановский И.Н. 345
Крижановский И.Н. 402
Крижановский И.Н. 429
Криуличев И.П. 219
Крупнин А.Е. 26
Крупнин А.Е. 220
Крупнин А.Е. 221
Крупнин А.Е. 298
Крупнин А.Е. 372
Крыгина Д.М. 222
Кудрявцев В.В. 133
Кудрявцев В.В. 134
Кудрявцев В.В. 135
Кудрявцев В.В. 295
Кудрявцев Я.В. 12
Кудрявцева Д.А. 236
Кудрявцева Е.В. 223
Кудрявцева Т.Н. 165
Кудрявцева Т.Н. 208

Кудрявцева Т.Н. 264
Кудрявцева Т.Н. 396
Кузнецов А.А. 167
Кузнецов А.А. 224
Кузнецов А.А. 395
Кузнецов А.А. 444
Кузнецов А.А. 452
Кузнецов А.Ю. 225
Кузнецов И.Е. 13
Кузнецов И.Е. 159
Кузнецов И.Е. 226
Кузнецов И.Е. 244
Кузнецов Н.М. 221
Кузнецов Н.М. 227
Кузнецова Е.В. 228
Кузнецова И.В. 229
Кузнецова Н.А. 233
Кузьмин А.В. 410
Кузьмина С.Н. 230
Куклин А.И. 305
Кулешов Г.Е. 140
Кулешов Г.Е. 231
Кулешова А.Ю. 367
Куликов А.Д. 50
Куликов А.П. 342
Куликова Т.Н. 291
Куличихин В.Г. 232
Кульков А.А. 25
Кульков А.А. 182
Кульков А.А. 341
Курбатов В.Г. 233
Курбатов В.Г. 270
Курбатов В.Г. 302
Курбатов В.Г. 340
Курбатов В.Г. 401
Курданова Ж.И. 41
Курданова Ж.И. 234
Курданова Ж.И. 252
Курданова Ж.И. 286
Курданова Ж.И. 342
Курлыкин М.П. 204
Курмаз С.В. 443
Кутырева М.П. 81
Кутырева М.П. 235
Кучер Я.А. 236
Кучина В.А. 237
Кызьюров С.А. 306
Кычкин А.К. 147
Кычкин А.К. 246
Лавлинская М.С. 386
Лагунова О.В. 238
Лагутин П.Г. 183
Лагутина А.С. 396
Ладилова Н.Ю. 376
Лазарева Н.Н. 71
Лазарева Н.Н. 147
Лазарева Н.Н. 377
Лазарева О.Л. 332
Лактионов М.Ю. 69
Лапекин Н.И. 45
Ларин С.В. 263
Ларионов Д.И. 248
Ларионов И.С. 166
Ларионов И.С. 239
Ларионова Т.В. 111
Латыпов А.Д. 240
Латыпова А.Р. 45
Латыпова З.Г. 106
Лаушкина А.А. 114
Лебедев М.П. 246
Лебедева А.А. 21
Лебедева Е.А. 30
Лебедева Е.А. 241
Левин О.В. 211
Легкий Ф.В. 273
Легков С.А. 214
Лезов А.А. 169
Лезов А.А. 425
Лепилова О.В. 207
Лесничая В.А. 80
Лесничая В.А. 113
Лещенко В.Г. 128
Липин В.А. 300
Липчанский М.И. 242
Литвинова В.И. 45
Литвинова Л.С. 188
Литвинова Л.С. 288
Лихачев А.В. 294
Лихачев А.И. 293
Лобанов А.Н. 243
Лобанова Н.А. 243
Лобанова Н.А. 347
Ловская Д.Д. 283
Лоза С.А. 210
Локшин Б.В. 10
Лолаева А.В. 13
Лолаева А.В. 244
Ломова М.В. 22
Лосев А.В. 194
Лосев А.В. 245
Лукачевская И.Г. 246
Лукичева Н.С. 225
Лунев И.В. 170
Лупицкая Ю.А. 247
Луппов А.А. 262
Лыга Р.И. 275
Лыпенко Д.А. 188
Лысенко А.А. 225
Лысенко А.А. 254
Люлин С.В. 136
Люсова Л.Р. 11
Люсова Л.Р. 216
Люсова Л.Р. 328
Лютова Ж.Б. 39
Магомедов Гас.М. 138
Магомедов Гус.М. 137
Макаров М.С. 15
Максимкин А.В. 248
Максимович М.С. 88
Малахо А.П. 95
Малахо А.П. 342
Малахо А.П. 428
Малахов А.О. 134
Малахов А.О. 295
Малахов А.О. 344
Малахов А.О. 383
Малахов С.Н. 221
Малахов С.Н. 249
Малахова Ю.Н. 250
Малкин А.И. 30
Малкин А.И. 241
Малкин А.Я. 271
Малков Г.В. 233
Малков Г.В. 401
Малык Б.В. 251
Мальфанов И.Л. 238
Мамагулашвили В.Г. 249
Мамаев Н.Н. 111
Мамаев Н.Н. 133
Мамхегов Р.М. 41
Мамхегов Р.М. 252
Мамхегов Р.М. 284
Манахов А.М. 202
Манахов А.М. 253
Манохина Е.А. 449
Маргушев З.Ч. 197
Маринова Л.Г. 377
Марихин В.А. 68
Марихин В.А. 122
Марков Д.А. 293
Маркова М.А. 39
Маркова С.Ю. 206
Мартаков И.С. 273
Марценюк В.В. 254
Марясевская А.В. 255
Маслаков К.И. 10
Масталыгина Е.Е. 8
Масталыгина Е.Е. 256
Матвеев В.В. 163
Матвеев Д.Н. 343
Матвеев Е.В. 257
Матвеев З.А. 258
Матвеев З.А. 434
Матсон С.М. 15
Матыскин К.Е. 430
Махмутова Л.И. 259
Машталяр Д.В. 260
Машуков Н.И. 261
Мезенцев М.А. 262
Мельников А.П. 7
Мельников А.П. 32
Мельников А.П. 33
Мельников А.П. 354
Мельников С.С. 36
Мельникова Н.Б. 157
Мельникова Н.Б. 327
Мельникова С.Д. 263
Мельниченко В.Э. 264
Меметов Н.Р. 265
Меметова А.Е. 265
Меньшутина Н.В. 173
Мешков И.Б. 351
Мигулин Д.А. 57
Мигулин Д.А. 58
Мигулин Д.А. 351
Микушева Н.Г. 169
Микушева Н.Г. 266
Миленин С.А. 27
Миленин С.А. 29
Миленин С.А. 40
Миленин С.А. 57
Миленин С.А. 58
Миленин С.А. 198
Миленин С.А. 301
Миняйло Е.О. 172
Миняйло Е.О. 267
Миронов В.Г. 268
Миронов В.Г. 342
Мирошниченко Д.В. 269
Митрофанова Е.В. 270
Митрофанова Е.В. 302
Митюков А.В. 271
Михаилиди А.М. 272
Михайлов В.И. 273
Михайлов И.А. 394
Михайлова М.Е. 169
Михайлова Н.А. 129
Михайлова Н.А. 294
Михайловская А.П. 148
Михайловская А.П. 184
Михалицын Л.А. 214
Михальчук В.М. 275
Мкртчян Ю.М. 274
Могила Т.Н. 275
Молова З.В. 38
Молова З.В. 276
Молова З.В. 277
Молоканов Г.О. 348
Молчанов В.С. 463
Молчанов Д.В. 278
Молчанов С.П. 183
Монахова К.З. 452
Монахова Т.В. 325
Моргалюк В.П. 299
Морозкина С.Н. 103
Морозкина С.Н. 279
Морозкина С.Н. 369
Морозкина С.Н. 380
Морозкина С.Н. 416
Морозов А.О. 268
Морозова О.В. 255
Морозова С.М. 109

Морозова С.М. 280
Морозова С.М. 389
Морозова С.М. 60
Морыганов А.П. 146
Москалюк О.А. 96
Москалюк О.А. 103
Москалюк О.А. 153
Москалюк О.А. 154
Москалюк О.А. 209
Москалюк О.А. 278
Москалюк О.А. 281
Москалюк О.А. 338
Москалюк О.А. 339
Москалюк О.А. 369
Москалюк О.А. 373
Москалюк О.А. 421
Москалюк О.А. 437
Москалюк О.А. 459
Москалюк О.А. 468
Мостовая О.А. 291
Мостовая О.А. 307
Мохова Е.К. 282
Мочалова М.С. 283
Музафаров А.М. 27
Музафаров А.М. 29
Музафаров А.М. 40
Музафаров А.М. 51
Музафаров А.М. 57
Музафаров А.М. 58
Музафаров А.М. 172
Музафаров А.М. 198
Музафаров А.М. 267
Музафаров А.М. 301
Музафаров А.М. 345
Музафаров А.М. 355
Музафаров А.М. 384
Музафаров А.М. 402
Музафаров А.М. 429
Музафаров А.М. 435
Музафаров А.М. 438
Музафаров А.М. 449
Музафаров А.М. 464
Музафаров А.М. 351
Муравьева Д.В. 235
Мурзаканова М.М. 252
Мурзаканова М.М. 284
Мусаев Ю.И. 203
Мусаев Ю.И. 285
Мусаев Ю.И. 363
Мусаева Э.Б. 203
Мусаева Э.Б. 285
Мусаева Э.Б. 363
Мусов И.В. 234
Мусов И.В. 286
Мусов Х.В. 286
Мухаметшин С.В. 233
Мыктыбеков Б. 262
Мытарева Д.А. 287
Мягкова Л.А. 288
Мягкова Л.А. 289
Мягкова Л.А. 329
Нагиева М.В. 290
Надараиа К.В. 260
Назаров В.Г. 141
Назаров М.М. 197
Назарова А.А. 291
Назарычев В.М. 136
Накып А.М. 439
Наумкина В.Н. 292
Наумова Ю.А. 11
Наумова Ю.А. 328
Наумова Ю.А. 465
Нащекин А.В. 142
Нащекин А.В. 293
Нащекин А.В. 294
Нащекин А.В. 385
Нащекина Ю.А. 142
Нащекина Ю.А. 293
Нащекина Ю.А. 294
Нащекина Ю.А. 385
Нащекина Ю.А. 391
Нащечкина Ю.А. 60
Небесская А.П. 43
Невский Р.Е. 332
Невский Р.Е. 415
Некипелов С.В. 211
Немерюк А.М. 299
Немойкина А.Л. 441
Нестеренко Л.В. 243
Нестерова А.С. 133
Нестерова А.С. 134
Нестерова А.С. 135
Нестерова А.С. 288
Нестерова А.С. 295
Нестерова Н.А. 359
Неумолотов Н.К. 469
Нижникова Е.В. 84
Низова Н.В. 303
Никитина Е.А. 296
Никифоров Л.А. 71
Никифоров Р.Ю. 16
Никифорова Г.Г 435
Никифорова Г.Г. 172
Никишина А.Н. 258
Николаева К.В. 128
Николаева К.В. 297
Никуленкова О.В. 220
Никуленкова О.В. 221
Никуленкова О.В. 298
Новиков Ю.В. 411
Новикова Г.Я. 299
Новикова С.П. 303
Новикова С.П. 361
Новосёлов Н.П. 115
Новосёлов Н.П. 378
Одинцова С.Е. 300
Окишева М.К. 5
Оленич Е.А. 301
Олифиров Л.К 446
Олихова Ю.В. 215
Ольшевская В.А. 172
Омельянчик А.С. 151
Орган В.М. 270
Орган В.М. 302
Орлов А.В. 74
Орлова А.А. 303
Орлова А.А. 361
Осколкова О.Н. 331
Оспенников А.С. 304
Оспенников А.С. 305
Охлопкова А.А. 71
Охлопкова А.А. 86
Охлопкова А.А. 147
Охлопкова А.А. 377
Охлопкова Т.А. 71
Очередько И.А. 52
Павлов А.А. 70
Павлов А.А. 306
Павлов С.И. 293
Павловская М.В. 139
Павловская М.В. 219
Падня П.Л. 307
Пальчиков Д.С. 262
Пальшин В.А. 308
Пальшин В.А. 392
Пальшин Г.А. 377
Панков С.А. 115
Панков С.А. 378
Панов Н.М. 360
Панов Ю.Т. 405
Пантюхов П.В. 8
Паньков А.А. 309
Паньков А.А. 310
Папиров Р.В 131
Парий И. 311
Парчиева М.М. 62
Парчиева М.М. 312
Парчиева М.М. 313
Парчиева М.М. 314
Парчиева М.М. 432
Парчиева М.М. 472
Парчиева М.М. 473
Паршина Е.К. 315
Паршина Ю.П. 76
Пахомов П.М. 316
Пахомов П.М. 433
Пацаев Т.Д. 26
Пашева Е.Ю. 419
Перевалов А.В. 140
Перевязко И.Ю. 169
Перевязко И.Ю. 266
Перепелицина Е.О. 443
Пестов А.В. 130
Петренко А.А. 317
Петренко А.А. 318
Петренко Д.С. 318
Петров П.А. 319
Петрова О.В. 211
Петрова Ю.А. 300
Петрова Ю.Ю. 320
Петухов А.Н. 161
Петухов М.Г. 380
Пиденко П.С. 336
Пиденко С.А. 336
Пидотова Д.А. 321
Пидотова Д.А. 430
Пименова А.В. 254
Пирязев А.А. 322
Писарев П.В. 35
Писарев П.В. 352
Пискарев М.С. 167
Пискарев М.С. 395
Пичугин А.М. 323
Платонов М.М. 324
Платонов Р.А. 236
Платонов Р.А. 387
Плешкова А.И. 260
Плиско Т.В. 452
Плуталова А.В. 347
Поваляев П.В. 297
Подвальная Ю.В. 164
Подвальная Ю.В. 399
Подзорова М.В. 325
Подзорова М.В. 326
Подзорова М.В. 404
Подзорова М.В. 471
Подкопаева П.М. 327
Подсевальникова А.Н. 169
Полоник В.Д. 328
Полотнянщиков К.С. 289
Полотнянщиков К.С. 329
Полунин С.В. 31
Поляков И.В. 82
Полякова О.Ю. 330
Полякова О.Ю. 331
Пономарев И.И. 16
Пономарев И.Н. 15
Попов А.А. 8
Попов А.А. 85
Попов А.А. 256
Попов А.А. 394
Попова Е.В. 34
Попова Е.И. 332
Попова Е.И. 415
Попова Е.Н. 82
Попова Е.Н. 83
Попова Е.Н. 133
Попова Е.Н. 134
Попова Е.Н. 135
Попова Е.Н. 288
Попова Е.Н. 289
Попова Н.Р. 160

Попок В.Н. 333
Попок В.Н. 334
Порошин Н.А. 335
Потапов А.А. 95
Похоренко А.С. 371
Преображенский И.И. 116
Пресняков К.Ю. 336
Пристромова Ю.И. 337
Прокопов Н.И. 347
Просецкая Е.А. 114
Проскуркин И.С. 238
Протасевич Ю.С. 330
Прохорова И.Е. 181
Прудченко А.П. 330
Прядезников Б.Ю. 338
Прядезников Б.Ю. 339
Прядезникова А.А. 338
Прядезникова А.А. 339
Пугачёва Т.А. 233
Пугачёва Т.А. 270
Пугачёва Т.А. 302
Пугачёва Т.А. 340
Пугачёва Т.А. 401
Пупышева У.А. 125
Пурина А.Н. 25
Пурина А.Н. 341
Пучков А.А. 228
Пучкова Ю.А. 228
Пушница А.С. 93
Пылаев А.Е. 342
Пяткова М.А. 260
Рабчинский М.К. 385
Раева А.Ю. 343
Раева А.Ю. 344
Разина А.Б. 63
Разлатая Д.А. 24
Разливалова С.С. 349
Разоренов Д.Ю. 243
Ракша Е.В. 331
Растегаев Е.К. 229
Расулов Ч.К. 4
Расулов Ч.К. 101
Расулов Ч.К. 290
Расулов Ч.К. 456
Ратников А.К. 345
Ратников А.К. 345
Рашевский А.А. 346
Реут Е.А. 347
Ржевская Е.В. 348
Родаев В.В. 349
Родионова В.В. 151
Родченко С.В. 63
Родченко С.В. 379
Родыгин К.С. 123
Родыгин К.С. 350
Рожков Н.Н. 87
Розанова Е.Н. 78
Розанова Ю.В. 351
Роман К.В. 352
Романенко Г.А. 110
Романов Р.Р. 394
Романюк Н.А. 210
Россова А.А. 235
Рохманка Т.Н. 44
Рохманка Т.Н. 353
Рудакова А.В. 141
Рулев И.И. 7
Рулев И.И. 32
Рулев И.И. 33
Рулев И.И. 354
Русанова С.Н. 417
Русинов Г.Л. 130
Рыбкин Я.А. 253
Рыбян А.А. 21
Рыжков А.И. 57
Рыжков А.И. 224
Рыжков А.И. 355
Рытиков Г.О. 141
Рябов С.А. 356
Рябова Д.И. 356
Ряшенцев Д.С. 247
Сабирзянов А.Н. 229
Савельев М.А. 141
Савельева Н.Д. 357
Савенков А.А. 451
Савин А.М. 308
Савицкая Ю.А. 358
Савоськин М.В. 330
Савоськин М.В. 331
Сагдуллина Д.К. 13
Садовников А.В. 22
Садыкова В.С. 14
Саетова Н.С. 410
Сажина Ю.А. 359
Сажников В.А. 435
Сазонов О.О. 124
Сазонов О.О. 125
Сазонов О.О. 158
Сазонов О.О. 360
Салазкин С.Н. 31
Саламатова Т.О. 69
Саламов А.Х. 73
Саломатина Е.В. 195
Салохединова Р.Р. 303
Салохединова Р.Р. 361
Сальников В.Д. 151
Саматов И.Б. 3
Саматов И.Б. 413
Самойлова Е.А. 189
Самойлова Е.А. 317
Самсонова К.А. 362
Санакоева М.О. 203
Санакоева М.О. 363
Сапаев Х.Х. 90
Сапаев Х.Х. 364
Сапаев Х.Х. 365
Сапрыкина Н.Н. 272
Сахапова Т.С. 366
Сашина Е.С. 367
Светличный В.М 329
Светличный В.М. 288
Светличный В.М. 289
Светлолобов А.Ю. 300
Седуш Н.Г. 23
Седуш Н.Г. 220
Седуш Н.Г. 228
Седуш Н.Г. 368
Селезнева Л.Д. 471
Селякова Д.Ю. 369
Семенов А.А. 370
Семенов А.В. 371
Семенов Л.И. 372
Семенова И.В. 373
Семенуха О.В. 374
Семенычева Л.Л. 64
Семкина А.С. 156
Сенатулин Б.Р. 167
Сеньчукова А.С. 425
Сербин А.В. 20
Сербин А.В. 375
Сергеев А.А. 361
Сергеев В.Г. 440
Сердакова В.В. 145
Сердобинцев М.С. 391
Серенко О.А. 27
Серхачева Н.С. 347
Серый П.В. 104
Сивак А.С. 180
Сивак Т.П. 180
Сивков В.Н. 211
Сивков Д.В. 211
Сивова О.А. 376
Сивцов Е.В. 117
Сивцов Е.В. 222
Сидельцев М.Е. 226
Сидоренко Н.В. 274
Сидорова Д.Н. 377
Симонова М.А. 83
Синебрюхов С.Л. 260
Сироткина М.Ю. 293
Сироткина М.Ю. 294
Ситников П.А. 119
Ситников П.А. 273
Скаков М.К. 52
Скаков М.К. 414
Скворцов И.Ю. 232
Скорик Ю.А. 67
Скорик Ю.А. 143
Скороходова А.Н. 404
Скрылева Е.А. 167
Слободова Д.А. 115
Слободова Д.А. 378
Слонов А.А. 286
Слонов А.Л. 348
Слукин П.В. 116
Смагин М.Г. 179
Смирнов В.Ф. 462
Смирнова А.В. 379
Смирнова К.А. 316
Смирнова Л.А. 64
Смирнова Л.А. 161
Смирнова Л.А. 195
Смирнова Н.В. 135
Смирнова Н.В. 149
Смирнова Н.В. 185
Смирнова О.Н. 161
Снетков П.П. 279
Снетков П.П. 380
Снетков П.П. 416
Содикова М.Р. 381
Содикова М.Р. 382
Соковишин А.В. 332
Соковишин А.В. 415
Соколов М.А. 59
Соколов С.Е. 383
Соколова В.В. 127
Соколова Л.В. 37
Соколова Л.В. 245
Соколовский Н.В. 279
Соколовский Н.В. 416
Солдатова А.Е. 452
Солодилов В.И. 60
Солодилов В.И. 371
Солодов А.Н. 100
Солодухин Д.А. 384
Соломаха О.А. 385
Соломаха О.А. 391
Солунина А.А. 425
Сорокин А.В. 386
Сорокин Ф.Д. 372
Сосунов А.М. 387
Софронова Е.Д. 300
Сошников А.В. 96
Спиридонов А.М. 71
Спиридонов А.М. 147
Спиридонов А.М. 377
Спиридонова Е.В. 388
Становая А.И. 307
Статник Е.С. 177
Стаценко Т.Г 389
Степанов М.Г. 390
Степанова М.А. 385
Степанова М.А. 391
Степашкин А.А. 177
Степашкин А.А. 446
Стойков И.И. 259
Стойков И.И. 291
Стойков И.И. 307
Сторожева М.В. 15
Стоянов О.В. 417
Страхов В.Л. 182
Стрекаловская У.Н. 279

Стрекаловская У.Н. 416
Стрелова М.С. 308
Стрелова М.С. 392
Стручкова Т.С. 86
Ступакова Д.А. 264
Ступников А.А. 250
Субханкулов Р.М. 393
Суворов С.С. 50
Сурменев Р.А. 75
Сурменев Р.А. 311
Сурменева М.А. 75
Суханова А.А. 77
Сухарев Н.Р. 394
Сухарева К.В. 394
Сухов П.В. 331
Сухова Е.А. 27
Сырцова Д.А. 16
Сырцова Д.А. 167
Сырцова Д.А. 395
Сычев А.В. 396
Тагандурдыева Н.А. 142
Тагильцев С.В. 397
Таксимбаева Д.А. 319
Тальвинский С.О. 225
Таранкова К.А. 398
Тарасов А.Е. 164
Тарасов А.Е. 399
Тарасова П.Н. 71
Таратина В.А. 400
Тараченкова М.Н. 300
Тарусина К.А. 302
Тарусина К.А. 401
Ташкинова В.А. 257
Темников М.Н. 51
Темников М.Н. 267
Темников М.Н. 345
Темников М.Н. 345
Темников М.Н. 402
Темников М.Н. 429
Темникова Е.В. 106
Тенчурин Т.Х. 59
Тенчурин Т.Х. 249
Теньковцев А.В. 63
Теньковцев А.В. 192
Теньковцев А.В. 403
Тепляков В.В. 167
Тепляков В.В. 205
Теплякова М.М. 13
Теплякова М.М. 159
Теплякова М.М. 226
Тептина А.И. 406
Терлеева В.Ю. 162
Тертышная Ю.В. 162
Тертышная Ю.В. 325
Тертышная Ю.В. 326
Тертышная Ю.В. 404
Тесленко А.Ю. 201
Тетерина А.Ю. 426
Тимаков Е.А. 405
Тимашев П.С. 258
Тимашев П.С. 420
Тимашев П.С. 434
Тимошина Ю.А. 406
Титова А.В. 237
Титова А.Р. 129
Тихомиров А.Ф. 107
Тихомиров А.Ф. 407
Тихомирова В.Е. 34
Ткачева Н.Н. 408
Ткаченко В.Д. 409
Тлупов А.Ф. 286
Тлупов А.Ф. 348
Токарев Д.В. 189
Токарев Д.В. 199
Толочко О.В. 194
Толстобров И.В. 410
Томс Р.В. 18
Томс Р.В. 42
Томс Р.В. 89
Томс Р.В. 179
Томс Р.В. 193
Томс Р.В. 287
Томс Р.В. 400
Тоньшина А.В. 451
Торлопов М.А. 273
Торохов В.Г. 446
Точиев Дж.С. 364
Точиев Дж.С. 365
Третьяков И.В. 60
Троев И.П. 377
Тропин Т.В. 10
Трофимов С.В. 411
Трофимова Е.Н. 412
Трошкин С.Н. 104
Трухинов Д.К. 30
Трухинов Д.К. 241
Туисов А.Г. 147
Тургумбаева Р.Х. 3
Тургумбаева Р.Х. 413
Туякбаев Б.Т. 52
Туякбаев Б.Т. 414
Тюлькина Е.Н. 77
Тютюнов А.А. 280
Уварова А.А. 283
Уголкова М.А. 415
Успенская М.В. 117
Успенская М.В. 279
Успенская М.В. 380
Успенская М.В. 416
Устякина Д.Р. 417
Уфлянд И.Е. 292
Уфлянд И.Е. 442
Ушакова С.А. 240
Фадеева И.В. 116
Фазлеева Г.М. 99
Фазылова Д.И. 418
Файзуллин Д.А. 386
Фам Ван Тхуан 419
Фарион И.А. 420
Федоров Г.Г. 421
Федорова Е.Э. 422
Федосеев В.Б. 423
Федосеев В.Б. 424
Федосеева Е.Н. 423
Федосеева Е.Н. 424
Фетин П.А. 169
Фетин П.А. 266
Фетин П.А. 425
Фетина В.И. 425
Фетисова А.А. 75
Фетисова В.Э. 426
Филатов С.Н. 131
Филиппов А.П. 63
Филиппов А.П. 83
Филиппов А.П. 192
Филиппов А.П. 379
Филиппова О.В. 248
Филиппова О.Е. 9
Филиппова О.Е. 10
Филиппова О.Е. 304
Филиппова О.Е. 305
Филиппова О.Е. 463
Филиппова С.С. 427
Филоненко Е.М. 247
Финк М.А. 129
Финько А.В. 12
Фирсова А.В. 328
Фомин С.В. 217
Фомина Ю.С. 156
Фоминых О.Д. 454
Фомичева И.Н. 428
Франк И.В. 429
Фролова Д.А. 321
Фролова Д.А. 430
Фукина Д.Г. 462
Фурасова А.Д. 13
Футорянская А.М. 14
Футорянская А.М. 431
Ха-широва С.Ю. 41
Хавпачев М.А. 251
Хайбуллина Е.Е. 465
Хайдаров Б.Б. 256
Хаматгалимов А.Р. 99
Хамиев М.Дж. 456
Ханин Д.А. 435
Ханнанов А.А. 81
Хараев А.М. 62
Хараев А.М. 186
Хараев А.М. 312
Хараев А.М. 313
Хараев А.М. 314
Хараев А.М. 432
Хараев А.М. 472
Хараев А.М. 473
Хараева З.Ф. 234
Харламова К.И. 98
Хасяк Я.К. 402
Хаширов А.А. 234
Хаширов А.А. 286
Хаширова С.Ю. 53
Хаширова С.Ю. 54
Хаширова С.Ю. 55
Хаширова С.Ю. 56
Хаширова С.Ю. 234
Хаширова С.Ю. 252
Хаширова С.Ю. 284
Хаширова С.Ю. 286
Хаширова С.Ю. 342
Хаширова С.Ю. 343
Хаширова С.Ю. 348
Хаширова С.Ю. 448
Хаширова С.Ю. 467
Хижняк С.Д. 316
Хижняк С.Д. 433
Хисматуллин З.М. 124
Холодков Д.Н. 460
Холхоев Б.Ч. 79
Холхоев Б.Ч. 258
Холхоев Б.Ч. 434
Холявка М.Г. 386
Хоманец Е.В. 117
Храмцова Е.А. 26
Хрусталев А.Н. 245
Хчоян А.Г. 435
Цветков Н.В. 169
Цветков Н.В. 266
Цегельская А.Ю. 444
Цегельская А.Ю. 452
Целищев Ю.Г. 436
Цобкалло Е.С. 107
Цобкалло Е.С. 129
Цобкалло Е.С. 209
Цобкалло Е.С. 281
Цобкалло Е.С. 407
Цобкалло Е.С. 421
Цобкалло Е.С. 437
Цобкалло Е.С. 459
Цуканова А.Ю. 141
Цыганков П.Ю. 5
Цыганков П.Ю. 173
Цыганков Ю.М. 361
Чамкина Е.С. 27
Чамкина Е.С. 198
Чарчян Э.Р. 372
Чаудхари С. 409
Чвалун С.Н. 59
Чвалун С.Н. 110
Чвалун С.Н. 156
Чвалун С.Н. 221
Чвалун С.Н. 227
Чвалун С.Н. 228
Чвалун С.Н. 249

Чепурнова С.Ю. 438
Черанев А.Н. 335
Чердынцев В.В. 446
Черезова Е.Н. 439
Черенков И.А. 440
Черкаев Г.В. 29
Черкаев Г.В. 57
Черкаев Г.В. 355
Черникова Е.В. 347
Чернова У.В. 114
Чернова У.В. 441
Черноморова М.А. 442
Черноножкина В.О. 237
Черняев Д.А. 443
Чесноков С.А. 462
Чечеткин В.А. 30
Чечеткин В.А. 241
Чистяков Е.М. 21
Чистякова Д.А. 444
Чичаров А.А. 445
Чмутин И.А. 319
Чуканов Н.В. 80
Чуков Д.И 446
Чулкова Т.Г. 188
Чулкова Т.Г. 469
Чумаков А.А. 411
Чуприкова А.А. 447
Шабаев А.С 448
Шайымова Ю.Р. 100
Шакирова А.Р. 449
Шалыгин М.Г. 205
Шалыгин М.Г. 206
Шалыгин М.Г. 269
Шалыгина Т.А. 450
Шалыгина Т.А. 451
Шамина А.О. 150
Шамсутдинова Р.Н. 224
Шамсутдинова Р.Н. 452
Шанвар С. 453
Шаов А.Х. 61
Шаов А.Х. 74
Шапошникова В.В. 31
Шарипова А.В. 99
Шарипова А.В. 454
Шарифова М.Т. 455
Шарова И.А. 324
Шахмин А.Л. 272
Шахмурадов С.Т. 456
Шахмурзова К.Т. 41
Шахмурзова К.Т. 234
Шахмурзова К.Т. 252
Шахмурзова К.Т. 342
Шацких С.Н. 415
Шворобей Ю.В. 43
Шевченко Н.Н. 191
Шейко С.С. 296
Шелгаев В.Н. 47
Шелгаев В.Н. 48
Шелгаев В.Н. 457
Шелгаев В.Н. 458
Шелехов Е.В. 163
Шепелев А.Д. 249
Шибаев А.В. 9
Шибаев А.В. 10
Шибаев А.В. 304
Шибаев А.В. 305
Шибаев И.Э. 307
Шибанова А.В. 459
Шимкин А.А. 324
Ширманова М.В. 76
Широких С.А. 183
Широких С.А. 460
Широкова Е.С. 217
Широкова Е.С. 410
Широкова Л.Н. 461
Шифрина Е.Б. 198
Шифрина З.Б. 27
Шишкин А.Ю. 462
Шишлов О.Ф. 201
Шишов М.А. 135
Шишханова К.Б. 463
Шкинев П.Д. 464
Шкинёв П.Д. 384
Шкинёв П.Д. 438
Шкуренко А.А. 220
Шляпцева М.Д. 11
Шляпцева М.Д. 465
Шмакова Н.С. 319
Шмелев А.Г. 99
Шогенова Д.Х. 261
Шоипова Ф.Х. 466
Шокумова М.У. 53
Шокумова М.У. 54
Шокумова М.У. 55
Шокумова М.У. 467
Шорова Д.Х. 234
Шульгин А.В. 468
Шурпик Д.Н. 259
Шустрова О.В. 303
Шухардин Д.М. 113
Шушунова Н.А. 22
Щеголихина О.И. 51
Щеголихина О.И. 449
Щелкунова А.Ю. 181
Щербакова Г.И. 371
Щербин Д.Г. 307
Эльчепарова С.А. 299
Юдин В.Е. 82
Юдин В.Е. 135
Юдин В.Е. 142
Юдин В.Е. 185
Юдин В.Е. 281
Юдин В.Е. 288
Юдин В.Е. 289
Юдин В.Е. 295
Юдин В.Е. 329
Юдин В.Е. 437
Юдин В.Е. 459
Юдин В.Ю. 83
Юкина Г.Ю. 142
Юркин А.А. 176
Юрков Г.Ю. 371
Юркштович Т.Л. 337
Юшкин А.А. 24
Юшкин А.А. 43
Юшкин А.А. 183
Ягудаева Е.Ю. 250
Якиманский А.А. 188
Якиманский А.А. 469
Якиманский А.В. 188
Якиманский А.В. 469
Якимова Л.С. 291
Яковлев С.А. 470
Яковлев Ю.Ю. 202
Якубова Л.Ю. 471
Ялхороева М.А. 62
Ялхороева М.А. 312
Ялхороева М.А. 313
Ялхороева М.А. 314
Ялхороева М.А. 432
Ялхороева М.А. 472
Ялхороева М.А. 473
Яминский И.В. 34
Янович Е.А. 299
Янцен Н.В. 178
Янцен Н.В. 474
Ярошенко Ф.А. 247
Ястремский Е.В. 228
Яценко Е.А. 409
Аббасов В.М. 4
Sadeghi M. 121

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

Новые полимерные композиционные материалы
Микитаевские чтения

Материалы
XIX Международной научно-практической конференции

Ответственный редактор ***Г.О. Молоканов***

ISBN 978-5-907725-13-3

9 785907 725133 >

В печать 01.07.2023 г. Формат 60×94/8
Печать цифровая. Бумага офсетная.
63.0 печатных листов.
Тираж 250 экз. Заказ № 079

Отпечатано в типографии «Принт Центр»
360000, КБР, г. Нальчик, ул. Братьев Кушховых, 79 «а»
www.print07.ru

ОГРН 304072123700064
Рег. номер 409072634500010 от 11.12.2009 г.